



**HAL**  
open science

**Sur un nouveau procédé de frittage de céramiques à  
basse température : le frittage hydrothermal.  
Développement et approche mécanistique**

Arnaud Ndayishimiye

► **To cite this version:**

Arnaud Ndayishimiye. Sur un nouveau procédé de frittage de céramiques à basse température : le frittage hydrothermal. Développement et approche mécanistique. Matériaux. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0889 . tel-01910467

**HAL Id: tel-01910467**

**<https://theses.hal.science/tel-01910467v1>**

Submitted on 1 Nov 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.

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

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

Par **Arnaud NDAYISHIMIYE**

---

**Sur un nouveau procédé de frittage de céramiques  
à basse température : le frittage hydrothermal.  
Développement et approche mécanistique**

---

Sous la direction de : Mme Graziella GOGLIO

Soutenance prévue le 19 décembre 2017

Devant le jury composé de :

M. Claude ESTOURNES, Directeur de Recherche, CIRIMAT Toulouse, Rapporteur  
M. Sylvain MARINEL, Professeur des Universités, ENSICAEN, CRISMAT, Rapporteur  
M. Alain LARGETEAU, Ingénieur de Recherche, ICMCB, Co-encadrant de thèse, Examinateur  
M. Mario MAGLIONE, Directeur de Recherche, ICMCB, Président  
Mme Cécile PAGNOUX, Professeur des Universités, Université de Limoges, SPCTS, Examinatrice  
Mme Graziella GOGLIO, Professeur des Universités, Université de Bordeaux, ICMCB, Directrice de thèse  
Mme Catherine ELISSALDE, Directrice de Recherche, ICMCB, Invitée  
M. Stéphane MORNET, Chargé de Recherche, ICMCB, Invité



*A ma chère maman décédée le 13 août 2017  
Maman, ton enthousiasme et tes encouragements quotidiens  
ont été la force motrice de cette thèse. Merci pour tout.  
A mon cher papa, à mes chers sœurs et frères*



# Remerciements

Cette thèse a été réalisée à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux dans le groupe 5, chimie des nanomatériaux. A cet égard, je remercie Monsieur Mario Maglione pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire et pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je tiens à remercier tout d'abord ma directrice de thèse, Madame Graziella Goglio, pour son encadrement, ses conseils et sa présence tout au long de cette thèse. Merci de m'avoir transmis ce que j'étais venu apprendre auprès de toi : la rigueur scientifique et de bonnes qualités rédactionnelles. C'était un grand plaisir de travailler avec toi ! Je remercie également mon co-encadrant de thèse, Monsieur Alain Largeteau pour sa disponibilité.

J'adresse également mes plus sincères remerciements à Messieurs Sylvain Marinel et Claude Estournès pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse et pour les discussions intéressantes et constructives. Je remercie très sincèrement Mesdames Cécile Pagnoux et Catherine Elissalde et Monsieur Stéphane Mornet pour leur participation à mon jury de thèse. Il y a six ans de cela, Cécile a accompagné mes premiers pas d'ingénieur céramiste ! Cathy a largement contribué au succès de la thèse et Stéphane est, pour moi, un modèle de rigueur scientifique.

J'aimerais aussi remercier les différentes personnes avec qui j'ai eu l'opportunité de collaborer et/ou discuter dans le cadre de ce travail en France: (ICMCB) Cyril Aymonier, Dominique Bernard, Sylvie Bordère, U-Chan Chung, Philippe Dagault, Dominique Denux, Mathieu Duttine, Catherine Elissalde, Laetitia Etienne, Sonia Gomez, Mohamed Gouné, Jean Marc Heintz, Eric Lebraud, Jérôme Majimel, Stéphane Mornet, Viraphong Oudomsack, Stanislav Pechev, Gilles Philippot, Angéline Poulon, Mythili Prakasam, François Weill; (PLACAMAT) Marion Gayot, Philippe Legros, Pascale Garreta, Sophie Agard, Michel Martineau, Michel Lahaye; (Institut des Sciences Moléculaires) Odile Babot, Marc Birot, Marie Anne Dourges; (SIMAP Grenoble) Marc Verdier; en République Tchèque: Jiri Hitmanjek, Ondrej Kaman, Jakub Koktan et aux USA: Bruce Dunn, Clive Randall, Rick Riman et John Wight. Leur aide et leurs conseils ont été constructifs et d'une très grande importance pour mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier tout le personnel de l'ICMCB, plus particulièrement Carole pour son aide à toutes épreuves, Stéphane, Sandrine, Cyril et Fred.

J'exprime toute ma gratitude aux membres du groupe 5, actuels et passés car ils ont tous, d'une manière ou d'une autre, contribué à l'avancement de mes travaux, dans la bonne humeur. Grand merci aux permanents de groupe : Etienne (le chef de groupe), MHD, Glenna, Jérôme, Lydia (L'esprit du groupe 5), Mona et aux non permanents : Alexandra, Magali, Véronique, Sanaa, Benoît, Hervé, Antoine, Elham, Weiya, Bai, Clément, Alexandre, Samuel, Maria, Cyril, Laurent, Stéphanie, Ming, Sergio, Noelia...

Je n'oublie pas mes stagiaires (officiels et officieux) qui ont toujours travaillé avec beaucoup de dynamisme et d'enthousiasme : Vincent, Tim, Cyril, Etienne, Margaux, Bastien, Adam, Adélaïde, Elodie. Keep up the good work!

Je remercie les doctorants et post-docs d'autres groupes avec qui j'ai partagé trois superbes années à Bordeaux. Une attention particulière à Thomas, Vola, Clio, Lorenzo, Professeur Quentin, Dr Clément.

Je tiens à remercier les collègues que j'ai eus dans le cadre de missions complémentaires à Getrag Ford Transmissions et au sein du service audiovisuel de l'Université de Bordeaux. Merci aussi à mes collègues délégués du President's Council for Student Advisors de l'ACerS de m'avoir donné l'opportunité d'être impliqué dans les activités d'une organisation professionnelle internationale.

Merci à ma famille qui m'a grandement soutenu tout au long de mes études, Gracias mi amor por todo!

Je réitère mes remerciements à Graziella, Cathy et Carole.

Je tiens encore à rendre un hommage appuyé à mes parents, plus particulièrement à ma mère qui était ma supportrice n°1.

# SOMMAIRE

CHAPITRE I. GÉNÉRALITÉS SUR LA SCIENCE DU FRITTAGE.....	17
I.1 Définitions du frittage .....	19
I.2 Historique.....	19
I.2.1 Du paléolithique récent au XVIII <sup>ème</sup> siècle .....	19
I.2.2 Entre le XVIII <sup>ème</sup> et le XIX <sup>ème</sup> siècle.....	20
I.2.3 Entre XIX <sup>ème</sup> et le XX <sup>ème</sup> siècle.....	20
I.2.4 Entre le début du XX <sup>ème</sup> siècle et 1939 .....	20
I.2.5 Entre 1939 à aujourd’hui .....	22
I.3 Aspects généraux.....	23
I.3.1 Caractéristiques des poudres et conditions optimales de frittage .....	23
I.3.1.1 Caractéristiques des poudres .....	23
I.3.1.2 Relations entre caractéristiques des poudres et paramètres de frittage.....	24
I.3.2 Force motrice du frittage.....	28
I.3.2.1 Approche thermodynamique : Réduction de l’énergie superficielle .....	28
I.3.2.2 Approche cinétique : Effet des leviers de réduction de l’énergie de surface..	29
I.4 Principaux types de frittage.....	31
I.4.1 Le frittage libre.....	32
I.4.1.1 Frittage en phase solide .....	32
I.4.1.1.1 Stade initial.....	33
I.4.1.1.2 Stade intermédiaire.....	35
I.4.1.1.3 Stade final .....	35
I.4.1.2 Frittage en phase liquide .....	36
I.4.1.2.1 Stade initial: réarrangement .....	37
I.4.1.2.2 Stade intermédiaire: dissolution-précipitation .....	38
I.4.1.2.3 Stade final : frittage du squelette solide .....	39
I.4.1.3 Frittage par flux visqueux .....	40
I.4.1.3.1 Modèle de Frenkel.....	40
I.4.1.3.2 Modèle de Scherer.....	40
I.4.1.3.3 Modèle de Mackenzie-Shuttleworth.....	41
I.4.1.4 Conclusion.....	42
I.4.2 Frittage sous contraintes.....	42
I.4.2.1 Frittage sous contrainte en phase solide.....	42
I.4.2.1.1 Stade initial .....	43
I.4.2.1.2 Stade intermédiaire.....	44



I.4.2.1.3	Stade final .....	44
I.4.2.2	Effet de l'application d'une contrainte lors du frittage en phase liquide.....	45
I.4.2.3	Conclusion .....	45
I.5	Techniques les plus utilisées : application au frittage de la silice .....	46
I.5.1	Frittage libre .....	46
I.5.1.1	Frittage conventionnel .....	46
I.5.1.2	Frittage microonde.....	46
I.5.2	Frittage sous contraintes.....	47
I.5.2.1	Hot Pressing (HP) .....	47
I.5.2.2	Hot Isostatic Pressing (HIP) .....	48
I.5.2.3	Le spark plasma sintering (SPS).....	49
I.5.2.3.1	Dispositif de frittage <sup>128</sup> .....	49
I.5.2.3.2	Frittage de la silice.....	50
I.5.2.3.3	Frittage de composites nanostructurés à matrice siliceuse .....	51
I.5.2.4	Conclusion .....	52
I.6	Vers des techniques de frittage à basse temperature .....	53
I.6.1	Le "reactive Hydrothermal Liquid Phase Densification" (rHLPD) .....	53
I.6.1.1	Définition .....	53
I.6.1.2	Processus de densification.....	53
I.6.1.3	Conclusion .....	54
I.6.2	Le "cold sintering process" (CSP).....	55
I.6.2.1	Définition .....	55
I.6.2.2	Dispositif de frittage .....	55
I.6.2.3	Mécanismes de frittage et thermodynamique par CSP <sup>61, 65-67</sup> .....	57
I.6.2.3.1	Réarrangement.....	57
I.6.2.3.2	Dissolution-précipitation et grossissement des grains.....	58
I.6.2.4	Présentation de quelques travaux.....	61
I.6.2.5	Conclusion .....	62
I.6.3	Le Frittage Hydro/solvothermal .....	63
I.6.3.1	Principe .....	63
I.6.3.2	Dispositif de frittage .....	63
I.6.3.3	Mécanismes de frittage.....	64
I.6.3.4	Présentation de quelques études.....	65
I.6.3.5	Conclusion .....	69
I.7	Conclusion.....	70

CHAPITRE II. RÔLE DE L'EAU SUR LA DENSIFICATION DE NANOPARTICULES DE SILICE PAR FRITTAGE HYDROTHERMAL.....	79
II. 1. Elaboration des nanoparticules de silice.....	82
II.1.1 Choix de la méthode de synthèse .....	82
II.1.2 Synthèse de nanoparticules de silice par la méthode L-arginine .....	85
II.1.2.1 Protocole de synthèse .....	85
II.1.2.2 Protocole de calcination de la poudre .....	86
II.1.3 Caractérisation des nanoparticules de silice brutes et calcinées.....	86
II.2 Frittage hydrothermal de nanoparticules de silice .....	92
II.2.1 Dispositif de frittage hydro/solvothermal.....	92
II.2.1.1 Description du dispositif .....	92
II.2.1.2 Optimisation du dispositif.....	94
II.2.1.2.1 Joints d'étanchéité.....	94
a) Joints en alliage aluminium-cuivre (AU4G).....	95
b) Joints en polybenzimidazole (PBI).....	95
c) Composite PTFE-25% de fibre de verre.....	96
II.2.1.2.2 Barrière poreuse.....	98
a) Le talc.....	98
b) Fritté de nickel.....	99
c) Pastilles de verre poreux .....	99
d) La pyrophyllite.....	100
e) La papyex ®.....	101
II.2.1.3 Protocole de frittage retenu pour cette étude.....	101
II.2.2 Influence de l'eau naturellement présente (physisorbée et chimisorbée) et de l'eau ajoutée sur la densification.....	102
II.2.3 Conclusion.....	112
II.3 Conclusion.....	113
CHAPITRE III. INFLUENCE DES PARAMÈTRES EXPERIMENTAUX SUR LE FRITTAGE HYDROTHERMAL DE LA SILICE STÖBER .....	119
III.1 Synthèse et caractérisation de la poudre de départ .....	122
III.2 Préparation et optimisation des matériaux crus .....	124
III.2.1 Compression en matrice (Pastillage) .....	125
III.2.2 Compression isostatique à froid (ou « Cold Isostatic Pressing » – CIP) .....	125
III.2.3 Optimisation des paramètres de fabrication des matériaux crus.....	126
III.3 Influence des paramètres expérimentaux sur la densification de la silice par frittage hydrothermal.....	130
III.3.1 Nouveau dispositif de frittage hydrothermal.....	130

III.3.2	Influence de la température .....	132
III.3.3	Influence de la rampe de montée en température.....	141
III.3.4	Influence de la pression.....	143
III.3.5	Influence du temps .....	146
III.3.6	Influence du co-solvant (éthanol) .....	150
III.3.7	Influence du minéralisateur .....	156
III.4	Conclusion.....	163
CHAPITRE IV. VERS L'ÉLABORATION D'UN COMPOSITE NANOSTRUCTURÉ		
La <sub>0,67</sub> Sr <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> DE TYPE 0-3.....		
IV.1	Intérêt des nanocomposites de type 0-3 La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	169
IV.2	Synthèse des poudres de La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> .....	172
IV.2.1	Rappels sur les manganites de lanthane et de strontium (La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> ).....	172
IV.2.2	Quelques méthodes de synthèse des particules de La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> .....	176
IV.2.2.1	Synthèse de La <sub>0,67</sub> Sr <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub> par la méthode des sels fondus .....	178
IV.3	Elaboration des nanoparticules de La <sub>0,67</sub> Sr <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub> @SiO <sub>2</sub> .....	182
IV.3.1	Protocole d'encapsulation mis en œuvre dans les thèses précédentes .....	182
IV.3.1.1	Activation de la surface et peptisation des nanoparticules.....	182
IV.3.1.2	Encapsulation par une couche de silice .....	184
IV.3.2	Adaptation du protocole d'encapsulation aux nanoparticules de La <sub>0,67</sub> Sr <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub> obtenues par la méthode des sels fondus.....	184
IV.4	Elaboration et caractérisation d'un composite La <sub>0,67</sub> Sr <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> par frittage hydrothermal.....	187
IV.5	Conclusion.....	197
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....		
201		
ANNEXES		





## *Introduction générale*

De tous temps de nouveaux matériaux ont accompagné les progrès scientifiques et techniques. Actuellement, les recherches répondent au besoin de conférer aux matériaux de nouvelles propriétés, à la volonté d'améliorer le ratio performance/coût, au souhait de limiter l'impact environnemental sur l'ensemble de leur cycle de vie. Plus particulièrement les céramiques et assemblages hautes performances sont des matériaux incontournables dans des domaines très variés. Citons à titre d'exemples l'automobile, les applications électroniques, l'énergie et environnement, l'ingénierie mécanique, la technologie médicale. Ces matériaux, de par leurs propriétés mécaniques, électriques, thermiques, biochimiques exceptionnelles, sont capables de satisfaire aux exigences spécifiques d'applications spéciales, notamment lorsqu'un haut niveau de fonctionnalité et de fiabilité est requis. Ces matériaux de type céramiques sont des oxydes, des sulfates, des carbonates, des phosphates, des silicates, des non-oxydes et peuvent être cristallisés ou amorphes. Le développement de nouvelles céramiques à hautes performances requiert la maîtrise des procédés de mise en forme, mais aussi de frittage.

Actuellement, la plupart des matériaux céramiques sont élaborés à partir de poudres et frittés à des températures supérieures à 1000°C avec l'objectif d'atteindre au moins 95% de leurs densités théoriques. La réduction de l'énergie libre de surface, force motrice du frittage, peut être favorisée par l'application d'une pression ou par l'optimisation des processus de diffusion en utilisant des voies de chauffage ultra rapides. Ainsi, une recherche très active à l'échelle internationale a contribué au développement de techniques de frittage innovantes qui ont permis d'améliorer les performances du frittage conventionnel. Citons à titre d'exemples le frittage en deux étapes, le frittage flash, le frittage sous haute pression, le frittage microondes ou encore le frittage par courant pulsé (SPS). La pression, en favorisant le réarrangement particulaire, la déformation plastique et le rétrécissement des pores, joue un rôle bénéfique sur le frittage alors que les hautes températures mises en œuvre dans ces procédés confrontent à plusieurs verrous technologiques :

- afin d'assurer un transfert des procédés de frittage à l'échelle industrielle, ceux-ci doivent être peu coûteux et économes en énergie,
- les hautes températures nécessaires pour la densification ne sont pas adaptées au frittage de matériaux métastables ou à basse température de décomposition,
- le co-frittage de multimatériaux est entravé par les différences de stabilité thermique, de vitesses et températures de début de frittage, les compatibilités chimiques et/ou physiques entre les constituants élémentaires. A titre d'exemple, la formation d'interphases induite par les hautes températures est une problématique à résoudre.

L'utilisation de poudres nanométriques (avec des tailles de particules comprises entre 10 et 100 nm) comme matériau de départ s'est révélée être une solution efficace pour abaisser les températures de frittage car le ratio surface/volume élevé des nanoparticules facilite les processus de diffusion, notamment à haute température. Par exemple, le frittage de BaTiO<sub>3</sub> nécessite des températures de l'ordre de 1300-1400°C en partant de poudres micrométriques, cette température pouvant être abaissée à 800°C en combinant l'utilisation de poudres

nanométriques et de voies de frittage innovantes.<sup>1</sup> L'utilisation de nanoparticules d'oxydes avec une morphologie équiaxiale et une distribution en taille étroite permettent également d'optimiser la densité relative des nanocéramiques tout en conservant des tailles de grains nanométriques grâce à l'homogénéité et au faible rapport taille de pores/taille de particules des matériaux crus. En effet, les pores dans ces matériaux crus homogènes ont des pores nanométriques d'une grande mobilité qui peuvent contribuer à amélioration des cinétiques de densification.<sup>2</sup> Il va de soi que les nanocéramiques représentent de surcroît un axe de recherche majeur vers le design de matériaux à performances accrues dans la mesure où la nanostructuration influence les propriétés.

Cependant, les températures de frittage de ces nanopoudres, bien que considérablement abaissées, demeurent élevées et entraînent une compétition entre la densification et les processus de croissance granulaire qui conduit souvent à des microstructures hétérogènes, au détriment de la propriété recherchée.

On comprend donc aisément l'enjeu de développer des nouvelles approches de frittage basées sur le couple pression-basse température. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à un procédé de densification géoinspiré, le frittage hydro- ou solvothormal. Les mécanismes physico-chimiques sont du type dissolution-précipitation *via* un processus de fluage par dissolution sous contrainte, la force motrice principale résidant dans les gradients de contrainte intragrain. Sous l'effet d'une pression uniaxiale appliquée à une poudre en conditions hydrothermales, le fluage par dissolution sous contrainte implique, après dissolution dans la zone de contact interparticulaire où la concentration en espèces dissoutes est élevée, le transport de matière *via* la phase liquide avoisinante jusqu'aux surfaces libres moins contraintes (où la concentration en espèces dissoutes est plus faible) où se produit la précipitation. Compte tenu des basses températures mises en œuvre (en général en deçà de 300°C), les processus de diffusion en phase solide ne peuvent être mis en jeu. En revanche, les conditions hydrothermales permettent d'exalter la réactivité aux interfaces solide/liquide. La spécificité du frittage hydrothermal est que l'eau joue le rôle de solvant et de vecteur pour le transport de matière. Dans le cas du frittage solvothormal, l'eau est remplacée par un autre solvant. Ce procédé, aussi connu sous le nom de Hydrothermal Hot Pressing, a été développé par Yamasaki *et al.*<sup>3</sup> au Japon au début des années 1980 sans susciter de réel engouement dans la communauté scientifique, les densités relatives n'excédant en général pas 80%. Notons que les auteurs ne s'aventurent pas vers une approche mécanistique et que la littérature ne fait pas réellement état d'études rationalisées.

En 2016, un nouvel élan est donné aux procédés de frittage à basse température avec les travaux de Randall *et al.*<sup>1,4,5</sup> qui mettent en évidence des compacités de l'ordre de 95% ou plus sur une très grande variété de céramiques sur une gamme en température de 25-350°C et en pression de 50-500 MPa. Le procédé mis en œuvre, appelé Cold Sintering Process (CSP), est dérivé du frittage hydrothermal mais la densification progresse dans un système ouvert où l'eau s'évapore au cours du frittage. Ainsi, les étapes élémentaires régissant le frittage sont supposées être les mêmes mais il est raisonnable de penser que le choix du système fermé ou ouvert impacte fortement la solubilité, les cinétiques de dissolution, de précipitation et de transport de matière, et par là-même, l'avancement de la densification.

Notre objectif est alors de comprendre les mécanismes de densification impliqués dans le frittage hydro- ou solvothérmal et l'influence de chacun des paramètres expérimentaux dans l'optique d'optimiser la densification. Pour cela, notre démarche a été de nous focaliser sur un matériau modèle, la silice nanométrique et d'évaluer toutes les potentialités du frittage hydrothérmal sur ce matériau : frittage de matériau nanométrique, de matériau métastable, de multimatériaux. La silice a donc été choisie parce qu'elle offre ce large panel d'études, parce que les savoir-faire du groupe dans lequel se déroule cette thèse permettent de synthétiser des nanoparticules de tailles, morphologies et chimie de surface contrôlées (raison pour laquelle la synthèse des nanoparticules a été préférée à l'utilisation de nanoparticules commerciales). De plus, la silice est un oxyde simple qui présente une dissolution congruente en milieu aqueux, ce qui simplifie l'appréhension des étapes de dissolution et précipitation. Forts d'une expertise dans le domaine des hautes pressions et des procédés solvothermaux, Gérard Demazeau, Graziella Goglio et Alain Largeteau avaient amorcé, il y a plusieurs années, des travaux préliminaires sur le frittage hydrothérmal. Un dispositif avait alors été dimensionné, conçu et des premiers essais sur le frittage de  $\text{TiO}_2$  anatase s'étaient avérés prometteurs. Ce dispositif a été utilisé dans le cadre de cette thèse pour la première partie des travaux.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres :

- le premier vise à un état de l'art sur la science du frittage avec l'objectif de mettre en exergue la complexité des phénomènes physico-chimiques mis en jeu et l'influence des nombreux paramètres sur les procédés mis en œuvre. Dans ce cadre, les principales techniques de frittage seront décrites.
- le second chapitre est consacré à la compréhension du rôle de l'eau sur la densification de nanoparticules de silice par frittage hydrothérmal. La priorité est alors de se focaliser sur un levier essentiel : le solvant. Pour ce faire, des nanoparticules de silice à taux d'hydratation modulé et morphologie constante seront élaborées puis soumises au même traitement de frittage hydrothérmal. Nous décrivons alors les optimisations technologiques mises en œuvre pour adapter le dispositif au frittage de nanomatériaux. Enfin, nous proposerons un mécanisme de densification des nanoparticules de silice par frittage hydrothérmal.
- dans le troisième chapitre, nous présenterons un nouveau dispositif de frittage hydrothérmal dimensionné et conçu par l'entreprise HP System dans le cadre de cette thèse, les travaux sur le dispositif antérieur nous ayant permis de mieux affiner le cahier des charges. Celui-ci sera alors utilisé pour conduire une étude rationalisée visant à comprendre l'influence des paramètres expérimentaux sur la densification de la silice nanométrique : les effets de la température, la rampe de montée en température, la pression, la durée de palier en pression-température, l'utilisation d'un co-solvant ou d'un minéralisateur seront alors évalués.
- enfin, le dernier chapitre traitera de la pertinence d'utiliser le frittage hydrothérmal pour la mise en forme de nanocomposites à architecture complexe. Notre stratégie sera d'élaborer des nanocomposites de type 0-3 où des cœurs de manganite seront dispersés dans une matrice de silice *via* une approche bottom up en partant de nanoparticules cœur@écorce manganite@silice. L'objectif est ici de montrer, en considérant que le



frittage hydrothermal met en jeu la réactivité aux interfaces solide/liquide, que la densification n'induit ni la croissance des cœurs de manganite, ni la formation d'interphase manganite/silice ni d'évolution de valence du manganèse, problèmes rencontrés avec les techniques de frittage à plus haute température.

La conclusion reprendra nos résultats principaux et offrira des perspectives sur le frittage hydrothermal.

---

<sup>1</sup> H. Guo, A. Baker, J. Guo, C.A. Randall, and D. Johnson, "Cold Sintering Process : A Novel Technique for Low-Temperature Ceramic Processing of Ferroelectrics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 99 [11] 3489–3507 (2016).

<sup>2</sup> R. Chaim, M. Levin, A. Shlayer, and C. Estournès, "Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders : a review" *Adv. Appl. Ceram.* 107 [3] 159–169 (2008).

<sup>3</sup> N. Yamasaki, K. Yanagisawa, M. Nishioka, and S. Kanahara, "A hydrothermal hot-pressing method: apparatus and application" *J. Mater. Sci. Lett.*, 5 355–356 (1986).

<sup>4</sup> H. Guo, A. Baker, J. Guo, and C.A. Randall, "Protocol for Ultralow-Temperature Ceramic Sintering: An Integration of Nanotechnology and the Cold Sintering Process" *ACS Nano*, 10 [11] 10606–10614 (2016).

<sup>5</sup> H. Guo, J. Guo, A. Baker, and C.A. Randall, "Hydrothermal-Assisted Cold Sintering Process: A New Guidance for Low-Temperature Ceramic Sintering" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 [32] 20909–20915 (2016).

# **CHAPITRE I. GÉNÉRALITÉS SUR LA SCIENCE DU FRITTAGE**



## I.1 Définitions du frittage

Le frittage (sintering en anglais) est une étape essentielle dans l'élaboration des matériaux céramiques ou métalliques qui permet de passer d'un matériau pulvérulent à un solide massif.

Toutefois, le terme "frittage" nécessite d'être précisé car il ne recouvre pas toujours la même réalité suivant l'usage et les points de vue. Celui-ci répond donc à un bon nombre de définitions, dont une liste non exhaustive est proposée :

- « Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants »<sup>1</sup>
- G. Fantozzi<sup>2</sup> définit le frittage comme étant la conversion de la poudre vers un état solide de compacité plus ou moins aboutie. La conversion de la poudre en un solide dense ayant lieu par changement de la forme des grains de poudre, par le remplacement des interfaces solide-gaz par des interfaces solide - solide et par la disparition de la porosité.

Olevsky propose quelques définitions, <sup>3</sup> notamment :

- d'un point de vue thermodynamique, « Le frittage est un phénomène thermiquement activé qui permet la transition de poudres ou de systèmes poreux vers un état d'équilibre thermodynamique *via* une réduction d'énergie libre de surface ».
- d'un point de vue physique, « Le frittage est un traitement thermique permettant de lier des particules pour former une structure cohérente et solide, à l'aide de mécanismes de transport de matière qui se déroulent souvent à l'échelle atomique. La liaison conduit à une amélioration des propriétés mécaniques de la structure et à une diminution de l'énergie du système ».

Cette dernière définition est la plus complète car elle prend en compte l'usage traditionnel et moderne de la technologie de frittage.

## I.2 Historique

### I.2.1 Du paléolithique récent au XVIII<sup>ème</sup> siècle

Les céramiques frittées les plus anciennes, découvertes à Dolni Věstonice (actuellement en République Tchèque), datent du paléolithique récent (~26.000 ans avant J.C.) (Figure I-1). <sup>4</sup>



Figure I-1. Fragments des figurines (a) de la Vénus et (b) de la tête de lionne de Dolni Věstonice. La barre d'échelle correspond à 1cm.

Vers 10.000 ans avant J.C., des cuves en argile cuite (silicates ou aluminosilicates hydratés) étaient utilisées pour le stockage de l'eau. Ceci a permis aux archéologues de confirmer qu'elles avaient une faible porosité induite par l'action d'un traitement thermique.

Beaucoup d'objets en terre cuite datant de 6000 avant J.C furent trouvés en Chine, Egypte et Moyen Orient. Des matériaux vitreux furent également développés vers 3500 avant J.C., mais ceux-ci contenaient des phases cristallisées car le refroidissement ne se faisait pas rapidement, la trempe thermique n'étant pas encore maîtrisée.<sup>5</sup>

Les premières porcelaines apparurent vers 1600 avant J.C. en Chine. A l'époque, la porcelaine était un produit de grande valeur commerciale et la fabrication de celle-ci nécessitait des températures importantes (~1300 °C). L'explorateur italien Marco Polo apporta de la porcelaine de Chine vers 1295 après J.C., provoquant un intérêt croissant pour ce matériau en Europe, essentiellement en Italie et en Allemagne où de la porcelaine fût par la suite fabriquée respectivement à partir des années 1580 et 1700.

C'est vers 3000 ans avant J.C. que les premiers métaux furent frittés. Le fer était obtenu par une approche de frittage-forgeage (sinter-forged iron). Ce procédé, mis en œuvre sous différentes variantes en Bulgarie, Chine, Inde et Grèce, consistait à utiliser le charbon comme réducteur pendant le forgeage de l'oxyde de fer. Après une étape de recuit, le carbone était "absorbé" par les agglomérats de fer fritté pour former de l'acier. Celui-ci était utilisé pour fabriquer des épées et des boucliers. Le frittage d'autres métaux comme le cuivre, l'or, l'argent et le platine fut mis en œuvre entre 300 avant J.C et l'an 400.<sup>6-8</sup>

## I.2.2 Entre le XVIII<sup>ème</sup> et le XIX<sup>ème</sup> siècle

Entre 1700 et 1800, les écrits sur les expériences de frittage répertorient quelques détails sur les procédés commencent à émerger pour des matériaux comme la porcelaine, le platine et les minerais de fer. C'est également à cette période, vers 1780, que les géologues anglais utilisent le terme « sintering » pour décrire le phénomène naturel où des silicates forment des pierres croûteuses dures autour de geysers en Islande.<sup>5</sup>

## I.2.3 Entre XIX<sup>ème</sup> et le XX<sup>ème</sup> siècle

Entre 1800 et 1900, la documentation sur le frittage s'enrichit avec les ouvrages de Percy entre autres,<sup>9, 10</sup> dans lesquels sont discutés les expériences faites pour l'élaboration d'objets avec des matériaux comme le charbon, l'or, les minerais de fer et autres minéraux.

Le premier brevet où le terme « sintering » est utilisé apparaît en 1865. Dans celui-ci, MacFarlane met en place des cycles thermiques de calcination de plusieurs minéraux.<sup>11</sup>

## I.2.4 Entre le début du XX<sup>ème</sup> siècle et 1939

La période entre 1900 et 1939 signe l'apparition des premières règles empiriques, des découvertes et de nombreuses publications sur le frittage de matériaux comme le cuivre, le tungstène, les carbures cémentés, les oxydes et le bronze.

- Règles empiriques : les premières règles empiriques sur le frittage sont apparues *a posteriori* de l'utilisation de la technique en production industrielle de matériaux frittés. La technologie de frittage avait jusque-là avancé en s'appuyant sur des études empiriques sans bases prédictives.<sup>12</sup> A cette époque, les règles empiriques s'appuient sur des notions comme l'existence d'une température en dessous de laquelle tout

frittage est impossible, la définition des solides qui peuvent être frittés, les mécanismes de frittage et la définition des forces motrices.<sup>13</sup> Ceci a ouvert l'ère des études rationalisées sur le frittage.

- Découvertes : les technologies relatives à la production d'électricité ont fait avancer de façon significative les techniques de frittage appliquées aux céramiques techniques et aux métaux :
  - le tungstène : les besoins croissants en électricité ont eu un impact majeur dans l'histoire du frittage. En effet, l'utilisation de métaux réfractaires comme l'osmium, le tantale ou le tungstène ont permis de fabriquer des filaments de lampes à incandescence avec des durées de vie allongées. Cependant, ils étaient difficiles à fritter.<sup>14</sup> Pour atteindre la température de frittage du tungstène, un courant électrique intense est nécessaire pour produire un auto-échauffement du métal. Cette technique de frittage du tungstène dite « electric spark sintering » a été brevetée par Voelker<sup>15</sup> en 1900. Elle était inspirée par la méthode d'élaboration de nouveaux matériaux non oxydes (carbures, borures,...) basée sur le développement d'un four électrique par Moissan en 1897<sup>16</sup> et par le procédé d'Acheson,<sup>17</sup> consistant à décharger un fort courant électrique dans un mélange de sable et de coke de pétrole pour produire du carbure de silicium.  
En s'inspirant des méthodes utilisées jusque-là pour le frittage du fer, du cuivre et du platine, Coolidge découvrit un procédé de pressage-frittage-déformation pour fabriquer du tungstène à l'aide d'un courant pulsé en partant de poudres pressées.<sup>18</sup> Celui-ci fut utilisé pendant plus d'un siècle pour fabriquer les filaments en tungstène des lampes incandescentes. C'est notamment au cours de ces recherches sur le tungstène ductile que l'importance de l'atmosphère de frittage fut mise en évidence.
  - moules en carbure cémentés : la production industrielle des filaments de tungstène pour les lampes à incandescence nécessitait l'utilisation de moules en diamant, très onéreux. Dans le souci de trouver des moules résistants, disposant d'une dureté proche de celle du diamant et peu coûteux, le choix s'est tourné vers des composites à base de grains de carbure de tungstène (WC) enrobés dans une matrice de tungstène et de cobalt (WC-Co). Une série d'études furent entreprises sur les composites,<sup>19-21</sup> ce qui a permis des avancées techniques significatives sur le frittage en phase liquide.
  - abrasifs obtenus par frittage: afin d'obtenir des outils d'usinage pour les moules en carbure, des matériaux abrasifs ou superabrasifs étaient nécessaires. Ceux-ci étaient fabriqués par pressage à chaud<sup>22</sup> (hot pressing), concept développé par Percy W. Bridgman dès 1905, qui lui a valu le prix Nobel de Physique en 1946.
- Publications : sur cette période, des travaux sur le frittage du fer,<sup>23-26</sup> des alliages lourds de tungstène pour boucliers antiradiation<sup>27-29</sup> et des roulements en bronze<sup>14, 30, 31</sup> font l'objet de quelques publications.

## I.2.5 Entre 1939 à aujourd’hui

A partir de 1939, au début de la 2<sup>nd</sup>e guerre mondiale, les technologies de frittage sont de plus en plus utilisées en industrie en raison de leur importance dans le domaine militaire et aussi dans le secteur automobile. A cette époque, le frittage est également mis en œuvre pour la fabrication de céramiques techniques pour l’électronique et le domaine médical.<sup>32</sup> D’un point de vue mécanistique, une meilleure connaissance des atomes (grâce à la disponibilité de nouveaux outils d’observation) a permis l’émergence de la modélisation des mécanismes de frittage.<sup>32-38</sup> Pour le frittage en phase solide, les premiers concepts qui furent proposés sont ceux de Frenkel sur la croissance des cous de frittage en 1945,<sup>38</sup> puis ceux de Kuczynski sur la croissance de cous par le phénomène de diffusion en surface.<sup>39</sup> C’est un peu plus tard, en 1955, que le modèle de densification incluant le phénomène de « retrait » fut proposé par Kingery et Berg.<sup>40</sup> Les premiers modèles de frittage en phase liquide furent, eux, proposés en 1959 par Kingery.<sup>41</sup>

Les années 60 ont été une décennie importante car les avancées théoriques sur le frittage ainsi que la disponibilité de nouveaux outils d’observation ont fait connaître un essor considérable à la production de matériaux élaborés par frittage et au développement des outils de simulation informatique. Des avancées fondamentales voient le jour, notamment sur les mécanismes de transport de matière en surface<sup>42, 43</sup> et sur les modèles de la phase intermédiaire et finale du frittage proposés par Coble.<sup>44, 45</sup>

Cet intérêt vis à vis de la science du frittage se manifeste par l’augmentation exponentielle du nombre d’articles parus (Figure I-2). De plus, de nouvelles techniques comme le frittage micro-onde,<sup>46, 47</sup> le frittage par chauffage plasma (plasma heating for sintering)<sup>48</sup> et le frittage par courant pulsé (spark plasma sintering -SPS)<sup>49, 50</sup> voient le jour.

Dans les années 70 et 80, les efforts portent principalement sur les procédés et technologies visant à abaisser les températures et les temps de frittage. Cependant, l’objectif est aussi d’avoir une meilleure maîtrise des évolutions microstructurales pour optimiser les propriétés physiques des matériaux frittés. Cette approche multi paramétrique fut rationalisée par Ashby avec la construction de cartes de frittage.<sup>51</sup> Au niveau des techniques de frittage, Yamasaki et Yanagisawa présentent en 1986 un nouveau dispositif permettant la compaction à chaud en milieu hydrothermal (hydrothermal hot pressing, HHP).<sup>52-54</sup>

Le début des années 90 voit se développer le frittage sélectif par laser. Cette technique de prototypage rapide permet d’élaborer des matériaux tridimensionnels avec une maîtrise parfaite des cotes.<sup>55, 56</sup>

Depuis les années 2000, plus de 300 articles sur le frittage sont publiés annuellement (Figure I-2), la majorité d’entre eux concernent des études sur l’optimisation des procédés et/ou des variables de frittage, les corrélations structure-propriétés qui en découlent et le développement/amélioration des différentes techniques. La haute performance des outils informatique et de caractérisation permettent des études plus poussées sur les mécanismes de frittage et l’observation de phénomènes à l’échelle atomique.

En juillet 2016, l’équipe de C.A. Randall ouvre de nouvelles perspectives aux technologies de frittage à basse température avec le cold sintering process (CSP).<sup>57-67</sup> Cette avancée est majeure car elle ouvre la voie vers de nouveaux matériaux à hautes performances *via* un procédé peu coûteux en énergie.

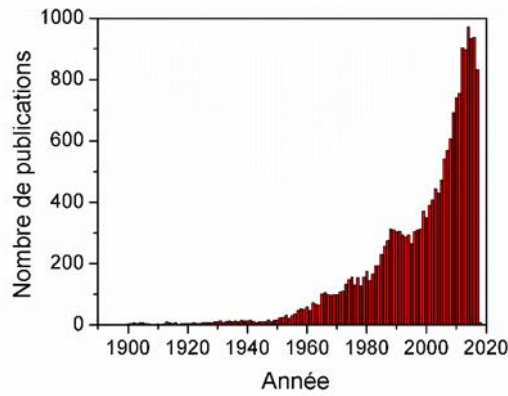


Figure I-2. Histogramme du nombre de publications annuelles sur le frittage entre 1900 et novembre 2017 (Source : SciFinder – mot clé : Sintering).

## I.3 Aspects généraux

### I.3.1 Caractéristiques des poudres et conditions optimales de frittage

L'élaboration des matériaux ayant une microstructure bien définie et des propriétés physiques contrôlées requiert une bonne connaissance des matières premières de départ et la maîtrise de leurs conditions d'élaboration.<sup>68, 69</sup>

#### I.3.1.1 Caractéristiques des poudres

Avant la réalisation de toute expérience de frittage, il est primordial d'avoir une bonne connaissance des poudres de départ. Les caractéristiques physiques des particules individuelles et de l'ensemble des particules ainsi que les caractéristiques chimiques et structurales présentées dans le Tableau I-1 sont les plus utilisées et les plus accessibles. Le tableau regroupe aussi les techniques qui permettent de les caractériser.

Tableau I-1. Caractéristiques importantes de poudres pour la mise en forme de céramiques.

	<b>Caractéristiques</b>	<b>Méthode</b>
<b>Caractéristiques physiques des particules individuelles</b>	Taille et distribution en tailles Morphologie et facteur de forme Surface spécifique Masse volumique réelle Porosité (structure interne)	DLS, tamisage, microscopie Microscopie et analyse d'images Adsorption de gaz (N <sub>2</sub> ), > 0,1 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> Pycnométrie à hélium Adsorption-désorption de gaz (He), porosimétrie au mercure
<b>Caractéristiques physiques de l'ensemble de particules (poudre)</b>	Masse volumique apparente Frottement interne Ecoulement Compactage	Brute (poured), tassée (tapped) Angle de repos, test de cisaillement Rapport de Hausner, Carr, Flodex ® Pressage uniaxial
<b>Caractéristiques chimiques et structurales</b>	Composition chimique (pureté, additifs organiques) Homogénéité Phase cristalline	Analyse chimique, spectroscopie, ATG, fluorescence X Microscopie optique et électronique Diffraction des rayons X



I.3.1.2 Relations entre caractéristiques des poudres et paramètres de frittage

D'un point de vue expérimental, les conditions optimales de frittage sont étudiées en prenant en compte les paramètres du frittage comme la température, l'atmosphère, la pression, les rampes de montée et de descente en température et le temps. Ces paramètres vont être ajustés en fonction des variables de la poudre de départ comme la taille, la distribution en taille des particules primaires, la composition, la stabilité et les propriétés de surface des particules. La densité à cru va également influencer la densification.

a) Taille et distribution en taille

La taille moyenne et la distribution en taille des particules sont des paramètres qui influencent le frittage.

Par exemple, Andrievski<sup>70</sup> a montré sur des particules de nickel nanométriques (50nm) et micrométriques (5 et 50 µm) que, pour un même cycle thermique, la diminution de taille des particules permet de réduire la température de démarrage du frittage (onset temperature), d'améliorer les cinétiques de densification et d'avoir une densité relative plus élevée suivant la température (Figure I-3).

La loi de similitude d'Herring (Équation I-1) permet d'expliquer l'influence de la taille des particules.<sup>71</sup> De façon générale,  $t_1$  et  $t_2$  sont les temps mis pour atteindre un même avancement du frittage avec deux particules de tailles  $R_1$  et  $R_2$  ;  $m$  dépend du mécanisme imposant la cinétique d'avancement du frittage.

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^m \quad \text{Équation I-1}$$

En effet, une diminution en taille des particules s'accompagne de l'augmentation du potentiel chimique (cf. paragraphe I.3.2.2 a) de celles-ci et d'une diminution des longueurs de diffusion des atomes, ce qui favorise la densification.

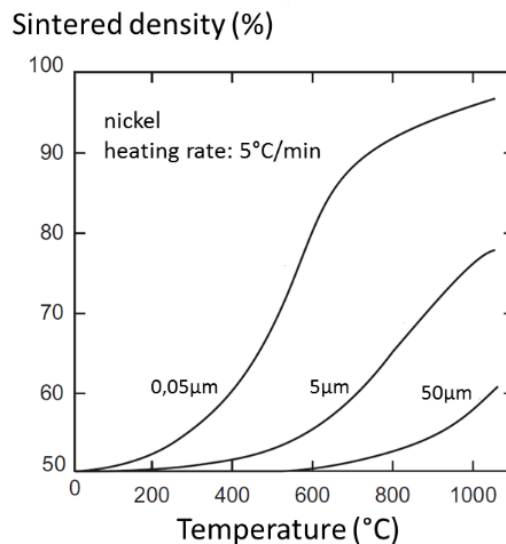


Figure I-3. Influence de la taille de particules sur le frittage de particules de nickel de trois tailles différentes.<sup>70</sup>

J. Ma *et al.*<sup>72</sup> ont étudié l'importance de la distribution en taille des particules (grains size distribution - GSD) sur la densification (Figure I-4). Dans cette étude, ils partent de particules d'alumine dont la taille moyenne est de 0,4  $\mu\text{m}$ , avec des distributions allant de 1,2 pour la plus étroite à 2,1 pour la plus large, ainsi que des distributions intermédiaires de 1,4 ; 1,6 et 1,9 (Figure I-4a). Les densités à cru des matériaux augmentent avec la distribution en taille, ce qui permet de favoriser la densification des compacts à l'étape initiale de frittage (Figure I-4b). La Figure I-4c montre qu'il existe des distributions en taille optimales permettant d'avoir, pour toute température de frittage, les densités relatives les plus élevées ; il s'agit des distributions en taille de 1,6 et 1,9. Ainsi, la Figure I-4d montre que dans les mêmes conditions de frittage, les particules dont les distributions en taille sont de 1,6 et de 1,9 permettent d'atteindre des densités relatives de 96 ou 98% aux températures les plus basses.

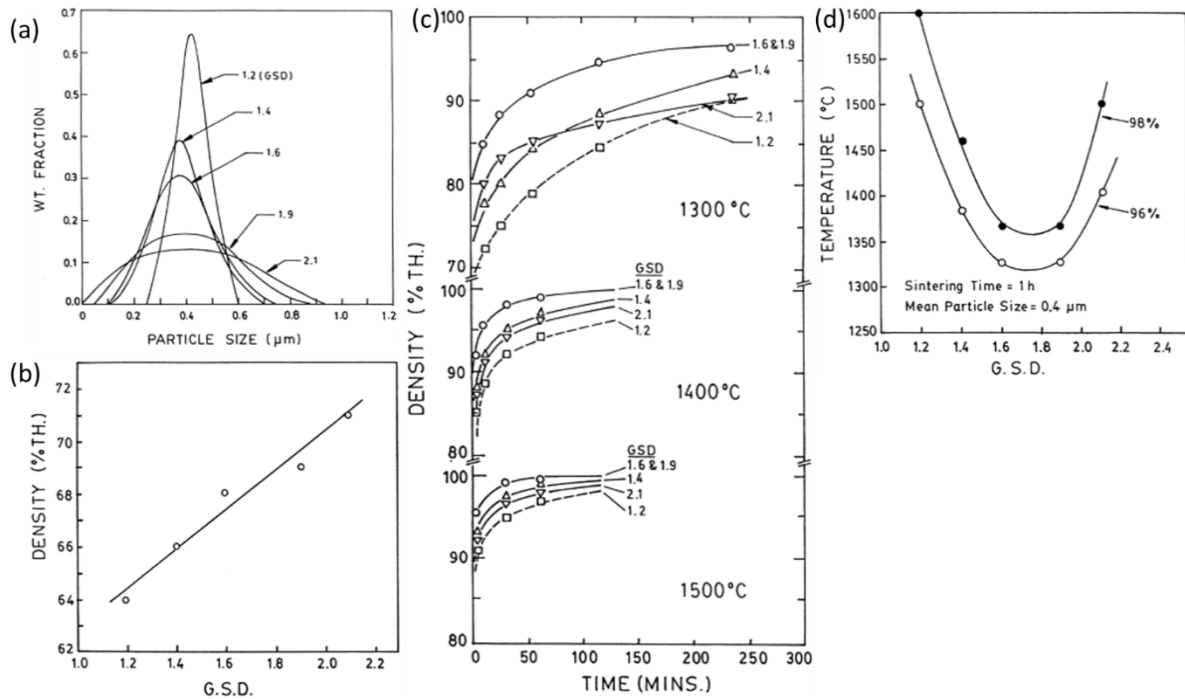


Figure I-4. (a) Distribution en taille des différents lots de particules d'une taille moyenne de 0,4  $\mu\text{m}$  et influence de cette distribution sur (b) la densité à cru du matériau, (c) sur la densification des matériaux à différentes températures et (d) sur la diminution de la température de densification pour un temps de frittage d'1h.<sup>72</sup>

### b) Densité à cru du matériau

La densité à cru du matériau conditionne la densification (Figure I-5) en augmentant la frittabilité de la poudre :

- lorsque la densité à cru est faible, l'empilement des particules est peu compact et inhomogène, ce qui peut affecter la densification et conduire à un matériau comportant de nombreux défauts tels la porosité, des fissures ou des contraintes résiduelles. Les pores, souvent de grande taille, restent thermodynamiquement stables, même au cours du frittage.<sup>73</sup>
- lorsque la densité à cru est élevée, il y a plus de contacts entre les particules et la taille des pores est moins importante. Cette configuration favorise la densification car elle permet réduire les distances de diffusion d'espèces et facilite le retrait des pores compte tenu de l'instabilité thermodynamique liée à leurs tailles.<sup>74</sup>

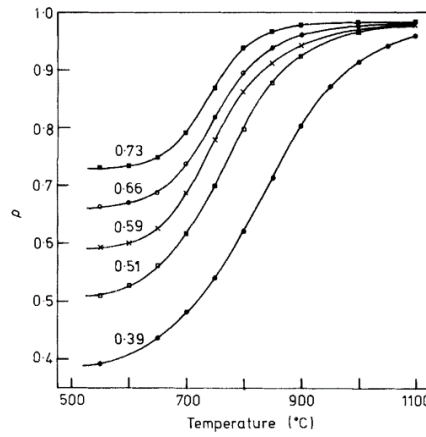


Figure I-5. Influence de la densité à cru du matériau sur le frittage de ZnO (rampe de montée en température de 5°C pour atteindre 1100°C).<sup>75</sup>

c) *Température*

L'excès d'énergie d'un système pulvérulent est généralement de quelques unités de joules par gramme, ce qui est insuffisant pour densifier un matériau. La température à laquelle le système est soumis pour permettre le frittage dépend de la température de fusion (~ 50-75% de température de fusion) ou de décomposition du matériau. Pratiquement tous les phénomènes observés au cours du frittage tels que le retrait, la réduction de la surface spécifique, la densification, la croissance des cous, sont des phénomènes thermiquement activés *via* une loi d'Arrhenius (Équation I-2).<sup>76</sup>

$$Y^n = \frac{C}{T} \exp \left[ -\frac{Q}{RT} \right] \quad \text{Équation I-2}$$

où Y est l'un des phénomènes observés, T est la température absolue, Q est l'énergie d'activation qui se rapporte à la température de fusion du matériau, R est la constante des gaz parfaits, C est une constante liée aux paramètres géométriques du matériau, n est un nombre qui dépend du mécanisme de transport de matière en jeu. Le terme pré-exponentiel est faible par rapport au terme exponentiel.<sup>76</sup>

d) *Temps*

Le temps est une variable assez complexe car il peut soit favoriser la densification du matériau, soit contribuer au grossissement des grains (Figure I-6).<sup>77</sup>

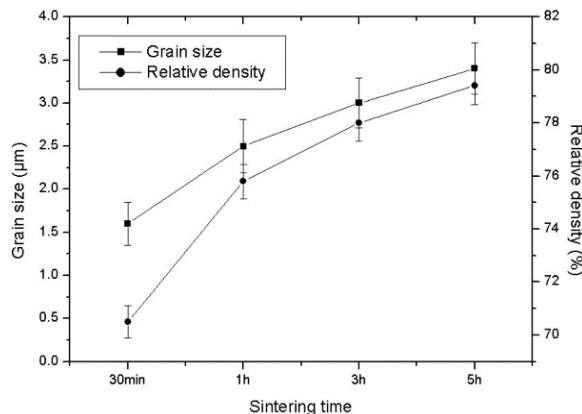


Figure I-6. Evolution de la densité relative et de la taille des grains de polyphosphate de calcium en fonction du temps de frittage.<sup>77</sup>

Un temps de frittage important a souvent moins d'influence qu'une augmentation de température comme l'a montré Kuczynski dans son étude sur l'influence du temps sur l'évolution du carré de la taille relative des cous de frittage  $X/D$  ( $X$  : taille du cou,  $D$  : diamètre de la particule) des particules de verre, à différentes températures (Figure I-7).<sup>78</sup> En effet, l'évolution de  $(X/D)^2$  est plus importante avec la température qu'avec le temps.

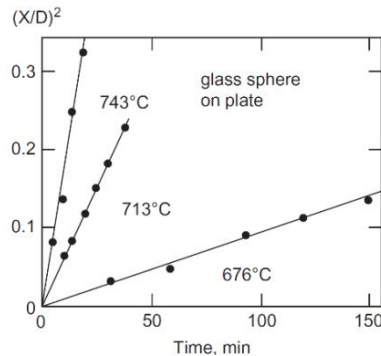


Figure I-7. Evolution de la taille du cou de frittage au carré de particules de verre  $(X/D)^2$  à trois différentes températures (676, 713 et 743 °C) en fonction du temps.<sup>78</sup>

D'un point de vue industriel, les procédés sont adaptés pour avoir des temps de frittage courts de l'ordre de quelques dizaines de minutes à la température de palier car les temps de frittage longs sont contre-productifs et très coûteux.

#### e) Rampe de montée en température

La rampe de montée en température est un paramètre qui prend en compte simultanément la température et le temps. Pour les modes de frittage nécessitant de hautes températures, une rampe de montée en température très rapide ( $>100$  °C/min) permet d'éviter le mécanisme de diffusion en surface (cf. paragraphe I.4.1.1.3), de favoriser la densification à haute température, et de limiter le grossissement des grains. Cependant, toutes les techniques de frittage ne le permettent pas et dans certains cas, l'utilisation d'une rampe élevée peut s'accompagner d'un transfert de chaleur non uniforme entraînant du frittage différentiel, donc une inhomogénéité microstructurale. Les rampes classiquement utilisées ne sont pas les plus élevées, elles varient entre 2 et 10 °C/min. Celles-ci permettent un transfert de chaleur uniforme dans le matériau.

#### f) Atmosphère de frittage

L'atmosphère de frittage est choisie pour protéger les matériaux soit de l'oxydation, soit de la réduction, soit de la décarbonatation et aussi des changements de stœchiométrie. La densification peut également être limitée par la présence de gaz piégés dans les pores car lorsque la taille de ceux-ci diminue, la pression de gaz augmente. De ce point de vue le frittage sous vide peut conduire à un meilleur taux de densification. Ceci permet entre autres de réduire la porosité des matériaux crus, d'éliminer la porosité résiduelle pendant le frittage et d'atteindre des densités relatives élevées.

Les atmosphères de frittage les plus couramment utilisées sont :

- le vide
- neutres : azote, argon
- réductrices : hydrogène, gaz endothermique pour la réduction et la carbonatation (ex. 44 % vol  $N_2$ , 32 % vol  $H_2$ , 23 % vol  $CO$ , 0-0,2 % vol  $CO_2$ , 0-0,5 % vol  $CH_4$ )
- oxydantes : air, oxygène.

### I.3.2 Force motrice du frittage

#### I.3.2.1 Approche thermodynamique : Réduction de l'énergie superficielle

La force motrice du frittage est la diminution de l'énergie libre de Gibbs du système. Comme le montre l'Équation I-3, lors du frittage, l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) diminue car lors du remplacement des interfaces solide-gaz (d'énergie superficielle  $\gamma_{sg}$ ) par les interfaces solide-solide (d'énergie superficielle  $\gamma_{ss}$ ), l'aire de l'interface solide-solide  $A_{ss}$  augmente au détriment de l'aire de l'interface solide-gaz  $A_{sg}$  par la formation et la croissance de cous ou de joints de grains. La valeur de  $\Delta A_{ss}$  devient positive alors que celle de  $\Delta A_{sg}$  devient négative. Toutefois, vu que  $\gamma_{ss}\Delta A_{ss} < \gamma_{sg}\Delta A_{sg}$ ,  $\Delta G$  est bien négatif à la fin du frittage, comme pour toute transformation spontanée.<sup>79</sup>

$$\Delta G = \gamma_{ss}\Delta A_{ss} + \gamma_{sg}\Delta A_{sg} \quad \text{Équation I-3}$$

L'un des moyens d'agir sur la force motrice du frittage est de changer le rapport  $\gamma_{sg}/\gamma_{ss}$ . Le taux de densification sera d'autant plus favorisé que le rapport  $\gamma_{sg}/\gamma_{ss}$  est élevé.<sup>80</sup>

Lors de la création de ces interfaces solide-solide pendant le frittage, il y a une compétition entre deux phénomènes (Figure I-8) :

- **la diminution des interfaces solide-gaz par la densification ( $A\Delta\gamma$ )** : elle est induite par la création d'interfaces solide-solide (ou joints de grains) au détriment d'interfaces solide-gaz (pores)
- **la diminution des interfaces solide-gaz par le grossissement ( $\gamma\Delta A$ )** : elle est induite par des mécanismes de coalescence qui engendrent une légère diminution de la surface du solide. Ce phénomène, bien qu'il aide à baisser l'énergie libre de Gibbs d'un système, est quelques fois assimilé à un « gaspillage » de la force motrice puisqu'il ne contribue pas à la densification.<sup>68</sup>

Cette compétition est souvent mise en équation de la façon suivante (Équation I-4) :<sup>81</sup>

$$\Delta G = \Delta(\gamma A) = A\Delta\gamma + \gamma\Delta A \quad \text{Équation I-4}$$

Dans la grande majorité des systèmes, le frittage est une combinaison des deux phénomènes, ce qui fait que celui-ci suit le chemin intermédiaire  $\Delta(\gamma A)$  (Figure I-8).

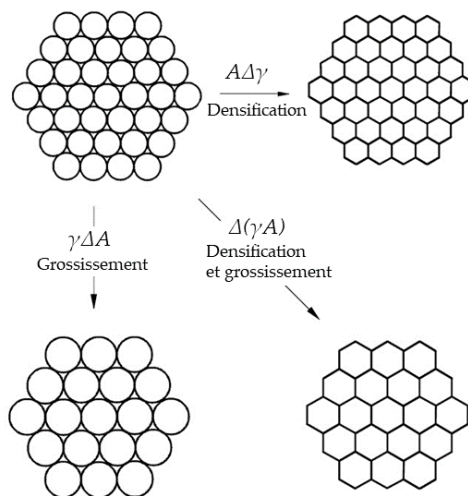


Figure I-8. Illustration des phénomènes de densification et/ou grossissement se déroulant pour réduire l'énergie d'un système pendant le frittage.<sup>81</sup>

En partant d'un modèle de deux particules sphériques cristallines d'un même diamètre  $D$  et de même nature chimique, l'évolution de l'angle dièdre  $\phi$  (délimité par les tangentes à chaque sphère au point de contact) est un indicateur de la formation d'interfaces solide-solide, donc de la croissance des cous (Figure I-9). La relation entre les différentes interfaces ( $\gamma_{ss}$  et  $\gamma_{sg}$ ) et l'angle dièdre  $\phi$  est donné par l'Équation I-5:

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sg} \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad \text{Équation I-5}$$

$X$ , la taille du cou de frittage est calculée suivant l'Équation I-6:

$$X = D \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad \text{Équation I-6}$$

Lors de la croissance granulaire, la taille des grains  $G$  remplace  $D$  dans l'équation.

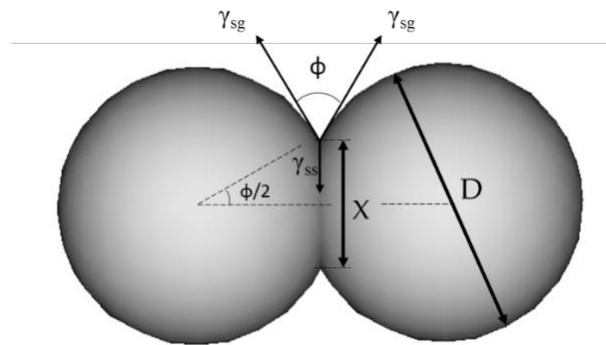


Figure I-9 Modèle de frittage avec deux particules de diamètre initial  $D$  et un cou de taille  $X$ .

### I.3.2.2 Approche cinétique : Effet des leviers de réduction de l'énergie de surface

Les cinétiques de réduction de l'énergie de surface d'un système lors d'un frittage peuvent être favorisées par des leviers comme la courbure de surface, la pression appliquée (cas spécifique d'un frittage sous contrainte) ou les réactions chimiques.<sup>68, 79</sup>

#### a) La courbure de la surface

Le potentiel chimique de la surface d'une particule est inversement proportionnel à son rayon de courbure comme l'illustre la Figure I-10 et l'indique l'équation de Gibbs - Thomson (Équation I-7) :<sup>82</sup>

$$\mu(R) - \mu(\infty) = 2\Omega \frac{\gamma_{sg}}{R} \quad \text{Équation I-7}$$

où  $\mu(R)$  et  $\mu(\infty)$  sont respectivement le potentiel chimique d'une surface de rayon de courbure  $R$  et d'une surface plane,  $\Omega$  est le volume molaire,  $\gamma_{sg}$  est la tension interfaciale solide-gaz et  $R$  est le rayon de la particule.

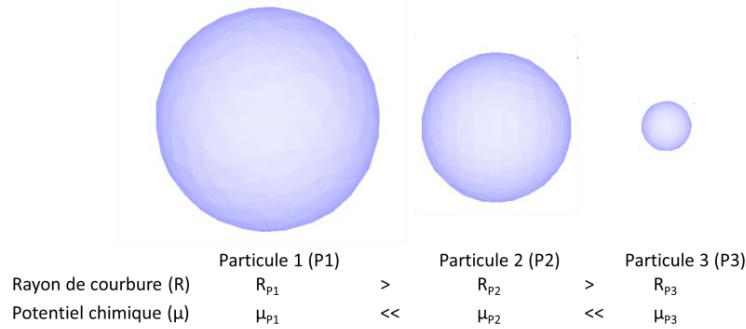


Figure I-10. Illustration de l'évolution du potentiel chimique et du rayon de courbure avec la taille des particules.

Les systèmes à forts potentiels chimiques ont un plus grand excès d'énergie de surface  $\gamma_{sg}$ , ce qui les rend plus réactifs et favorables au frittage.<sup>83, 84</sup>

Pendant le frittage, dans la dynamique de formation et croissance des cous, l'importance de la courbure de surface est évaluée avec la notion de « potentiel de frittage » ou « contrainte de frittage » (sintering potential ou sintering stress en anglais). En partant du modèle à deux particules de diamètre D et un cou de taille X (Figure I-9), le potentiel de frittage  $\sigma$  est obtenu suivant l'Équation I-8 dérivée de la relation de Laplace.<sup>85</sup>

$$\sigma = \gamma_{sg} \left( \frac{2}{X} - \frac{4D}{X^2} \right) \quad \text{Équation I-8}$$

Pour une taille de cou donnée, le potentiel de frittage est important pour les particules de petite taille. L'Équation I-8 montre également que lorsque la taille du cou est faible, le potentiel de frittage est assez important. Ainsi, le gradient de pression favorise le transport de matière de la zone convexe (surface de la particule) vers la zone concave (cou de frittage). Avec la croissance du cou de frittage, le potentiel de frittage baisse et le processus de transport de matière ralentit.

**b) La pression appliquée (cas d'un frittage sous contrainte)**

Le frittage sous contrainte augmente la pression de contact entre les particules. Elle fournit au système une énergie supplémentaire qui est quantitativement estimée avec l'Équation I-9 pour une mole de particules de volume  $\Omega$ .

$$W = P\Omega \quad \text{Équation I-9}$$

où W est l'énergie apportée par la pression, P est la pression appliquée.

A titre d'exemple, pour un système constitué d'une mole de particules dont le volume molaire est de  $28 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ , l'énergie fournie par la pression peut atteindre quelques milliers de joules. Pour des techniques comme :

- le pressage isostatique à chaud (hot isostatic pressing - HIP) dont la gamme de pression est située entre 100 et 300MPa, si  $P=200 \text{ MPa}$ ,  $W=200 \times 28 = 5600 \text{ J}$
- le pressage à chaud (hot pressing -HP) dont la gamme de pression est située entre 10 et 50 MPa, si  $P=20 \text{ MPa}$ ,  $W=20 \times 28 = 560 \text{ J}$ .

**c) Réactions chimiques**

Les réactions chimiques peuvent aussi favoriser le frittage. D'un point de vue comparatif, la baisse d'énergie accompagnant une réaction chimique peut être plus élevée que

celle résultant des effets des courbures de la surface ou de l'application d'une pression.<sup>68</sup> La variation d'énergie libre de Gibbs accompagnant une réaction chimique est donnée par l'Équation I-10:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad \text{Équation I-10}$$

où R est la constante des gaz parfaits, T est la température (en K) et  $K_{eq}$  est constante d'équilibre de la réaction.

Prenons par exemple un système où  $T= 623$  K et  $K_{eq}=10$ ,  $\Delta G^0=11921$  J.mol<sup>-1</sup>. Cette valeur, calculée pour une basse température (350°C), est plus élevée que l'énergie apportée par l'application d'une pression de 200 MPa.

Néanmoins, ces réactions chimiques sont rarement favorables à l'élaboration de matériaux comme les céramiques techniques car elles sont difficilement maîtrisées et peuvent contribuer à des hétérogénéités microstructurales.

## I.4 Principaux types de frittage

Le frittage peut être simplement décrit comme le passage d'un compact pulvérulent à un matériau ayant une certaine tenue mécanique sous l'action de la chaleur et/ou d'une contrainte. Cette consolidation du compact s'effectue par la formation de liaisons entre les grains (ou les particules) permettant de réduire l'énergie de surface du matériau. D'un point de vue technique, on distingue (Figure I-11) :

- **le frittage libre** réalisé sans contrainte mécanique (chauffage sous air ou sous atmosphère contrôlée)
- **le frittage sous contraintes** réalisé dans la grande majorité des cas en présence simultanée d'une contrainte mécanique et de chaleur.

Ce dernier est particulièrement utilisé pour des matériaux difficiles à fritter ou pour obtenir des densités relatives proches de 100 %. D'un point de vue physico-chimique, on distingue trois principaux types de frittage (Figure I-11) :

- **le frittage en phase solide**
- **le frittage en phase liquide**
- **le frittage par flux visqueux**

Dans les parties suivantes, une introduction des principes de base de chaque type de frittage sera donnée.

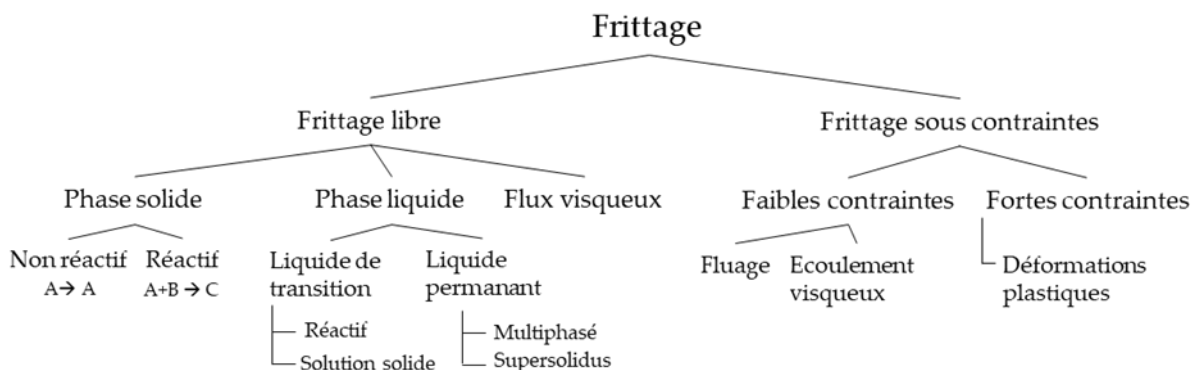


Figure I-11. Principaux types et procédés de frittage. Traduction et réadaptation du schéma de German.<sup>85</sup>



## I.4.1 Le frittage libre

### I.4.1.1 Frittage en phase solide

Le frittage en phase solide est un type de frittage au cours duquel tous les constituants restent solides. L'évolution microstructurale menant à la densification du matériau est assurée par un déplacement d'atomes *via* des mécanismes de transports de masse tels que la diffusion ou l'évaporation-condensation. Le frittage en phase solide se déroule en trois différents stades:<sup>44</sup> le stade initial, le stade intermédiaire et le stade final (Figure I-12). La description de ces différents stades est basée sur un modèle de deux particules sphériques de même diamètre et de même nature. Les changements géométriques observés, eux, sont présentés dans le Tableau I-2. Ceux-ci regroupent les paramètres importants dans le suivi du frittage comme la taille relative des cous de frittage  $X/D$  (neck size ratio), la densité relative, le retrait linéaire et la réduction de la surface spécifique  $S/S_0$ .

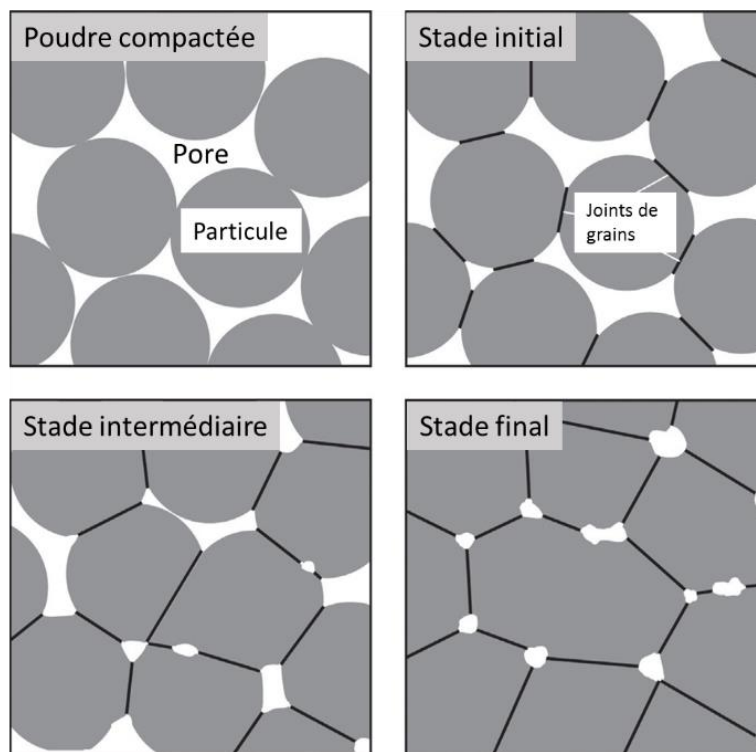


Figure I-12. Représentation graphique des différents stades du frittage en phase solide en partant d'une poudre compactée avec des particules sphériques de même taille.<sup>86</sup>

Tableau I-2. Changements géométriques observés lors des trois stades du frittage en phase solide.<sup>86</sup>  
 $X$  = taille du cou,  $D$  = diamètre des particules,  $\Delta L$  = variation de longueur,  $L_0$  = longueur initiale,  $S$  = surface spécifique,  $S_0$  = surface spécifique initiale.

	Stade initial	Stade intermédiaire	Stade final
<b>Taille relative des cous, <math>X/D</math></b>	< 0,33	0,33 à 0,5	> 0,5
<b>Densité relative, %</b>	60 à 66	66 à 92	> 92
<b>Retrait linéaire, <math>\Delta L/L_0</math> %</b>	< 3	3 à 13	> 13
<b>Surface spécifique, <math>S/S_0</math> %</b>	100 à 50	50 à 10	< 10

I.4.1.1.1 Stade initial

I.4.1.1.1.1 Formation et élargissement des contacts

Cette étape est initiée aux points de contact des particules par des forces cohésives faibles de type Van der Waals. La pression de contact est souvent estimée à 1 MPa.<sup>86</sup> Lorsque le matériau cru de départ a une forte densité relative, cette étape n'est pas considérée comme faisant partie du stade initial de frittage.<sup>87</sup> L'élargissement initial des contacts formés débute lorsqu'un certain niveau de mobilité atomique est atteint pendant la montée en température. A la fin du stade initial, l'énergie de surface initiale est réduite de près de 50 %, le ratio  $X/D$  est inférieur à 0,33, la densité relative du matériau varie entre 60 et 66 % et la réduction de la surface spécifique inférieure à 50 %.

I.4.1.1.1.2 Mécanismes de transport de matière et cinétiques de croissance de cous

Lors du frittage de matériaux cristallins, l'activation du transport de matière correspond au déplacement de matière *via* différents chemins de diffusion en surface et en volume (Figure I-13). Les deux mécanismes de transport de matière contribuent à l'adhésion et à la croissance des cous entre les particules, mais seuls les mécanismes de transport en volume induisent la densification.

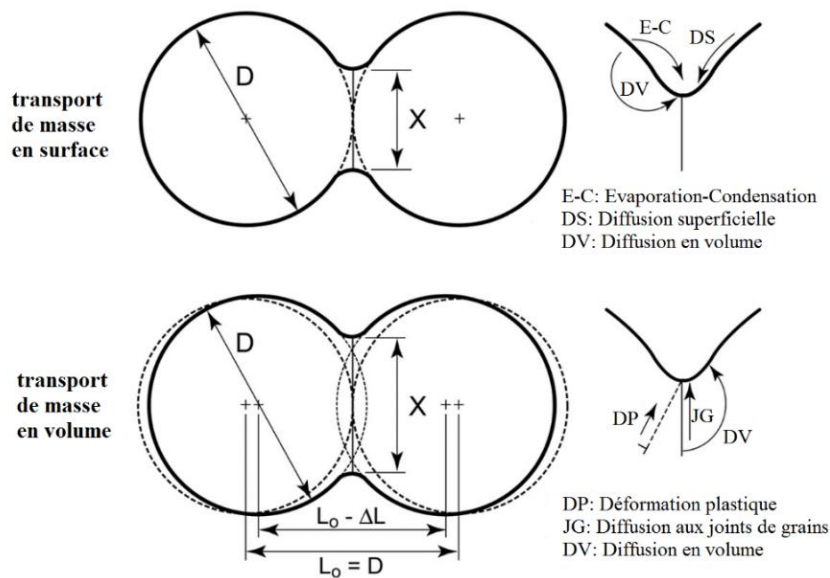


Figure I-13. Trajectoires des mécanismes de transport de matière lors du frittage en phase solide.<sup>76</sup>

Les diagrammes de frittage d'Ashby permettent pour une taille de particule donnée, de déterminer les domaines de prédominance des différents mécanismes (diffusion superficielle, diffusion aux joints de grains ou diffusion en volume) et la taille du cou au cours du frittage. Ces diagrammes mettent également en évidence les cinétiques de densification résultant de l'ensemble de ces mécanismes.<sup>88</sup>

I.4.1.1.1.3 Transport de matière en surface

Les transports de matière en surface sont des mécanismes non densifiants. Ils s'effectuent sans réduire la distance entre les centres des particules (Figure I-13). Parmi eux, il y a les mécanismes de diffusion superficielle, l'évaporation-condensation ainsi que la diffusion en volume pour laquelle des atomes de surface sont transportés vers le cou de frittage en passant par l'intérieur de la particule (Figure I-13).

### Diffusion superficielle

La diffusion superficielle est le mécanisme de frittage prédominant à **basse température**.<sup>39</sup> Elle a l'énergie d'activation la plus faible par rapport aux autres mécanismes de transport de matière. Celle-ci s'opère *via* un mouvement aléatoire d'atomes de surface, facilité par une configuration de surface comportant de défauts tels que les adatoms, lacunes, terrasses, marches et décrochements (modèle TLK – terrace, ledge, kink) illustrés à la Figure I-14. L'apport d'énergie thermique amplifie le mouvement des atomes, ions ou clusters à travers les lacunes. Bien qu'aléatoire à l'échelle de quelques atomes, le mouvement d'ensemble est ordonné et se fait des zones convexes (surface des particules) vers les zones concaves (cou de frittage) suivant un gradient de concentration en défauts.

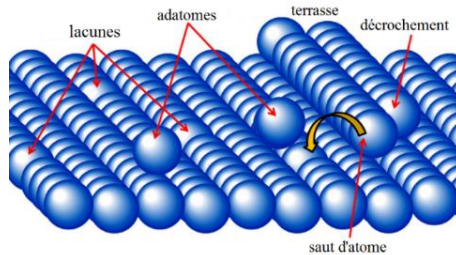


Figure I-14. Surface d'un matériau cristallin de configuration (TLK- Terrace, Ledge, Kink) sur laquelle il y a des lacunes, des adatoms, des marches et des décrochements.<sup>76</sup>

### L'évaporation-condensation

L'évaporation-condensation est observée lorsque les atomes provenant de la surface d'une particule se déplacent dans le gaz avant de se condenser à la surface des cous. Ce mécanisme n'est pas très fréquent, il est observé lorsque le matériau a une très grande pression de vapeur. La contribution de ce mécanisme est souvent négligeable.

#### I.4.1.1.1.4 Transport de matière en volume

Les transports de matière en volume sont des mécanismes densifiants. Ils s'effectuent avec un retrait  $\Delta L/L_0$  (Figure I-13). Ils mettent en œuvre des mécanismes de diffusion en volume, aux joints de grains et les déformations plastiques liées au mouvement des dislocations.

### Diffusion aux joints de grains

La diffusion aux joints de grains est un mécanisme important et souvent prédominant lors de la densification des matériaux cristallins<sup>76, 81, 89, 90</sup>. Son énergie d'activation est inférieure à celle de la diffusion en volume.

Le coefficient de diffusion aux joints de grains est élevé car la concentration en défauts y est importante. Ceci en fait un chemin privilégié pour un transport de matière vers le cou. Pendant le frittage, la disparition des défauts dépend des mouvements coopératifs de dislocation et de rotation des joints de grains.

### Diffusion en volume

Le transport de matière par diffusion en volume est activé à de hautes températures. Celui-ci se fait à cause de gradients de concentration en lacunes entre le volume de la particule et la zone au voisinage du cou. De façon élémentaire, il s'effectue par diffusion des lacunes, à savoir un échange de position entre un atome et une lacune (Figure I-15).

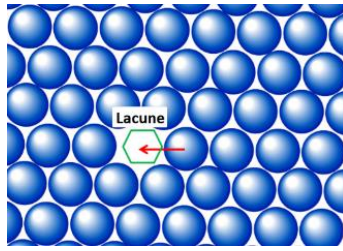


Figure I-15 Illustration du mécanisme de transport de matière lors de la diffusion en volume : Echange de position entre un atome et une lacune.<sup>76</sup>

Notons qu'il existe un autre mécanisme de diffusion en volume non densifiant, pour lequel il y a de la diffusion atomique de la surface des particules vers les cous en passant par les lacunes présentes à l'intérieur des particules.

### Déformation plastique

Ce mécanisme de transport de matière est important pendant la montée en température surtout pour des poudres compactées dont la densité de dislocations au sein des grains est élevée. Le frittage provoque une diminution de la densité des dislocations. La contribution de ce mécanisme (aussi assimilé à de la diffusion en volume) perd en importance avec l'avancement du frittage.

#### I.4.1.1.2 Stade intermédiaire

C'est au cours du stade intermédiaire que s'opère une grande partie de la densification, du début du grossissement des grains et de l'accommodation de la forme des pores (Figure I-12). La densification se poursuit essentiellement par du transport de matière en volume. Le grossissement, souvent observé vers la fin du stade intermédiaire, est dû à la mobilité des joints de grains dans le matériau déjà densifié et constitué d'une aire importante d'interfaces solide-solide. A la fin de ce stade, le système est décrit comme un empilement de grains polyédriques liés par leurs faces,<sup>44</sup> dans lequel passe un réseau de pores assimilés à des canaux cylindriques situés le long des arêtes des grains. La porosité du matériau est d'environ 8-12%, la taille relative du cou  $X/D$  proche de 0,5 et la réduction de la surface spécifique d'environ 90% par rapport aux particules de départ.

#### I.4.1.1.3 Stade final

A ce stade, le grossissement des grains prend le pas sur la densification. Celui-ci rend géométriquement instable le réseau poreux laissé au stade précédent suite à une diminution du rayon de courbure des canaux poreux cylindriques et une augmentation de la longueur des pores. Cette instabilité géométrique a pour conséquence la séparation des pores et des joints de grains suivant une séquence proposée à la Figure I-16 où un joint de grain se courbe et se sépare d'un pore, situé à son extrémité, qui ralentit son déplacement.

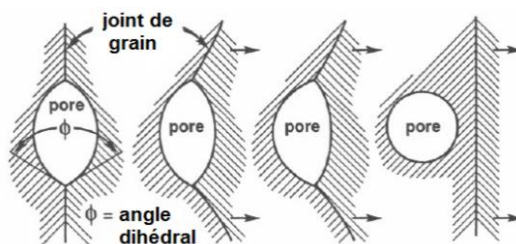


Figure I-16. Mécanisme de séparation des pores des joints de grains lors du stade final de frittage.<sup>69</sup>

L'élimination des pores par les mécanismes de diffusion précédemment cités est souvent compliquée. D'un point de vue expérimental, l'utilisation d'atmosphères comme l'hydrogène ou le vide permettent de baisser de manière significative la porosité résiduelle lors du stade final de frittage.

#### I.4.1.2 Frittage en phase liquide

Le frittage en phase liquide est un type de frittage qui nécessite au moins deux constituants et la présence d'une phase liquide qui assure la densification du matériau.

La force motrice de ce type de frittage est la réduction de l'énergie d'interface et le transport de matière s'effectue *via* la phase liquide à des cinétiques plus élevées que celles observées en voie solide. Le frittage en phase liquide se déroule en trois principaux stades : <sup>36, 41, 80, 91, 92</sup>

- le stade initial : réarrangement des particules
- le stade intermédiaire : dissolution-précipitation
- le stade final : frittage du squelette solide

German émet l'hypothèse selon laquelle il y a une étape de formation de contacts entre les particules par voie solide pendant la montée en température et avant le stade initial du frittage en phase liquide (Figure I-17, Figure I-18). <sup>93</sup>

Dans certaines références,<sup>94</sup> le stade final est souvent attribué à la coalescence, mais le frittage du squelette solide n'engage pas que ce mécanisme.

Comme le montre la Figure I-17, il y a un chevauchement de ces différents stades de frittage ; l'importance relative de chacun de ces stades dépend du volume du liquide (Figure I-18).

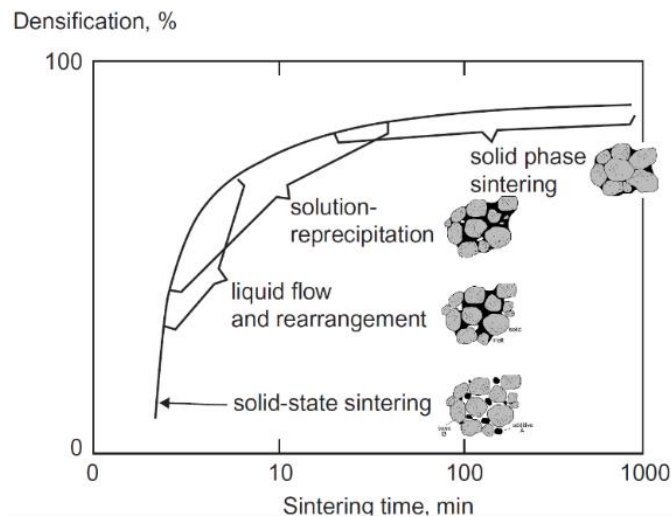


Figure I-17. Trois principaux stades du frittage en phase liquide : réarrangement, dissolution-précipitation et frittage de squelette solide. Adaptation d'une figure de German.<sup>93</sup>

Lorsque le volume du liquide est quasi-nul, le système s'engage vers un frittage en phase solide ; tandis que lorsqu'il y a un volume de liquide très important, la densification du système se fait essentiellement par réarrangement de particules. A des volumes de liquide intermédiaires, la contribution à la densification de chaque stade varie en fonction de la teneur relative en liquide. Pour qu'un frittage en phase liquide se déroule suivant les trois étapes, le volume de liquide optimal est compris entre 1 et 30 % vol.<sup>93</sup>

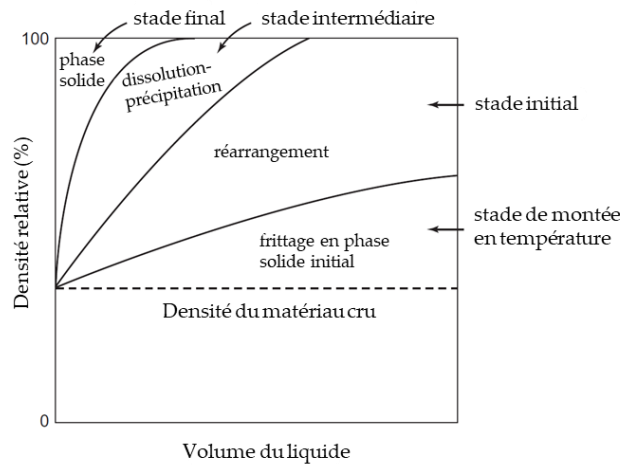


Figure I-18. Graphique montrant l'impact du volume du liquide sur la densification du système et les stades qui y sont impliqués.<sup>93</sup>

#### I.4.1.2.1 Stade initial: réarrangement

Le réarrangement des particules est caractérisé par une augmentation rapide de la densité apparente du matériau. Le liquide joue un rôle de lubrifiant permettant aux particules de glisser les unes sur les autres et de se réarranger sous l'effet de forces capillaires, qui se traduisent par une force de contact entre les particules ( $F_c$ ) dont la valeur dépend de l'énergie superficielle de l'interface liquide-gaz ( $\gamma_{lg}$ ) et du diamètre ( $D$ ) des particules selon l'Équation I-11.

$$F_c = 5\gamma_{lg}D \quad \text{Équation I-11}$$

L'augmentation de la cinétique de réarrangement dépend de la viscosité du liquide et de sa mouillabilité par rapport à la phase solide. Cette dernière est estimée suivant la valeur de l'angle de contact  $\theta$  (ou angle de raccordement), calculée avec l'Équation I-12, dérivée de la loi de Young-Dupré.

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \right) \quad \text{Équation I-12}$$

où  $\gamma_{sg}$  est l'énergie superficielle de l'interface solide-gaz et  $\gamma_{sl}$  est l'énergie superficielle de l'interface solide-liquide. Si  $\theta > 90^\circ$ , le liquide ne mouille pas le solide et si  $\theta < 90^\circ$ , le liquide mouille le solide.

Randall *et al.*<sup>67</sup> signalent que cette étape de réarrangement peut s'accompagner d'une accommodation de la forme des particules, contribuant aussi au réarrangement, le facteur de forme de celles-ci ayant aussi une influence.

La Figure I-19 montre que la densification par réarrangement dépend de l'angle de contact  $\theta$ . Dans le cas (a), l'angle de contact  $\theta$  est faible et les forces capillaires attirent fortement les particules les unes vers les autres, ce qui les met en compression. Ceci entraîne un retrait important et un aplatissement des contacts.<sup>93</sup> Dans le cas (b), l'angle de contact  $\theta$  a une valeur intermédiaire et aucun changement dimensionnel n'est observé car le mouillage est partiel. Dans le cas (c), l'angle de contact  $\theta$  est élevé, il ne peut pas y avoir de contact entre les particules.

Nous voyons également sur la Figure I-19 que l'augmentation de la quantité de la phase liquide a également tendance à gêner la densification.

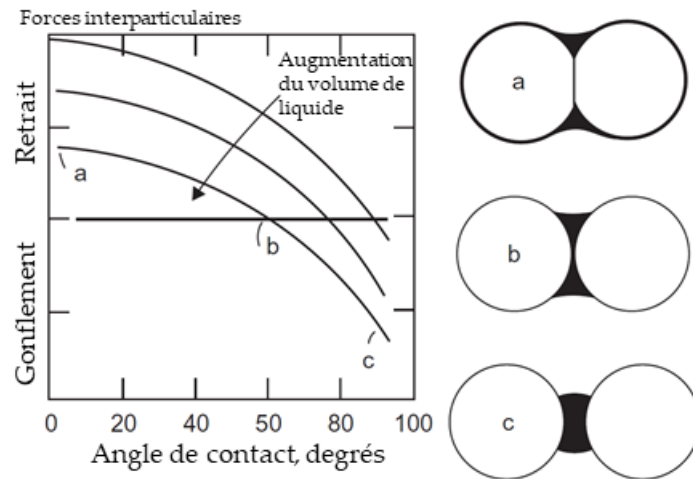


Figure I-19. Influence de l'angle de contact  $\theta$  et du volume de la phase liquide sur les forces de contact entre les particules. Les cas présentés sont de systèmes où il y a (a) une mouillabilité totale, (b) une mouillabilité partielle, (c) pas de mouillabilité entre le solide et le liquide. <sup>93</sup>

#### I.4.1.2.2 Stade intermédiaire: dissolution-précipitation

Lorsque l'empilement des particules ne peut plus évoluer par simple réarrangement, les effets de la solubilité et de la diffusion *via* le liquide deviennent dominants. Les équilibres thermodynamiques locaux régissent le transport de matière *via* un mécanisme de dissolution-précipitation. Ces phénomènes de dissolution et de précipitation permettent la poursuite de la densification.

La dissolution-précipitation se déroule en trois étapes : la dissolution à l'interface solide/liquide, le transfert des espèces chimiques dissoutes *via* le liquide (diffusion) et précipitation.

##### I.4.1.2.2.1 Dissolution à l'interface solide/liquide

Lorsqu'un solide a une certaine solubilité dans le liquide, la dissolution du solide vers la phase liquide s'accompagne d'une accommodation de la forme et se fait préférentiellement au niveau des aspérités des particules, zones convexes à fort potentiel chimique ou zones en compression.<sup>93</sup> La solubilité du solide dans le liquide est plus élevée aux points de contact, les forces capillaires mettant le solide en compression.

La taille des particules a un effet sur la solubilité (Équation I-13) :

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{4\gamma_{SL}\Omega}{DkT} \quad \text{Équation I-13}$$

où  $C$  est la solubilité des particules,  $C_0$  est la solubilité du solide présentant une surface plane,  $\gamma_{SL}$  est la tension interfaciale solide-liquide,  $\Omega$  est le volume atomique ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $D$  est le diamètre des particules,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température absolue. La solubilité des particules est inversement proportionnelle à leur taille.

##### I.4.1.2.2.2 Transport des espèces chimiques dissoutes

Le transport de matière *via* la phase liquide se déroule à des cinétiques plus élevées que celles observées en voie solide.<sup>95</sup> Pour le frittage en phase liquide classique, la présence de gradients de concentration d'espèces chimiques dans le liquide favorise leur transport par diffusion.

I.4.1.2.2.3 Précipitation

Les espèces dissoutes précipitent soit dans des zones en tension à faible potentiel chimique ou sur des particules plus grosses, ce qui équivaut alors à du mûrissement d'Ostwald.

Trois modes de densification sont possibles au cours de la dissolution-précipitation (Figure I-20 :

- (a) *L'aplatissement des contacts* : Le modèle de densification par dissolution-précipitation proposé par Kingery<sup>41</sup> suggère que (i) la densification passe par une dissolution préférentielle du solide aux points de contact qui provoque l'aplatissement des contacts, et que (ii) la matière transportée par la phase liquide précipite au niveau des cous. La croissance du cou s'accompagne donc d'un retrait.
- (b) *Le mûrissement d'Ostwald* : Ce mode implique la dissolution de petites particules suivie d'une précipitation sur les plus grosses. Ces dernières grossissent avec une accommodation de forme. Le mécanisme de transport prédominant est la diffusion d'espèces dans le liquide. Ce mode permet de combler efficacement la porosité, mais ne conduit pas forcément à un rapprochement des centres de particules.
- (c) *Croissance du cou entre deux particules par diffusion à l'état solide le long d'un film liquide très fin*:<sup>96</sup> Ce mode est très important dans le cas où le frittage de particules solides est accéléré grâce la présence d'une phase liquide en très faible quantité uniformément répartie. La densification s'effectue avec un rapprochement des centres, donc avec un retrait. Le processus d'allongement du cou s'arrête lorsqu'un équilibre entre la taille des grains et l'angle dièdre est atteint. Ce mécanisme est souvent négligé car il engage en partie une diffusion aux joints de grains dont la cinétique est inférieure à la diffusion *via* un liquide, mais ne peut pas être négligé lorsque le solide est très peu soluble dans la phase liquide.

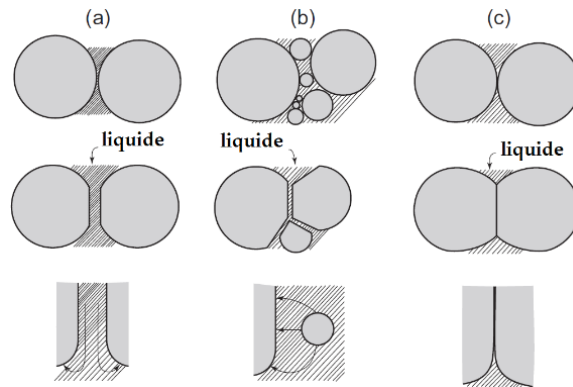


Figure I-20. Trois modes de densification lors du stade intermédiaire du frittage ; (a) aplatissement des contacts, (b) dissolution des petites particules, (c) liaisons à l'état solide.<sup>93</sup>

I.4.1.2.3 Stade final : frittage du squelette solide

A la fin de la dissolution-précipitation, le squelette solide du matériau est formé et dispose d'une densité relative d'environ 92 %. Les processus dominants au stade final du frittage en phase liquide ont des cinétiques plus lentes étant donné qu'ils mettent en jeu des mécanismes de transport de matière observés pour le frittage en phase solide. Notons parmi eux la poursuite du grossissement des grains même après que le système ait atteint sa densité maximale<sup>93</sup> et la coalescence des pores lorsque ceux-ci contiennent des gaz occlus, entraînant quelques fois une expansion volumique de l'échantillon.



### I.4.1.3 Frittage par flux visqueux

Le frittage par flux visqueux s'applique pour les matériaux amorphes, donc sans joints de grains.

Au cours du frittage, l'écoulement visqueux comble les pores par un transport de matière des zones en compression (surface de contact entre les particules) vers les zones en tension (surface du cou) sous l'influence de gradients de pression générés par leurs courbures.

La cinétique de l'écoulement visqueux influe de façon importante sur la microstructure. Celle-ci dépend essentiellement de la quantité de flux, de la viscosité et du cycle thermique. Il existe plusieurs modèles qui permettent de décrire les cinétiques du frittage en flux visqueux. Notons ceux de Frenkel, Mackenzie-Shuttleworth et Scherer.

#### I.4.1.3.1 Modèle de Frenkel

Le modèle de Frenkel part de l'hypothèse selon laquelle l'énergie dissipée par le flux visqueux est égale à l'énergie utilisée pour la surface spécifique.<sup>97</sup> Dans un modèle de deux sphères de même diamètre et nature chimique (Figure I-9), la cinétique de croissance du cou est donnée par l'Équation I-14 :

$$\left(\frac{X}{D}\right)^2 = \frac{3\gamma_{sg}}{D\eta(T)} t \quad \text{Équation I-14}$$

où  $\gamma_{sg}$  est la tension interfaciale solide-gaz,  $\eta(T)$  est la viscosité à une température donnée.

Ce modèle est valide lorsque les densités relatives des matériaux sont situées entre 60 et 80%.

#### I.4.1.3.2 Modèle de Scherer

Scherer a proposé un modèle géométrique pour le stade intermédiaire du frittage des solides amorphes, cependant il a été observé que celui-ci était valable pour des matériaux ayant des densités relatives situées entre 15 et 94 %.<sup>98-101</sup>

Le modèle de Scherer repose sur une rangée cubique formée par des cylindres concourants en des nœuds (Figure I-21b). La longueur  $L$  représente des chaînes de particules sphériques de rayon  $a$  jointes par des cous. La cellule élémentaire utilisée dans ce modèle est représentée à la Figure I-21a. Pendant le frittage, les rayons des cylindres augmentent et leurs longueurs subissent un retrait linéique (Figure I-21c). La densification s'arrête lorsque les bords des cylindres se touchent et que les mailles n'ont plus que de la porosité fermée.

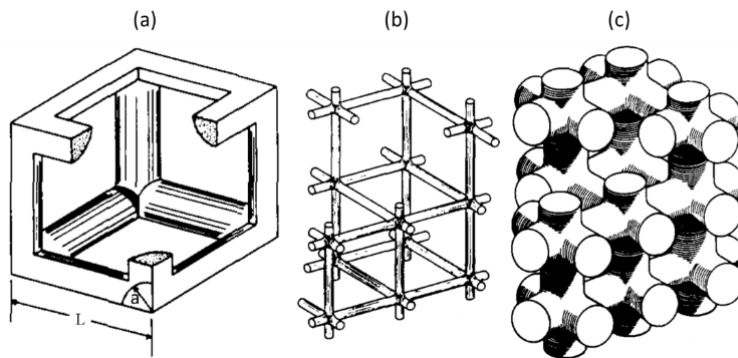


Figure I-21. Microstructure des matériaux dans le modèle de Scherer: (a) La maille élémentaire est de longueur  $L$  et dont le rayon du cylindre est  $a$ ; (b) Modèle avec une faible densité relative ( $\rho/\rho_s \approx 0,05$ ); (c) Modèle avec une forte densité relative ( $\rho/\rho_s \approx 0,50$ ).<sup>98</sup>

La densité relative des matériaux ( $\rho/\rho_s$ ) dans le modèle de Scherer se calcule selon l'Équation I-15 :

$$\frac{\rho}{\rho_s} = 3\pi \left(\frac{a}{L}\right)^2 - 8\sqrt{2} \left(\frac{a}{L}\right)^3 \quad \text{Équation I-15}$$

où  $\rho$  est la masse volumique apparente du matériau à un instant  $t$ ,  $\rho_s$  est la masse volumique théorique du solide (ou masse volumique de squelette).

Le calcul du taux de densification de la structure dans ce modèle s'appuie également sur l'hypothèse de dissipation de Frenkel.<sup>97</sup> Scherer propose une façon d'exprimer les variations de la compacité  $\rho/\rho_s$  en fonction du temps réduit  $k(t-t_0)$  ; où la constante  $k$  correspond à (Équation I-16):

$$k = \left(\frac{\gamma_{sg}}{\eta L_0}\right) \left(\frac{\rho_s}{\rho_0}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Équation I-16}$$

où  $\rho_s$  est la masse volumique initiale du matériau,  $\gamma_{sg}$  est l'énergie interfaciale solide-gaz,  $\eta$  la viscosité et  $t_0$  est un temps hypothétique où la densité est nulle.

La Figure I-22 est un exemple de calcul du taux de densification de la silice réalisé à différentes températures (1115 °C, 1185 °C, 1236 °C et 1327 °C), sous air et cycle thermique constant. Les densités relatives expérimentales des matériaux, déterminées par porosimétrie au mercure, sont en adéquation avec les valeurs théoriques obtenues avec le modèle de Scherer.

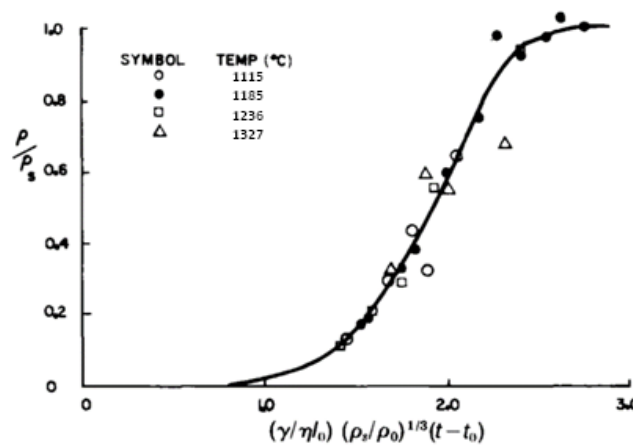


Figure I-22. Densité relative en fonction du temps réduit  $k(t-t_0)$  d'une silice. Le trait plein représente l'évolution de la densité relative d'un matériau suivant le modèle de Scherer.<sup>99</sup>

#### I.4.1.3.3 Modèle de Mackenzie-Shuttleworth

Le modèle de Mackenzie-Shuttleworth<sup>102</sup> est adapté aux matériaux contenant des pores fermés de forme sphérique. En raison de cette géométrie, celui-ci est surtout valable lorsque les densités relatives sont supérieures à 90 % ou à 94 % selon d'autres auteurs,<sup>103</sup> lors du stade final du frittage.

Ce modèle part de l'hypothèse selon laquelle un pore fermé de rayon  $r_1$  est entouré d'une écorce incompressible de rayon  $r_2$ , le reste du matériau étant considéré comme un continuum homogène (Figure I-22). La densité relative du matériau  $\rho$  est obtenue suivant l'Équation I-17 :

$$\rho = 1 - (r_1/r_2)^3 \quad \text{Équation I-17}$$

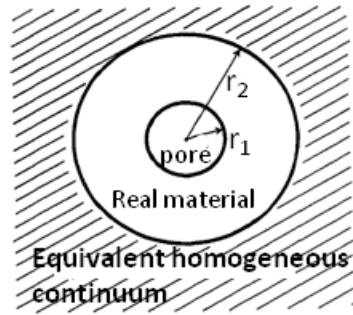


Figure I-23. Modèle de Mackenzie-Shuttleworth. A l'extérieur de la sphère de rayon  $r_2$ , le reste du matériau est remplacé par un continuum homogène.<sup>102</sup>

La valeur du rapport  $r_1/r_2$  diminue avec l'augmentation de la contrainte exercée par le continuum homogène sur pore ; ceci correspond au cas où un pore est isolé au sein d'une matrice et que la valeur de  $r_2$  est hypothétiquement proche de l'infini.

L'isolement des pores augmente avec la densification et le taux de densification dans le modèle de Mackenzie-Shuttleworth est donné par l'Équation I-18.<sup>104</sup>

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{3(1-\rho)}{4} \frac{2\gamma_{sg}}{\rho\eta r_1} \quad \text{Équation I-18}$$

où  $\eta$  est la viscosité du solide et  $\gamma_{sg}$  est l'énergie superficielle de l'interface solide-gaz.

#### I.4.1.4 Conclusion

Dans cette partie, les principes généraux des principaux types de frittage ont été présentés.

- Le frittage en phase solide se déroule en trois stades : la formation des cous lors du stade initial, la densification lors du stade intermédiaire et la fermeture et l'élimination de la porosité lors de la phase finale. La température est le paramètre clé du frittage en phase solide. Elle permet d'activer, dans un premier temps, les mécanismes de diffusion en surface (non densifiants), puis les mécanismes de diffusion en volume qui permettent la densification du système. La densification du système s'accompagne souvent d'une croissance granulaire, causée par la migration des joints de grains.
- Le frittage en phase liquide se déroule en trois stades également : le réarrangement au stade initial, la dissolution-précipitation au stade intermédiaire et le frittage du squelette solide au stade final. Dans ce type de frittage, le rôle de la solubilité est primordial. Lorsque celle-ci est élevée, le flux de matière transporté par le liquide devient important. Celui-ci peut servir de levier pour améliorer les cinétiques de densification.
- Le frittage en flux visqueux concerne les matériaux amorphes tels que la silice. Les modèles de Frenkel, de Scherer et de Mackenzie-Shuttleworth sont utilisés pour décrire respectivement le stade initial, le stade intermédiaire et le stade final du frittage. Ces modèles ont été confrontés à des résultats expérimentaux obtenus par des frittages à haute température.

## I.4.2 Frittage sous contraintes

### I.4.2.1 Frittage sous contrainte en phase solide

Le frittage libre introduit dans la partie précédente ne permet pas de densifier facilement tous les matériaux. L'application d'une contrainte mécanique augmente la pression

de contact entre les particules, fournissant au système une énergie supplémentaire qui permet d'augmenter les cinétiques de densification, d'abaisser les temps de frittage, de limiter la croissance des grains.

La Figure I-24 illustre l'évolution du couple température-pression lors du frittage d'une poudre de fer de 3  $\mu\text{m}$  pour atteindre une densité relative de 99 %. L'augmentation de la pression permet d'abaisser la température de frittage.

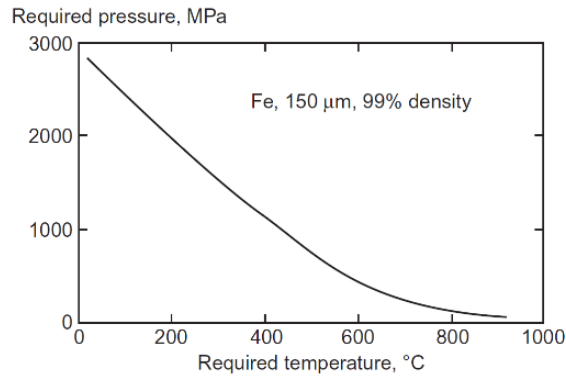


Figure I-24. Evolution du couple température-pression pour densifier à 99% des particules de fer de 150 $\mu\text{m}$ .<sup>105</sup>

Le modèle de frittage sous contrainte proposé par Coble en 1970,<sup>106</sup> suggère que la densification des matériaux se fait comme pour le frittage libre en trois stades; à savoir un stade initial, intermédiaire et final.

Dans le cas du frittage sous contrainte, les mécanismes de transport de matière « densifiants » se retrouvent tous amplifiés tandis que les mécanismes de transport de matière « non densifiants » sont peu influencés. En effet, en plus des mécanismes de diffusion du frittage classique, nous avons des mécanismes de transport de matière induits par la contrainte, à savoir : le fluage par diffusion en volume et/ou par diffusion aux joints de grains. En présence de contraintes élevées, la contribution des déformations plastiques, qui sont des mécanismes de diffusion associés au mouvement des dislocations, deviennent non négligeables.

#### I.4.2.1.1 Stade initial

La densification des matériaux pendant le stade initial du frittage sous contrainte se fait par réarrangement des particules et par des déformations plastiques<sup>107</sup> ou de la diffusion,<sup>108, 109</sup> selon la pression appliquée ( $P_a$ ), la limite d'élasticité ( $\sigma_e$ ) de la particule concernée, ainsi que de la température d'activation du mécanisme (Figure I-25). German<sup>105</sup> explique que les déformations plastiques sont prédominantes lors de la formation des premiers cous de frittage. En effet, lors de mise sous pression du système, les contraintes se concentrent au niveau des contacts entre les particules. Celles-ci sont à un niveau très élevé, souvent au-dessus de la limite d'élasticité du matériau. Suite à la formation des cous par le mécanisme de déformation plastique, le niveau de contraintes aux contacts entre les particules diminue jusqu'à atteindre une valeur proche de la limite d'élasticité du matériau.

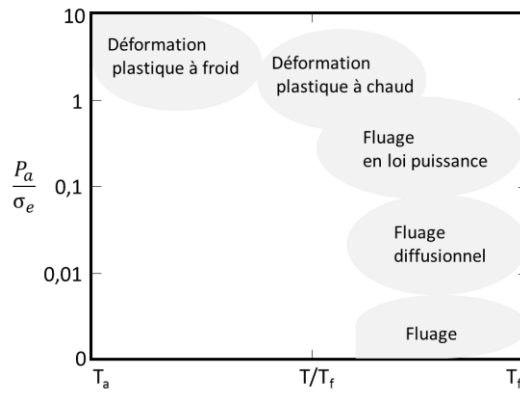


Figure I-25. Mécanismes de transport de matière prédominants en fonction de la pression appliquée ( $P_a$ ), de la limite d'élasticité du matériau ( $\sigma_e$ ) et du domaine de température ( $T_f$  est la température de fusion du matériau). Adaptation d'un graphique tiré de l'ouvrage de German.<sup>105</sup>

La croissance des cous lors du frittage sous contrainte en voie solide se fait par le processus de fluage. A l'échelle macroscopique, le fluage correspond à une déformation irréversible d'un matériau au cours du temps, qui résulte de la diffusion induite par une contrainte. A l'échelle atomique, celui-ci correspond à un déplacement d'atomes des zones de contact entre les grains (ou particules) en compression vers les zones en tension (pores) (Figure I-26).

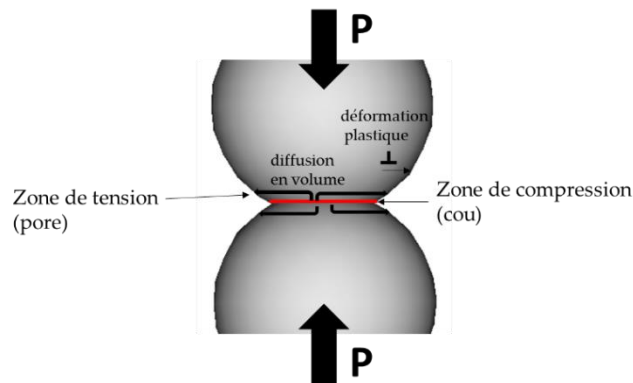


Figure I-26. Schéma de deux particules en compression. Le trait rouge représente un joint de grain au niveau du cou et les flèches noires, la trajectoire du transport de matière par fluage.

A la fin du premier stade, les cous de frittage sont formés et les phénomènes de diffusion assurent le transport de matière. Le matériau possède un squelette rigide avec de la porosité ouverte.

#### I.4.2.1.2 Stade intermédiaire

Le stade intermédiaire concerne la densification du squelette rigide formé lors du stade initial par des mécanismes de fluage en volume (de type Nabarro-Herring) et aux joints de grains (de type Coble).<sup>105</sup>

#### I.4.2.1.3 Stade final

A la fin du stade intermédiaire, le matériau a une densité relative d'environ 92 % et les pores fermés sont remplis de gaz. Coble a proposé deux hypothèses sur l'élimination des pores:<sup>106</sup>

- *hypothèse 1* : en partant d'un modèle assez similaire à celui de Mackenzie-Shuttleworth (Figure I-23), la fermeture d'un pore de rayon  $r_1$  considéré comme une zone à forte concentration en lacunes, se fait avec un flux radial de lacune partant de ce pore vers le matériau (dans le volume  $4/3\pi (r_2^3 - r_1^3)$ ). Le rayon  $r_2$  est assimilé à la moitié de la distance séparant deux pores.
- *hypothèse 2* : la fermeture des pores est contrôlée par des mécanismes de fluage en volume de type Nabarro-Herring.

#### I.4.2.2 Effet de l'application d'une contrainte lors du frittage en phase liquide

A l'aide de mesures expérimentales, Kingery *et al.*<sup>110</sup> ont montré que l'application d'une contrainte dans un système de frittage en phase liquide permet d'augmenter l'importance de la densification du compact par réarrangement, le taux de dissolution aux zones de contact entre les particules et aussi la déformation plastique. L'augmentation de l'un ou l'autre phénomène dépend des caractéristiques du système et de la pression appliquée.

Les cinétiques de densification se retrouvent ainsi augmentées vu que le coefficient de diffusion de matière en phase liquide est plus élevé que celui de la phase solide. L'expression du retrait volumique lors du frittage sous contrainte en présence d'une phase liquide est donnée par l'Équation I-19 :

$$\left(\frac{1}{3} \frac{\Delta v}{v_0}\right)^3 = \frac{24 k_2 \delta D_L C_0 V_0}{D^3 RT} \left(\frac{4\gamma_{lg}}{k_1 D} + P\right) t \quad \text{Équation I-19}$$

où  $\Delta v/v_0$  est le retrait volumique,  $k_1$  et  $k_2$  sont des constantes géométriques,  $\delta$  est l'épaisseur du film liquide entre deux particules solides,  $D_L$  est le coefficient de diffusion du solide dans le liquide,  $C_0$  est la solubilité du solide dans le liquide,  $\gamma_{lg}$  est l'énergie superficielle de l'interface liquide-gaz,  $D$  est le diamètre initial des particules,  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  est la température absolue et  $P$  est la pression appliquée.

#### I.4.2.3 Conclusion

L'application d'une contrainte lors du frittage augmente la pression de contact entre les particules, fournissant au système une énergie supplémentaire contribuant à la densification *via* des mécanismes de transport de matière par fluage et quelquefois avec des déformations plastiques. Pour le stage final du frittage, deux hypothèses sont proposées pour expliquer le mécanisme de fermeture des pores: (i) ceux-ci sont considérés comme étant une concentration de lacunes éliminées par migration à travers tout le matériau ou (ii) les pores sont fermés par un mécanisme de fluage en volume de type Nabarro-Herring.

La présence d'une phase liquide lors du frittage sous contrainte permet d'amplifier les cinétiques de densification et les retraits volumiques des matériaux ; cela essentiellement grâce à des transports de matière rendus plus rapides par l'intermédiaire du liquide.

## I.5 Techniques les plus utilisées : application au frittage de la silice

Actuellement, il existe un bon nombre de techniques et procédés de frittage. Loin de proposer une liste exhaustive, nous avons choisi de présenter les techniques de frittage les plus utilisées comme le frittage conventionnel, le frittage microonde, le hot pressing (HP) et le hot isostatic pressing (HIP) et le spark plasma sintering (SPS).

Les exemples concerneront essentiellement la silice, matériau étudié dans le cadre de cette thèse. Un exemple sur la densification de composites nanostructurés à matrice de silice est également donné dans le cas du SPS.

### I.5.1 Frittage libre

#### I.5.1.1 Frittage conventionnel

C'est la plus simple et la plus utilisée des technologies de frittage. Un compact de poudre est soumis à une température, souvent comprise entre 55 et 65 % de la température de fusion, pour obtenir un matériau dense. En plus de sa mise en œuvre simple, cette technologie est la moins limitée en termes de forme et de taille des matériaux pouvant être frittés. Cependant, elle est gourmande en énergie car la densification repose sur les mécanismes de diffusion en volume activés à haute température.

Le frittage conventionnel se fait dans des fours électriques, certains offrant la possibilité d'atteindre 3000 °C et de contrôler l'atmosphère de frittage. La chaleur est transmise à l'échantillon par des mécanismes de convection et rayonnement, donc des gradients de température peuvent exister entre la surface et le volume de l'échantillon.<sup>111, 112</sup>

Popma et de Hosson<sup>113</sup> ont étudié le frittage conventionnel, sous air, de particules de silice colloïdale obtenues par voie sol-gel, dont les tailles sont 25, 50 et 90 nm. Les conditions de frittage pour obtenir des monolithes denses sont présentées dans le Tableau I-3.

*Tableau I-3. Conditions de frittage nécessaires pour avoir des monolithes denses à partir de particules de silice colloïdale de différentes tailles.*

Taille de particules (nm)	Température (°C)	Temps (h)
25	1100	3
50	1100	20
90	1100	40

La température de démarrage du frittage de la silice (onset temperature) définie par l'auteur est de 1100 °C pour les particules de 50 et 90 nm et un peu moins de 1000 °C pour les particules de 25 nm.

#### I.5.1.2 Frittage microonde

Sur le spectre électromagnétique, les microondes ont un domaine de fréquence situé entre 300 MHz et 300 GHz. Lors du frittage microonde, l'interaction entre les ondes électromagnétiques (souvent de 915 MHz ou 2,15 GHz) et l'échantillon permet un chauffage volumique de celui-ci par la conversion de l'énergie électromagnétique en énergie

thermique,<sup>114</sup> ce qui permet de s'affranchir des gradients de température souvent rencontrés en frittage conventionnel. Toutefois, dans le cas de matériaux isolants, le chauffage se fait de façon indirecte *via* un suscepteur qui restitue l'énergie microonde par un rayonnement infrarouge. Des gradients thermiques peuvent ainsi être induits et entraîner des hétérogénéités microstructurales.

Les fours microondes destinés au frittage permettent d'atteindre des températures allant jusqu'à 2000 °C et de contrôler l'atmosphère de frittage. L'une des difficultés majeures associée aux fours microondes demeure la connaissance précise de la température réelle au niveau de l'échantillon.

Le frittage microonde permet d'amplifier les mécanismes de diffusion et de réduire les temps de frittage. De plus, suite à un bon contrôle microstructural, les matériaux frittés avec cette technique ont de meilleures propriétés physiques par rapport à ceux obtenus par frittage conventionnel.<sup>114</sup>

A titre d'exemple, cette technique a été utilisée pour fritter de la fumée de silice.<sup>115</sup> En partant d'un matériau cru de 44,5 % de densité relative constitué de particules de silice de 110 nm, un monolithe dense a été obtenu après frittage à 1000 °C pendant 3 min.

Plus récemment, Chung *et al.*<sup>116</sup> l'ont utilisée pour l'élaboration un composite nanostructuré à partir de particules de titanate de baryum encapsulées dans de la silice BaTiO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> (BaTiO<sub>3</sub> de 500nm de diamètre et couche de silice de 5nm – 500BT@5Si) (Figure I-27a). Le frittage a été fait à une température de 1200 °C pendant 5min et le composite obtenu avait une densité de 92 %. La micrographie MEB (Figure I-27b) permet de voir que la croissance granulaire a été évitée et les propriétés diélectriques confirment la préservation de l'écorce de silice. La diffraction des rayons X (Figure I-27c) permet de mettre en évidence la formation d'une interphase de fresnoite Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> à partir de 830 °C. La formation d'interphases induite par les hautes températures mises en œuvre altère souvent les propriétés physiques des matériaux fonctionnels.<sup>116</sup>

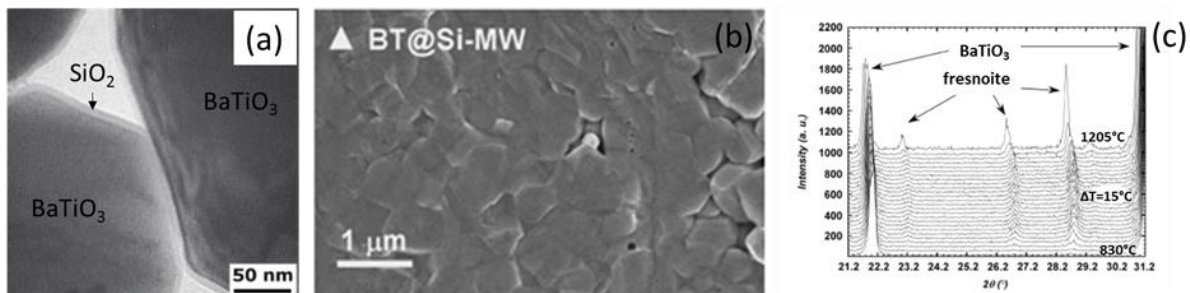


Figure I-27. (a) Particules 500BT@5Si, (b) Micrographie MEB du composite BaTiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> obtenu par frittage microonde à 1200°C pendant 5min et (c) diffractogramme in-situ en température entre 830 et 1205°C de particules de 500BT@5Si.<sup>116</sup>

## I.5.2 Frittage sous contraintes

### I.5.2.1 Hot Pressing (HP)

Le hot pressing est une technologie de frittage sous contrainte réalisée à des températures inférieures à 1350 °C et des pressions allant de 10 à 50 MPa.

La poudre ou le matériau cru est placé(e) dans une enceinte (moule et pistons) permettant l'application d'une contrainte lors du frittage. Celle-ci est appliquée à l'aide d'une presse. Les



moules utilisés en HP sont généralement en graphite, mais peuvent également être en diborure de titane ou en alumine.<sup>117</sup> La densification des matériaux en hot pressing peut être améliorée en utilisant des additifs et/ou en réalisant le frittage sous vide.<sup>104</sup>

Quelques études sur la densification par hot pressing de la silice ont été faites.<sup>118-120</sup> L'étude de Vasilos<sup>121</sup> sur la densification des verres de silice a montré que des densités relatives de 97 %, y compris pour des objets de grande taille, pouvaient être obtenues en frittant des particules micrométriques de différentes tailles (~300 $\mu$ m, ~90 $\mu$ m et 5 $\mu$ m) sous une pression de 17 MPa (2500 lb.in<sup>-2</sup>) et une température de 1200 °C.

Decottignies *et al.*<sup>118</sup> ont réalisé du HP sur des gels de silice calcinés à 800 °C pendant 2 h avec des températures entre 1150 et 1365 °C atteintes avec une rampe de montée de 70 °C/min, et une pression de 42,6 MPa appliquée selon différents modes (Figure I-28). Dans ces conditions expérimentales, des verres densifiés (100% de densité relative) et transparents ont été obtenus. Il s'avère que la température de densification est moins importante pour les gels de silice contenant une plus grande quantité d'eau, et aussi que le mode d'application de la pression joue un rôle important sur le maintien ou non de l'eau dans le matériau densifié. La quantité d'eau résiduelle dans le matériau est plus importante lorsque la pression est appliquée suivant le mode 2 par rapport au mode 1. Dans le mode 1, elle se vaporise aux hautes températures vu que la pression est de quelques unités de MPa; dans le mode 2, la pression du système est supérieure à la pression critique, ce qui permet de maintenir l'eau en phase liquide. Suivant le mode 4, la déshydroxylation pendant le frittage est considérablement réduite car une partie de l'eau est évaporée au premier palier de température, avant l'application de la pression.

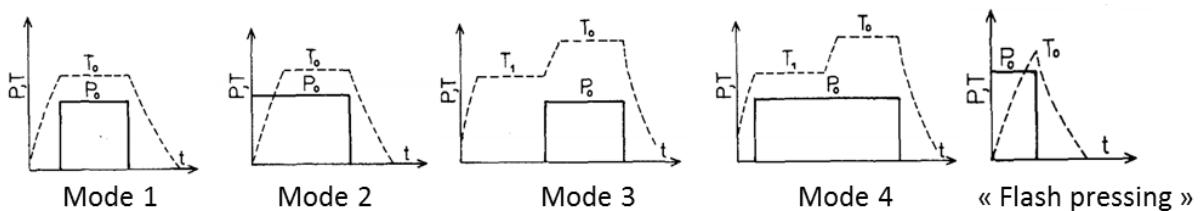


Figure I-28. Différents modes d'application de pression.<sup>118</sup>

Dans cette même étude, il a été montré que la présence d'ions HO<sup>-</sup>, augmentée par l'ajout de modificateurs de réseau comme La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pouvait catalyser la précipitation de cristaux de quartz  $\alpha$  ou de cristobalite  $\alpha$  dans la matrice de silice et que l'application de la pression suivant le mode "flash pressing" pouvait limiter celle-ci.

### I.5.2.2 Hot Isostatic Pressing (HIP)

Le pressage isostatique à chaud (hot isostatic pressure – HIP) est une technologie de frittage sous contrainte réalisée à des températures allant jusqu'à 2000 °C et à des pressions situées entre 20 et 200 MPa.

Le matériau cru est placé dans une enceinte de confinement. En augmentant la température, la pression augmente et est transmise de façon homogène sur tout l'échantillon par l'intermédiaire d'un gaz inerte, généralement de l'argon.

Le HIP est une technologie qui permet d'obtenir des matériaux bien densifiés avec des propriétés physiques améliorées. Il est souvent utilisé pour reconditionner des matériaux endommagés par fatigue ou par fluage.<sup>104</sup>

Peu d'études ont été faites sur le HIP de la silice pure.<sup>122, 123</sup> Les conditions expérimentales souvent utilisées pour avoir des matériaux totalement densifiés sont essentiellement une température de 1200 °C, une pression de 200 MPa pendant 2 h. La température maximale de densification peut légèrement varier suivant la concentration des groupements HO dans le réseau siliceux. La température de frittage diminue légèrement lorsque la concentration des groupements HO est assez importante, donc quand la viscosité est faible.<sup>122</sup>

### I.5.2.3 Le spark plasma sintering (SPS)

Le spark plasma sintering (SPS) est la technologie la plus utilisée parmi les ECAS (Electric Current Assisted Sintering). Egalement connu sous les acronymes FAST (Field Assisted Sintering Technique), le SPS est une technique de frittage sous contrainte qui se distingue des autres par son mode de chauffage de l'échantillon. Le chauffage se fait en faisant passer un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) de forte intensité et de faible tension à travers les électrodes de la presse, les pistons, la matrice (en graphite ou en WC-Co) et parfois à travers l'échantillon lorsque celui-ci est conducteur. Lorsque l'échantillon est isolant, le courant ne passe que par les moules.

La technologie ECAS dispose également de nombreuses variantes telles que le PECS (Pulsed Electric Current Sintering),<sup>124</sup> le PAS (Plasma Assisted Sintering),<sup>125</sup> le PDS (Pulse Discharge Sintering),<sup>126</sup> le P<sup>2</sup>C (Plasma Pressure Compaction)<sup>127</sup> et le FS (Flash Sintering).

#### I.5.2.3.1 Dispositif de frittage <sup>128</sup>

La Figure I-29 présente le schéma de principe du dispositif de frittage SPS. Les poudres sont introduites dans une enceinte (matrice + pistons) permettant d'appliquer une contrainte uniaxiale lors du frittage.

Les moules en graphite permettent d'atteindre des températures de consolidation de l'ordre de 2000 °C et des pressions uniaxiales d'environ 200 MPa. Les moules à base de carbure de tungstène (WC-Co) permettent d'atteindre des pressions allant jusqu'à 600 MPa mais sont limités à des températures de l'ordre de 700 °C.

Pour le frittage de céramiques à haute température, il est d'usage de placer une feuille de graphite sur la paroi interne de la matrice et entre les pistons et la poudre. Ceci permet d'éviter tout contact entre la poudre et les parois de l'enceinte, mais aussi de faciliter le démoulage de l'échantillon après frittage.

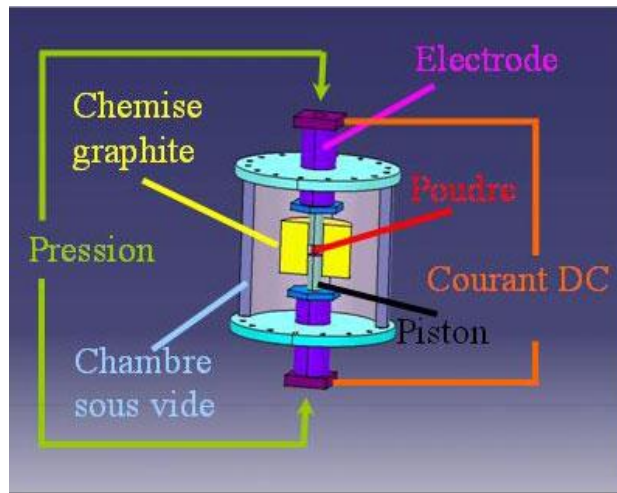


Figure I-29. Schéma de principe du frittage SPS.<sup>128</sup>

L'enceinte est ensuite placée dans une chambre étanche dans laquelle l'atmosphère peut être contrôlée. Ceci permet de réaliser des frittages sous vide secondaire (jusqu'à  $6.10^{-3}$  Pa), atmosphère neutre (argon, azote), réductrice (hydrogène) ou oxydante (air, oxygène). Dans ce dernier cas, les enceintes en graphite sont à éviter au-delà d'une certaine température.

Le SPS permet, grâce à l'effet joule, d'atteindre des vitesses de montée en température allant jusqu'à 1000°C/min.

#### I.5.2.3.2 Frittage de la silice

T. Goto *et al.*<sup>129</sup> ont étudié le frittage d'une poudre de SiO<sub>2</sub> amorphe commerciale (Admatechs Ltd, Japon) de taille < 500 nm en méthode conventionnelle et en SPS dans les mêmes conditions de température. Les conditions expérimentales utilisées et les densités relatives obtenues sont présentées dans le Tableau I-4. Le frittage conventionnel (FC) est réalisé sous air, avec une rampe de montée en température de 10 °C/min et une durée de palier de 2 h. Le frittage par SPS, lui, a été réalisé sous vide, avec une pression de 100MPa, une rampe de montée en température de 100 °C/min et une durée de palier de 10 min.

Tableau I-4. Densités relatives de matériaux obtenues à partir d'une poudre commerciale de SiO<sub>2</sub> densifiée à différentes températures par frittage conventionnel (FC) pendant 2h et par spark plasma sintering (SPS) à 100 MPa pendant 10 min. \*cristallisation partielle du matériau.<sup>129</sup>

	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1250°C	1300°C	1350°C	1400°C
FC	-	-	-	92,5%	96,2%	98,2%	98,9%	99,8%	99,3%*
SPS	92,7%	95%	97,6%	98,2%	99,3%	-	100%	-	99,7%

Cette étude permet de mettre en évidence l'efficacité SPS sur la densification du système par rapport au frittage conventionnel. Un matériau totalement densifié et amorphe est obtenu par SPS à 1300 °C pendant 10 min, alors qu'à la même température en frittage conventionnel, une densité de 98,9 % est obtenue après 2 h de traitement. Le SPS permet également de stabiliser le matériau sous une forme amorphe, évitant la cristallisation partielle observée en frittage conventionnel à 1400 °C.

Mayerhöfer *et al.*<sup>130</sup> ont consolidé un verre de silice par SPS à partir d'une poudre d'acide silicique commerciale (HDKT40, Wacker Chemie AG) dont les particules primaires ont

une taille < 10 nm. Le frittage a été réalisé à 1000°C sous vide, une rampe de montée en température de 100 °C/min, une pression de 100 MPa et une durée de palier de 5 min. Un traitement thermique post-frittage est réalisé à 900 °C pendant 5 h sous air afin d'éliminer le graphite à la surface de l'échantillon. Aucune information sur la densité relative n'est donnée, mais le matériau a une transmission optique de 63 % dans le domaine de la lumière visible.

Pour des gammes de températures et pressions plus basses, Dibandjo *et al.*<sup>131</sup> ont fritté de la silice SBA-15 sous 25MPa et 600°C pendant 5min avec une rampe de montée en température de 100°C/min. Les densités relatives obtenues sont d'environ 30 %.

#### I.5.2.3.3 Frittage de composites nanostructurés à matrice siliceuse

Les exemples précédents ont montré que la densification de la silice en SPS se fait généralement à des températures supérieures à 1000 °C atteintes avec une rampe de montée de 100 °C/min, une pression de 100 MPa et sur des temps de traitement très courts (quelques minutes). Cette dernière caractéristique présente un avantage important lorsqu'on veut densifier un matériau tout en limitant le grossissement granulaire ou les phénomènes de coalescence.

Chung *et al.*<sup>116,132</sup> ont élaboré des composites nanostructurés BaTiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> par SPS en partant de particules de titanate de baryum (BaTiO<sub>3</sub>) de 500 nm enrobées dans une couche de SiO<sub>2</sub> de 5 nm d'épaisseur (BT500@Si5) (Figure I-30a). Le Tableau I-5 est un récapitulatif des conditions expérimentales testées et des densités relatives obtenues :

Tableau I-5. Conditions de frittage et densités relatives des composites nanostructurés BaTiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

Paramètres Poudre	rampe (°C/min)	T (°C)	P (MPa)	t (min)	atm.	recuit (T, t)	d <sub>rel</sub> (%)	référence
BT500@Si5	100	1050	50	3	argon	-	82	(116)
BT500@Si5	100	1100	50	-	vide	800°C, 12h	97	(132)

Les micrographies présentées aux Figure I-30b et Figure I-30c permettent de voir que l'architecture du matériau fritté est préservée à une échelle nanométrique et qu'il n'y a pas de grossissement de grains.

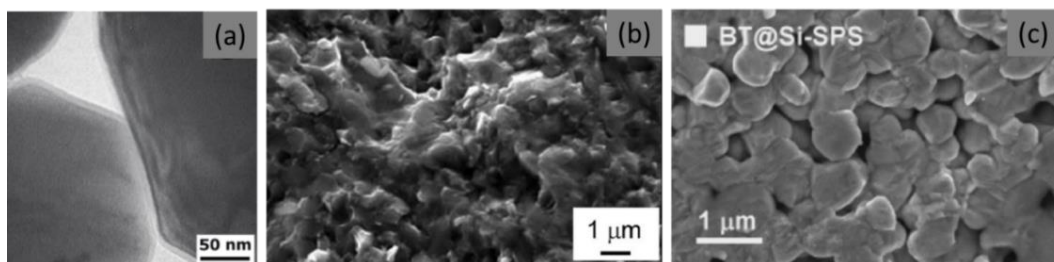


Figure I-30. Micrographies (a) MET des nanoparticules BT500@Si5, (b) MEB du composite fritté à 1100 °C puis recuit à 800 °C, avec 97 % de densité relative<sup>132</sup>, (c) MEB du composite fritté à 1050 °C, avec 82 % de densité relative.<sup>116</sup>

Cependant, à des températures supérieures à 850 °C, le baryum diffuse dans la silice pour former une interphase de fresnoite Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. La présence de celle-ci dans l'échantillon fritté par SPS est prouvée par un profil de concentration [Ba]/[Si] et par la présence de cristaux dont la distance interréticulaire de 2,64 Å correspondant à cette phase (Figure I-31a et Figure I-31b).

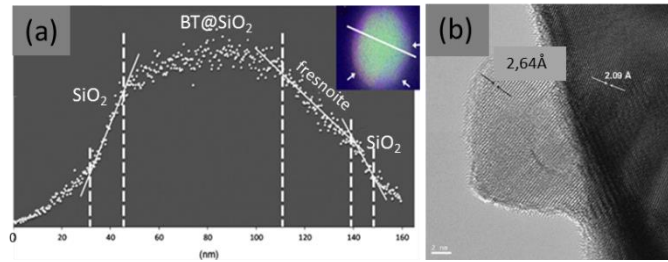


Figure I-31. (a) Profil de concentration [Ba]/[Si] obtenu sur le long de la ligne blanche tracée sur la cartographie EDS qui se trouve en haut et à droite de l'image. (b) Micrographie MET HR d'un cristal avec une distance interréticulaire de 2,64 Å. Ces deux figures permettent de mettre en évidence la présence de fresnoite.<sup>116</sup>

Dans l'élaboration de composites, l'interdiffusion qui conduit à la formation d'interphases est souvent présentée comme un inconvénient. Dans la plupart des cas, l'interphase peut altérer les propriétés physiques des matériaux.

#### I.5.2.4 Conclusion

Ces quelques exemples sur le frittage de la silice ou de composites permettent d'avoir une idée sur les avantages et les limites de chacune de ces technologies.

Le frittage libre est intéressant pour la densification de la silice à haute température, entre 1000 et 1100°C. Le temps de frittage est de quelques minutes pour la technologie microonde tandis que plusieurs heures sont nécessaires pour le frittage conventionnel.

Les technologies de frittage sous contraintes nécessitent également de hautes températures pour avoir des matériaux totalement densifiés.

La technologie SPS permet de densifier plusieurs types de matériaux (ou structures) à des températures inférieures par rapport au frittage conventionnel. Elle permet aussi de contrôler l'atmosphère, d'atteindre des rampes de montée en température très élevées (~1000°C/min) et des temps de frittage très courts (quelques minutes), ce qui permet d'éviter respectivement la diffusion en surface aux basses températures et un grossissement granulaire au cours du frittage.

Le SPS reste une technique pour laquelle la densification des matériaux nécessite des températures élevées ; cela peut avoir des inconvénients tels que l'interdiffusion d'ions ou d'atomes lorsque le système est multiphasé. Cela peut, dans certains cas, altérer les propriétés physiques du matériau final. Actuellement, des travaux sur le frittage SPS basse température et haute pression se développent. Ils consistent en l'ajout d'une très faible quantité d'eau dans la poudre avant de procéder au frittage. Des résultats concluants ont été présentés par Guillon *et al.*,<sup>133, 134</sup> qui ont obtenu des céramiques denses de ZnO à 400°C en présence d'eau dans la poudre de départ, alors qu'une température supérieure à 800°C est nécessaire d'ordinaire.<sup>135, 136</sup> En variant le taux d'hydratation des poudres, Hérisson de Beauvoir a également utilisé le SPS à basse température et haute pression dans le cadre de sa thèse, pour densifier à une température inférieure à 400°C, des matériaux avec des faibles températures de décomposition comme  $K_2Cu(CO_3)_2$ ,  $Na_2Cu(CO_3)_2$ ,  $NH_4FeP_2O_7$  et  $MnSO_4$ , atteignant des densités relatives supérieures à 95%. Ces travaux ouvrent de nouvelles perspectives à cette technique.<sup>137</sup>

## I.6 Vers des techniques de frittage à basse température

Il existe actuellement des procédés de densification des matériaux à basse température (généralement  $T < 350^{\circ}\text{C}$ ) mises en œuvre en conditions hydrothermales comme le reactive Hydrothermal Liquid Phase Densification (rHLPD), le cold sintering process (CSP) récemment développé par C.A. Randall et son équipe, et enfin le « hydrothermal hot pressing ».

Pour chacune de ces technologies et procédés, des exemples de processus de préparation, conditions expérimentales utilisées et densités relatives obtenues seront présentées. Cela aura pour but d'avoir un ordre d'idée sur les gammes de température nécessaires pour densifier les matériaux, et dans certains cas, les conséquences que cela peut avoir sur la microstructure. Les exemples concerneront essentiellement la silice ou les composites à matrice siliceuse étant donné que ce sont les matériaux qui sont en lien direct avec la thèse. Pour les techniques comme le rHLPD et le CSP, la densification d'autres matériaux sera présentée vu qu'il n'y a pas encore d'articles publiés sur la silice.

### I.6.1 Le “reactive Hydrothermal Liquid Phase Densification” (rHLPD)

Le « reactive Hydrothermal Liquid Phase densification » (rHLPD) est un procédé qui permet de densifier des matériaux à basse température ( $< 300^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$ ), qui a été développé et breveté par Riman de l'Université de Rutgers.<sup>138</sup> Il est actuellement utilisé à l'échelle industrielle.

#### I.6.1.1 Définition

Le rHLPD est un procédé de densification basé sur des principes de réactions hydrothermales, d'infiltration, de cristallisation et de frittage en phase solide.<sup>138-140</sup> Il permet de former des monolithes ou des composites bien densifiés à basse température.

Ce procédé n'est pas à confondre avec le « hydrothermal reaction sintering- (HRS) »<sup>141-143</sup> qui sert également à densifier des poudres par des réactions hydrothermales. Pour le HRS, on part de poudres métalliques que l'on oxyde par l'intermédiaire d'un solvant dans un état supercritique dans une capsule en platine hermétiquement fermée. La densification se fait en plaçant la capsule dans un autoclave ; celui-ci est soumis à une température d'environ  $1000^{\circ}\text{C}$ , une pression d'environ  $100\text{ MPa}$  par l'intermédiaire d'un gaz inerte et ce, pendant quelques heures.

#### I.6.1.2 Processus de densification

La densification se fait suivant une séquence proposée à la Figure I-32 :

Etape A. Elaboration d'une matrice poreuse avec un réseau de pores ouverts interconnectés, mise en forme par des méthodes conventionnelles telles que l'enduction par trempage, pressage à froid, coulage, extrusion, voie sol-gel, etc. Expérimentalement, la matrice poreuse peut être calcinée pour éliminer les liants utilisés lors de la mise en forme.

Etape B. Infiltration de la matrice poreuse par un liquide composé d'une solution dans lequel il y a des anions ou cations réactifs.

Etape C. Une réaction hydrothermale entre les ions et la matrice poreuse est initiée et se poursuit à des cinétiques élevées à des températures inférieures à 400 °C. Le produit formé comble progressivement les pores.

Lorsque le volume molaire de l'infiltrat est supérieur à celui de la matrice poreuse, la formation du produit se fait depuis la matrice poreuse vers le pore afin de combler celui-ci et former un matériau dense. Dans l'autre cas, la nucléation du produit peut prendre place de façon homogène dans les pores et la croissance en épitaxie du cristal se fait des pores vers l'interface de la matrice poreuse en dissolution. Dans les conditions adéquates, chaque pore agit comme un motif à partir duquel la croissance du cristal sera guidée. A la fin de l'étape C, un matériau dense peut être obtenu.

Une notation spécifique liée aux matériaux densifiés par ce procédé est proposée par l'auteur.<sup>139</sup> En effet, celle-ci est d'écrire la formule chimique du matériau élaboré et d'inclure entre [ ] la nature de la matrice poreuse ayant servie au départ. L'exemple que nous allons introduire (Figure I-32) est celui de la densification de BaTiO<sub>3</sub> en partant d'une matrice poreuse de TiO<sub>2</sub>, donc BaTiO<sub>3</sub>[TiO<sub>2</sub>].

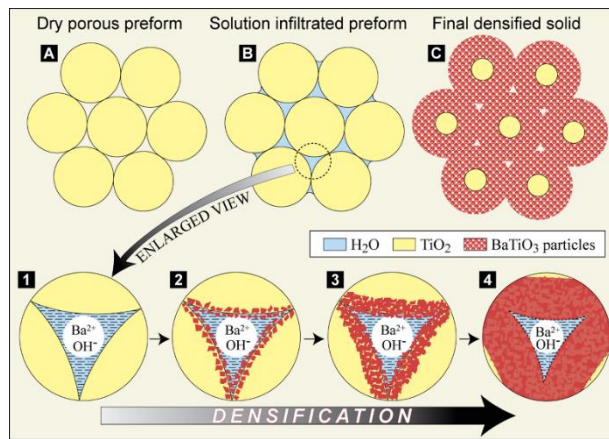


Figure I-32. Procédé d'élaboration d'un matériau par rHLPD.<sup>139</sup>

Les réactions hydrothermales se font en utilisant un rapport molaire Ba:Ti de 1,5 et une solution d'hydroxyde de barium (Ba(OH)<sub>2</sub>) à 1M. Le processus d'infiltration se fait en deux étapes : une solution peu concentrée est d'abord utilisée pour éviter que les forces capillaires induisent des contraintes susceptibles de fragiliser mécaniquement le matériau ; puis la solution de Ba(OH)<sub>2</sub> est ajoutée au goutte à goutte jusqu'à infiltration totale du matériau. La matrice infiltrée est ensuite placée dans un réacteur placé dans un autoclave, et soumis à des températures entre 90 et 240°C pendant 72h pour activer les réactions hydrothermales conduisant à la densification. Les matériaux obtenus ont des densités relatives allant de 82 à 90 %.

Ce procédé a également été testé pour densifier d'autres matériaux comme SrTiO<sub>3</sub>, Ca(PO<sub>4</sub>)F<sub>2</sub>, Sr(PO<sub>4</sub>)(OH)<sub>2</sub> ou des composites CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.

### I.6.1.3 Conclusion

Cette technique permet d'élaborer des composites<sup>138</sup> et des monolithes avec des densités relatives supérieures à 80% à basse température (< 300°C - 400 °C) par des réactions hydrothermales. Celle-ci peut également potentiellement servir dans un but de fermer la porosité ouverte de matériaux déjà frittés.

## I.6.2 Le “cold sintering process” (CSP)

Le cold sintering process (CSP) a été très récemment développé à l’Université d’Etat de Pennsylvanie dans le groupe du Pr Clive A. Randall. Ce procédé permet de densifier des matériaux à des températures moins élevées par rapport aux autres technologies de frittage comme le montre la Figure I-33 sur les températures de frittage du titanate de barium ( $\text{BaTiO}_3$ ). A ce jour, un brevet a été déposé<sup>144</sup> et une dizaine d’articles ont été publiés.<sup>57-67</sup>

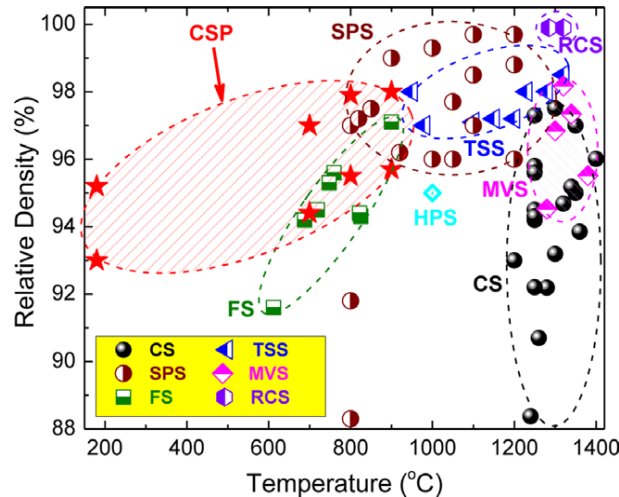


Figure I-33. Températures de frittage de  $\text{BaTiO}_3$  nanométrique selon les technologies et procédés de frittage utilisés : CS-conventional sintering, SPS-Spark Plasma sintering, FS-flash sintering, RCS-rate controlled sintering, HPS-High Pressure Sintering, MVS-Microwave sintering, TSS-Two Steps sintering.<sup>61, 66</sup>

### I.6.2.1 Définition

Le cold sintering process (CSP) est un procédé de frittage sous contrainte qui se distingue des autres par la présence d’une phase liquide transitoire dans la poudre destinée au frittage afin de contribuer au transport de matière destiné à la densification, avec un système qui n’est pas totalement étanche. Selon Randall *et al.*,<sup>64</sup> ce procédé est inspiré du frittage hydrothermal (hydrothermal sintering).

### I.6.2.2 Dispositif de frittage

La Figure I-34a présente le schéma de principe du dispositif du CSP. La poudre mélangée à un solvant est placée dans une enceinte (moule et pistons) permettant l’application d’une contrainte lors du frittage. Celle-ci est appliquée à l’aide d’une presse hydraulique (Figure I-34b). Les pistons sont des cylindres pleins qui ne garantissent pas l’étanchéité du système.

Le système peut être chauffé de deux manières différentes, à l’aide :

- d’un collier chauffant (Figure I-34 c-d)
- de deux plaques chauffantes (Figure I-34b) placées en haut et en bas de l’enceinte.



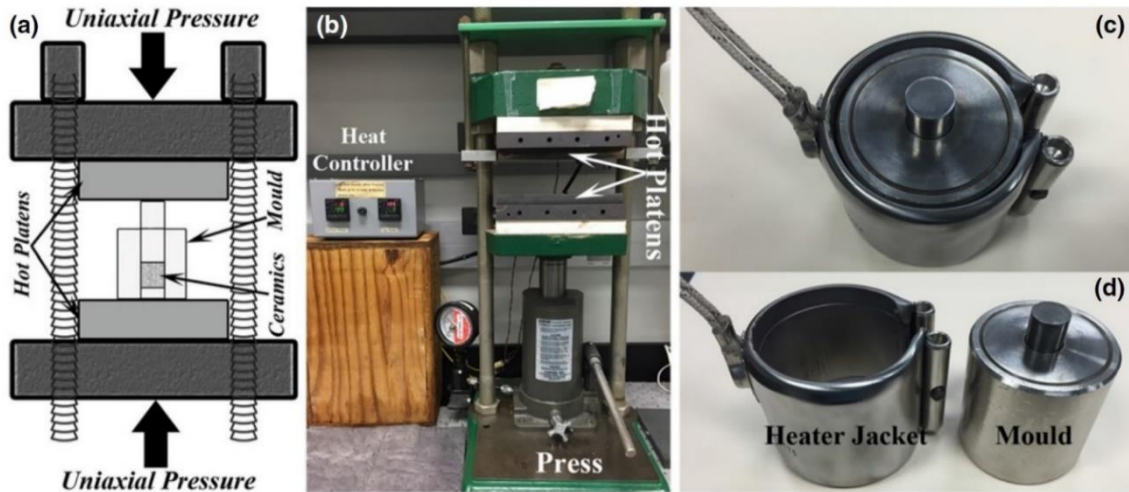


Figure I-34. (a) Schéma de principe du dispositif du cold sintering process. Photographies du (b) dispositif du système de mise sous pression sur lequel sont montés deux plaques chauffantes (c) moule équipé de pistons enveloppé par un collier chauffant (d) moule équipé de pistons.<sup>61</sup>

Les conditions de frittage utilisées varient selon les matériaux :

- Température : 25-350 °C
- Pression : 50-500 MPa
- Quantité de solvant : 1-30 %<sup>mass</sup>
- Temps : 1-180 min

Le dispositif, assez simple, n'est pas très onéreux par rapport à l'équipement nécessaire pour le SPS. Il ne permet à ce jour d'atteindre que des formes simples de matériaux.

La préparation des poudres dépend de la solubilité du matériau et des cinétiques de dissolution. Trois cas sont identifiés<sup>61</sup> (Figure I-35) :

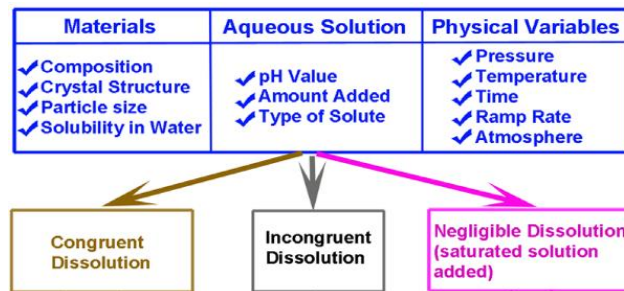


Figure I-35. Paramètres à prendre en compte pour réaliser un frittage avec le procédé CSP et différents types de dissolution.<sup>61</sup>

- pour les matériaux à dissolution congruente (dissolution simple), tels les chlorures, nitrates, phosphates, la poudre est simplement mélangée avec de l'eau avant le frittage
- pour les matériaux à dissolution incongruente (dissolution préférentielle d'ions), la présence d'une surface passivée sépare le liquide de la phase cristalline (Figure I-36) empêchant par la même occasion la précipitation et donc la densification. Pour contourner ce problème, Randall *et al.*<sup>61, 66, 67</sup> ont par exemple utilisé, pour le frittage de BaTiO<sub>3</sub> qui présente ce type de dissolution, une suspension aqueuse de Ba(OH)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> au lieu de l'eau pure. L'utilisation de cette suspension permet de limiter très fortement la dissolution préférentielle des ions Ba<sup>2+</sup> et permet la densification du système.

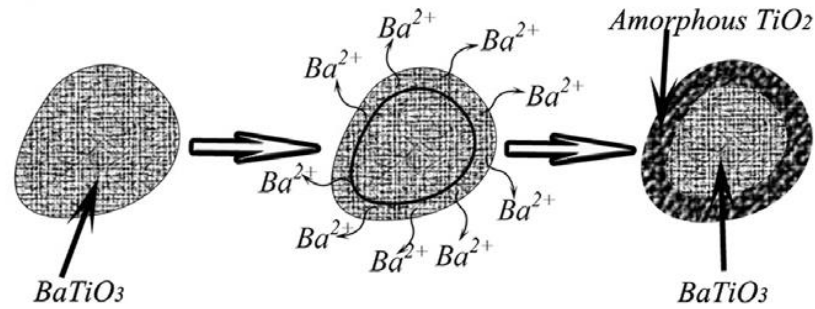


Figure I-36. Représentation schématique de la dissolution incongruente de  $BaTiO_3$  en solution aqueuse.<sup>61</sup>

- Pour les matériaux ayant une très faible solubilité aqueuse, la stratégie d'ajout d'une suspension aqueuse au lieu de l'eau pure peut être utilisée pour créer un environnement favorable à l'élaboration du composé souhaité.

Dans la plupart des études, la poudre et l'eau sont mélangées à l'aide d'un mortier et un pilon pendant 1 à 2 min. Selon les cas, la poudre est compactée à froid dans le moule à la pression de frittage pendant 10 min avant d'appliquer le cycle thermique. Ceci peut favoriser le réarrangement des particules et à augmenter la densité à cru du matériau.

### 1.6.2.3 Mécanismes de frittage et thermodynamique par CSP<sup>61, 65-67</sup>

En CSP, le transport de matière se fait *via* une phase liquide tandis qu'en frittage conventionnel il se fait par des phénomènes de diffusion solide qui nécessitent un apport plus conséquent en énergie. La densification des matériaux en CSP requiert donc moins d'énergie que le frittage conventionnel.

Comme pour le frittage en phase liquide conventionnel, les grands stades de densification lors du CSP sont le réarrangement, la dissolution-précipitation et le grossissement des grains.

#### 1.6.2.3.1 Réarrangement

La phase liquide volontairement ajoutée dans la poudre lubrifie la surface des particules et aide au réarrangement (ou dissolution-réarrangement)<sup>65, 66</sup> de celles-ci. Les bords saillants des particules sont partiellement dissouts dans la phase liquide, leur laissant plus de possibilité de glisser les unes sur les autres.

Dans les conditions de pression et de température adéquates, la phase liquide est redistribuée de façon homogène dans le matériau *via* les interstices, résultant à une compaction initiale des particules (Figure I-37).

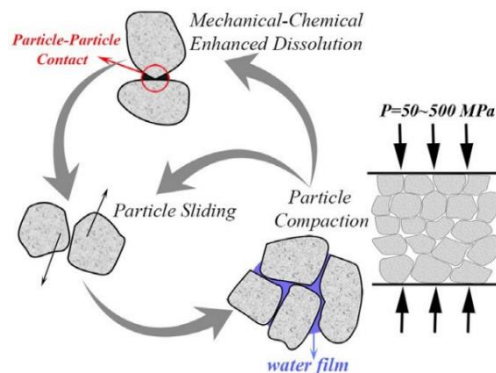


Figure I-37. Phénomènes qui prennent place lors de la dissolution des particules en CSP.<sup>61</sup>

I.6.2.3.2 Dissolution-précipitation et grossissement des grains

Trois mécanismes de transport de matière se voient amplifiés par l'intermédiaire de gradients de pression ( $\nabla P$ ), de concentration d'espèces chimiques ( $\nabla C$ ) et de tension de surface ( $\nabla \gamma$ ).

- **Gradients de pression à l'interface solide-solide ( $\nabla P$ )**

Le mécanisme de transport de matière lié à ce gradient de pression est le fluage à l'interface solide-solide favorisé par la présence d'un liquide (« liquid-enhanced creep at solid-solid interface »). Lors du CSP, la solubilité des particules est plus élevée au niveau de leurs points de contact, car c'est dans cette zone que se concentrent les contraintes lors de l'application d'une pression extérieure (Figure I-37, Figure I-38).

Le soluté est transporté par l'intermédiaire d'un film liquide en suivant un gradient de pression allant des points de contact entre les particules vers les pores (Figure I-38). Après la précipitation du soluté, la phase liquide se redistribue dans les interstices interparticulaires.

- **Gradients de tension de surface à l'interface liquide-liquide ( $\nabla \gamma$ )**

En mécanique des fluides, l'effet Marangoni<sup>145</sup> décrit le transport de matière le long de l'interface liquide-liquide suite à un gradient de tension de surface entre eux. C'est cet effet qui est responsable du phénomène des « larmes de vin ». Ce gradient peut être généré par un gradient de concentration en espèces chimiques ou de température.

En CSP, à une température fixée, l'effet Marangoni peut être généré par un gradient de concentration en espèces chimiques. En effet, la concentration du soluté dans le film liquide diminue lorsqu'on s'éloigne de la surface du solide. L'autre source de gradient de concentration en espèces peut provenir de la pression de contact entre les particules ; la concentration en soluté baisse plus on s'éloigne du point de contact entre les particules.

- **Gradients de concentration en soluté à l'interface solide-liquide ( $\nabla C$ )**

Le mécanisme de transport de matière lié à ce gradient de concentration en soluté est la diffusiophorèse, dont il existe deux types :

- L'électrophorèse pour les systèmes électrolytiques : Le mouvement des particules est causé par la présence d'un champ électrique.
- La chimiphorèse (« Chemiphoresis ») pour les systèmes non électrolytiques : Le transport de matière est assuré par un gradient de pression au sein de la particule en raison des interactions particule-fluide attractives (Van Der Waals) ou répulsives (répulsion stérique).

Les cinétiques de transport de matière sont de l'ordre de 1-10  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

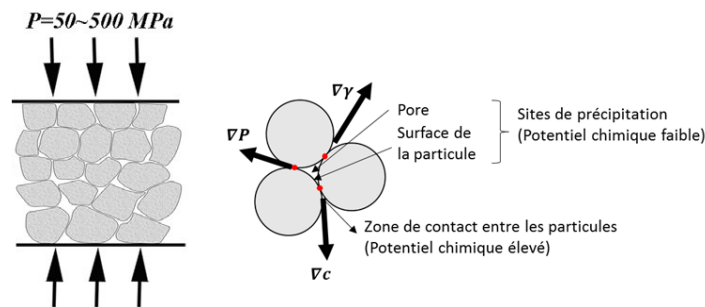


Figure I-38. Différents mécanismes de transport de matière lors du CSP, avec les sites préférentiels de dissolution et de précipitation.

D'un point de vue thermodynamique, lors du CSP, le compact constitué de particules mouillées est placé dans un système ouvert. La température permet d'augmenter la dissolution et les cinétiques de transport de matière.<sup>61</sup> Selon Randall, lorsque température dépasse légèrement la température d'ébullition du liquide, le liquide s'évapore puis devient sursaturé, ce qui crée un environnement dynamique favorable à la précipitation. L'équilibre thermodynamique du système peut être atteint de deux manières (Figure I-39) :

- 1) le soluté précipite sous forme d'un verre métastable, un composé intermédiaire ou un amorphe. Un traitement thermique est souvent nécessaire pour les cristalliser. L'exemple donné sur la Figure I-39 est celui du frittage de  $\text{BaTiO}_3$ , pour lequel un traitement thermique de cristallisation entre 700 et 900 °C doit être appliqué après le CSP.<sup>61, 65, 66</sup>
- 2) la diminution de l'énergie libre de Gibbs se fait soit par une croissance épitaxiale de grains aux basses températures, soit par un mûrissement d'Ostwald à des températures plus élevées.

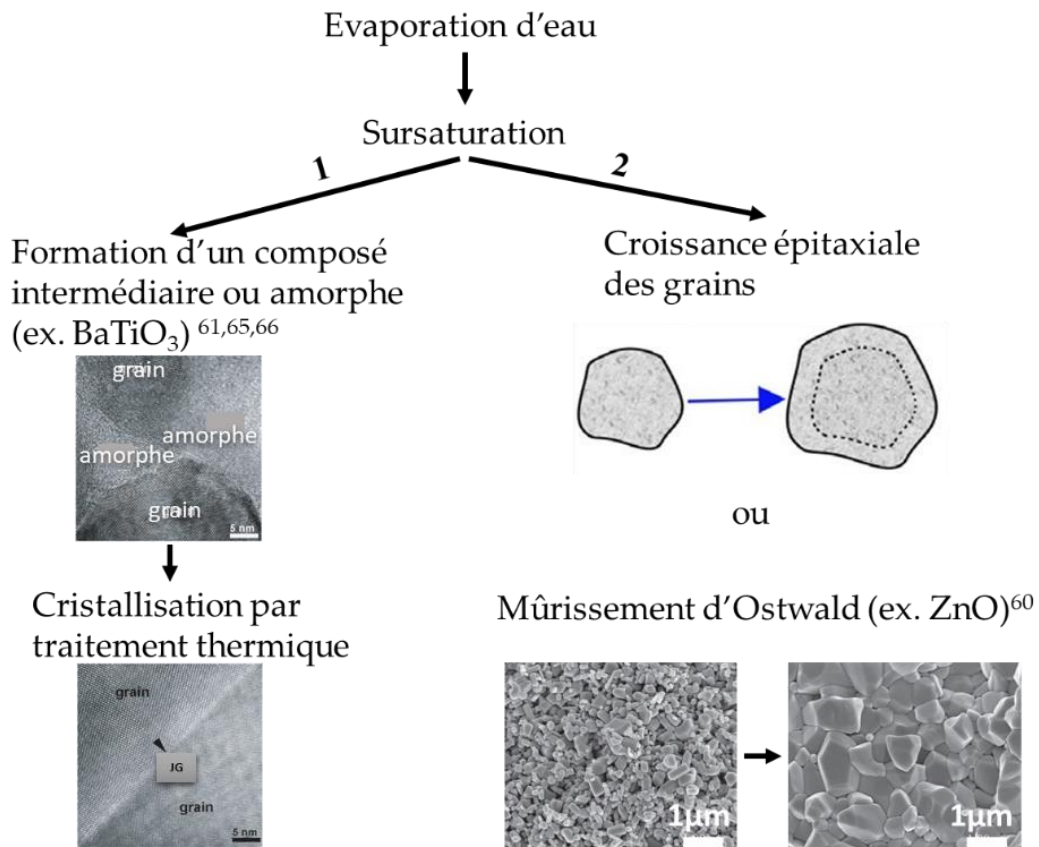


Figure I-39. Différents chemins de densification des matériaux par CSP.

De manière plus générale, les deux cas présentés à la Figure I-39 sont fonction des caractéristiques du matériau, de la nature du solvant utilisé et des conditions expérimentales imposées. L'organigramme présenté à la Figure I-40 détaille les différents cas de figure et résume les différents stades du frittage CSP.<sup>61</sup>

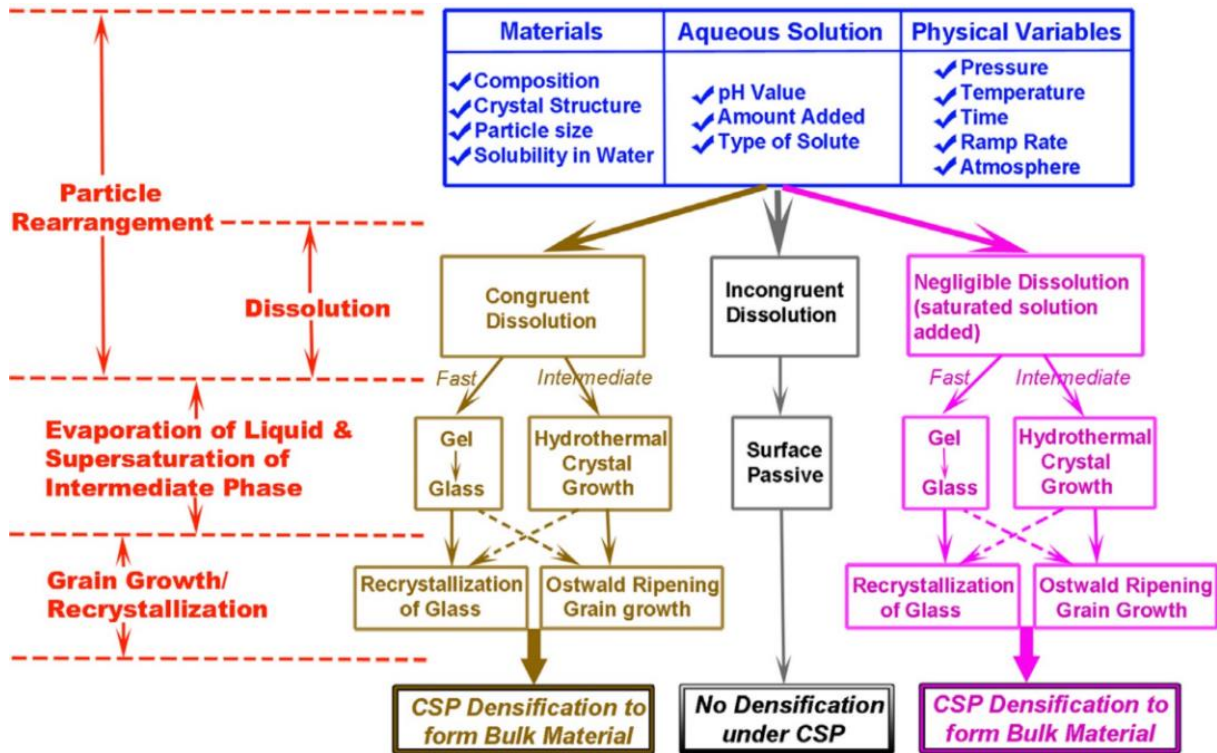


Figure I-40. Organigramme résumant les différents mécanismes fondamentaux et différents chemins de densification des matériaux par CSP, suivant la nature de leur dissolution.<sup>61</sup>

Le suivi de l'activité de frittage par CSP et par frittage conventionnel ne repose pas sur les mêmes sources d'information (Figure I-41).<sup>61</sup> Le suivi du frittage conventionnel repose sur les diagrammes de phase qui donnent des informations importantes sur les températures de fusion, la stabilité des phases, les eutectiques. Le CSP repose sur les diagrammes de prédominance étant donné qu'il implique des réactions en voie aqueuse. Ceux-ci donnent des informations sur la stabilité des composés, différents ions en fonction de la concentration et du pH, et de temps en temps sur la nature de l'atmosphère.<sup>61</sup>

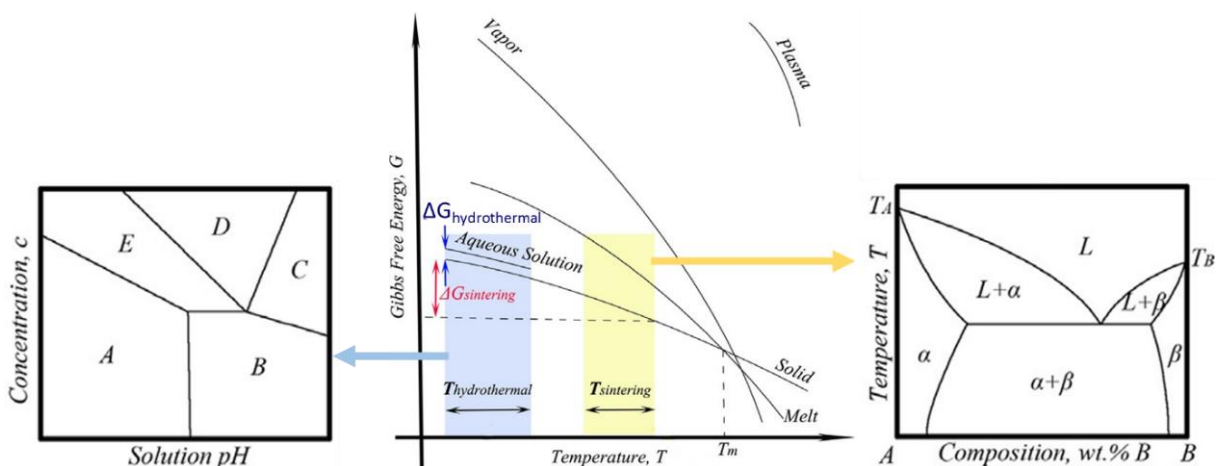


Figure I-41. Représentation schématique du diagramme (G-T) de l'énergie libre de Gibbs d'un système monophasé et les sources d'information utilisées pour le CSP et le frittage conventionnel. Le diagramme de prédominance est adapté pour le CSP, le diagramme de phase est adapté pour le frittage conventionnel.<sup>61</sup>

I.6.2.4 Présentation de quelques travaux

Près de cinquante matériaux inorganiques, y compris des composés quaternaires et quinquénaires, ont été densifiés par CSP (Tableau I-6).<sup>58</sup> Le Tableau I-7 récapitule les différentes conditions expérimentales utilisées pour obtenir les meilleures densités relatives possibles. Celles-ci sont généralement comprises entre : 1-30 %<sup>mass</sup> pour la quantité de solvant, 25-350 °C pour la température, 50-500 MPa pour la pression et 1-180 min pour la durée de palier afin d’obtenir des densités relatives comprises entre 80 et 100 %, avec ou sans traitement thermique de cristallisation. Dans la plupart des études, les propriétés fonctionnelles des matériaux frittés par CSP ont été comparées avec celles de matériaux obtenus par d’autres technologies. Celles-ci peuvent être soit assez proches (voire meilleures)<sup>65</sup> grâce une densification où le grossissement des grains est limité, soit altérées par la présence de résidus amorphes aux interfaces.<sup>67</sup>

Tableau I-6. Liste des matériaux inorganiques frittés avec succès par CSP. <sup>58</sup>

	Composés inorganiques frittés par CSP
binaires	MoO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZnO, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CsBr, MgO, PbTe, Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , NaCl, ZnTe, AgI, CuCl, ZrF <sub>4</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ternaires	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CsSO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> , K <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> , ZnMoO <sub>4</sub> , Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> , LiVO <sub>3</sub> , BiVO <sub>4</sub> , AgVO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , NaNO <sub>2</sub> , Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , BaMoO <sub>4</sub> , Cs <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> , Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> , KPO <sub>3</sub>
quaternaires	LiFePO <sub>4</sub> , LiCoPO <sub>4</sub> , KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH), (LiBi) <sub>0.5</sub> MoO <sub>4</sub>
quinquénaires	Li <sub>1.5</sub> Al <sub>0.5</sub> Ge <sub>1.5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Li <sub>0.5x</sub> Bi <sub>1-0.5x</sub> Mo <sub>x</sub> V <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>

Tableau I-7. Conditions expérimentales utilisées pour densifier une série de matériaux par CSP.

	solvant	% <sup>mass</sup> solv.	T (°C)	P (MPa)	t (min)	Recuit (T,t)	d <sub>rel.</sub> (%)	Références
NaNO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	7	120	350	30	120°C, 6h	98	(61)
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	7	120	350	30	120°C, 6h	98	(61)
BaTiO <sub>3</sub>	solution Ba(OH) <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub> rapport 1,2:1 (0,1M)	25	180	430	30	900°C, t	90-95 (CSP) 95-98 (recuit)	(61) (66) (67)
NaCl	85% humidité rel.	<0.2	25	0	10	-	89	(65)
K <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> O	4-25	120	350	15	120°C, 6h	95,7	(65)
Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	4-25	120	350	15	120°C, 6h	93,7	(65)
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	4-25	120	350	20	120°C, 6h	94,1	(65)
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	30	120	350	20	120°C, 6h	90,2	(65)
8YSZ	H <sub>2</sub> O	30	180	350	60	1200°C, t	95,7	(64)
3YSZ	H <sub>2</sub> O	30	180	350	30	1100°C, 3h	95	(62)
ZnO	ac. Acétique (1M)	30	126	387	60	-	< 99	(60)

En plus de permettre la densification à basse température, le CSP a permis d'ouvrir de nouvelles perspectives, notamment en électronique. Les différents composants céramiques pour l'électronique de type multicouches sont obtenus par cofrittage. Les procédés d'élaboration de ces composants se distinguent selon les températures de frittage impliquées. Il y a donc les technologies HTCC (High Temperature Cofired Ceramics), LTCC (Low Temperature Cofired Ceramics) et ULTCC (Ultra Low Temperature Cofired Ceramics) dont les gammes de température de frittage sont respectivement 1200-1800 °C, 900-1000 °C, 400-700 °C.<sup>59</sup> Le CSP a permis la création de la technologie nommée CSCC (Cold Sintered Cofired Ceramics). Le prototype présenté à la Figure I-42a a été fabriqué suivant un protocole détaillé par Randall *et al.*<sup>59</sup> La poudre de  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  a d'abord été préparée avec différents liants et solvants pour permettre la fabrication de couches d'environ 60  $\mu\text{m}$  d'épaisseur par coulage en bande. De l'encre d'argent (Ag) est ensuite sérigraphiée sur les bandes de  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  découpées. Des couches  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ -Ag sont ensuite empilées puis laminées à 75 °C pendant 20 min sous une pression de 21 MPa. Après élimination des liants à 180 °C pendant 3 h, le multicouche cru est exposé à de la vapeur d'eau à la température de 40-75 °C dans un béccher scellé. Le frittage qui s'en suit est réalisé à 120 °C sous 37-74 MPa pendant 15-20 min. Le matériau multicouche  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ -Ag obtenu a une structure dense et homogène (Figure I-42c-d). Il ne présente ni délamination, ni déformation comme il est souvent observé pour les multicouches obtenues par frittage conventionnel. De plus il n'y a aucun signe d'interdiffusion céramique-métal.

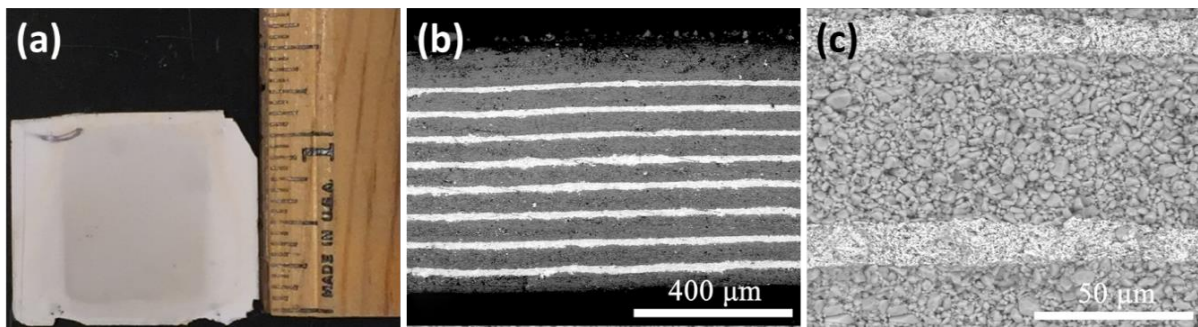


Figure I-42 a) Prototype du matériau multicouche  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ -Ag obtenu avec la technologie CSCC b, c) Micrographies en électrons rétrodiffusés de la structure multicouche  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ -Ag. La couche d'Ag a un contraste chimique plus marqué que celui de la structure  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ .<sup>59</sup>

#### I.6.2.5 Conclusion

Le CSP permet de densifier des matériaux inorganiques à basse température en présence d'une phase liquide. La faisabilité de cette technique a été testée avec succès sur une cinquantaine de matériaux. Des perspectives de fabrication de nouvelles structures ont été rendues possibles grâce aux basses températures mises en œuvre. Ce procédé paraît adapté à l'élaboration de composites nanostructurés.

La limite trouvée à ce procédé est que dans certains cas, le produit de précipitation induisant la densification est un solide amorphe pouvant altérer les propriétés physiques des matériaux densifiés. Cela ajoute au CSP une deuxième étape de traitement thermique afin de cristalliser le solide amorphe. A l'heure actuelle, des matériaux de formes simples peuvent être obtenus. Cependant, les nouveaux développements sur ce procédé s'orientent actuellement vers des formes complexes et des objets de grandes tailles.

### I.6.3 Le Frittage Hydro/solvothermal

La consolidation des matériaux en conditions hydrothermales a été introduite en 1972 par D.M. Roy *et al.* pour la préparation de ciments avec d'excellentes propriétés mécaniques et sans porosité.<sup>52</sup> Dans les années 80, Yamasaki et Yanagisawa nomment le procédé « hydrothermal hot pressing » et l'étendent aux oxydes et aux métaux.<sup>54</sup>

#### I.6.3.1 Principe

Le frittage solvothermal est une technologie de frittage sous contrainte qui se distingue des autres par la présence d'une phase liquide (solvant) dans la poudre destinée au frittage afin de contribuer au transport de matière destiné à la densification, dans un système qui est étanche.

Le solvant le plus utilisé est l'eau, ce qui fait que le nom le plus retrouvé dans la littérature pour cette technique est « hydrothermal sintering » ou « hydrothermal hot pressing, HHP ».

Le frittage solvothermal n'est pas à confondre avec le CSP, très proche d'un point de vue mécanistique, mais qui se déroule dans un système ouvert ou semi-ouvert, qui permet l'évacuation d'une partie du solvant par évaporation.<sup>61</sup>

#### I.6.3.2 Dispositif de frittage

La Figure I-43 présente le schéma de principe du dispositif de frittage solvothermal. La poudre mélangée à un solvant est placée dans une enceinte (moule et pistons) permettant l'application d'une contrainte variable lors du frittage. Celle-ci est appliquée à l'aide d'une presse hydraulique à commande manuelle, la valeur est lue sur un manomètre.

Les pistons du dispositif ont un design particulier car ils sont équipés de joints d'étanchéité et disposent d'un espace pour le retrait du solvant (Figure I-43). Cet espace est très important car il permet de recueillir le solvant présent initialement dans la poudre, expulsé par la densification. Dans le système fermé qui est le nôtre, sans cet espace, le solvant resterait dans la poudre, ce qui affecterait inévitablement la densification du matériau.

Le système est chauffé à l'aide d'un collier chauffant en céramique. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé au plus près de l'échantillon (Figure I-43).

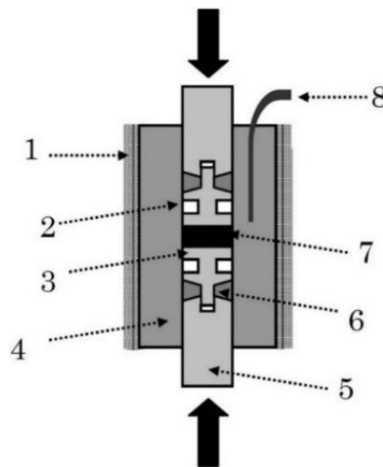


Figure I-43. (a) Dispositif de frittage solvothermal : (1) collier chauffant céramique, (2) espace destiné au retrait du solvant, (3) obturateur, (4) cylindre haute pression en inconel (5) tige du piston, (6) joint d'étanchéité, (7) échantillon, et (8) thermocouple.



### I.6.3.3 Mécanismes de frittage

Lors du HHP, la densification se fait par un mécanisme basique de dissolution-précipitation. Les mécanismes de densification et de transport de matière sont similaires avec ceux du CSP (Partie I.6.2) mais les cinétiques sont différentes. En effet, l'eau (qui est le vecteur de transport de matière), est évacuée assez rapidement du système par évaporation pour le CSP, alors qu'elle l'est par la densification (de manière plus lente) lors du HHP.

Les articles sur le frittage hydrothermal ne proposent pas d'approche mécanistique. Yamasaki<sup>146-148</sup> et Hosoi<sup>149</sup> ont cependant proposé que les mécanismes de densification pouvaient être suivis avec l'équation de Kondo<sup>150</sup> (Équation I-20).

$$\left[1 - (1 - X)^{1/3}\right]^N = kt \quad \text{Équation I-20}$$

où X est l'avancement de la réaction, t est le temps de frittage et N est la constante qui sert à déterminer le mécanisme prédominant. Les différentes valeurs de N sont définies de la manière suivante : N = 1: mécanisme de réaction à la surface, N = 2: mécanisme de diffusion, N > 2: mécanisme de diffusion à travers la couche formée pendant la réaction, menant vers la densification, N < 2: mécanisme de diffusion à travers la couche formée pendant la réaction avec densification, menant vers la coalescence.

L'exemple pouvant bien illustrer l'utilisation de cette équation est celui du frittage de particules de verre de 30 µm en présence de 19 %<sup>mass</sup> d'eau à 260 °C et 15 MPa.<sup>147</sup> Après 5 min de frittage, une couche issue de la réaction hydrothermale des billes de silice se forme (Figure I-44a). Selon l'auteur, cette couche est considérée comme du verre hydraté. Dans les conditions de frittage, l'eau contenue dans le verre hydraté continuerait à diffuser puis à réagir avec les particules de verre. Cela entraîne l'augmentation de l'épaisseur de la couche de verre hydraté comme le montrent les Figure I-44-b, c et d, qui sont des micrographies de correspondant respectivement aux temps de frittage de 10, 15 et 30 min.

D'un point de vue mécanistique (Figure I-44e), pendant les 20 premières minutes, N = 1, donc l'avancement de la réaction serait d'abord contrôlé par l'hydratation à la surface des particules de verre; puis après 20 min N = 2, donc l'avancement de la réaction serait contrôlé par la diffusion des molécules d'eau se trouvant dans le verre hydraté.<sup>147</sup> Dans cette étude, le calcul de X s'est fait en partant du rapport de surface S/S<sub>0</sub> (S : surface du verre hydraté, S<sub>0</sub> : surface totale analysée) déterminé à partir des micrographies présentées aux Figure I-44a-d, converti par la suite en rapport volumique. La valeur de X peut également être calculée à partir de la valeur du retrait linéique ΔL/L<sub>0</sub>, qu'il faut par la suite convertir en rapport volumique ΔV/V<sub>0</sub>.<sup>151</sup>

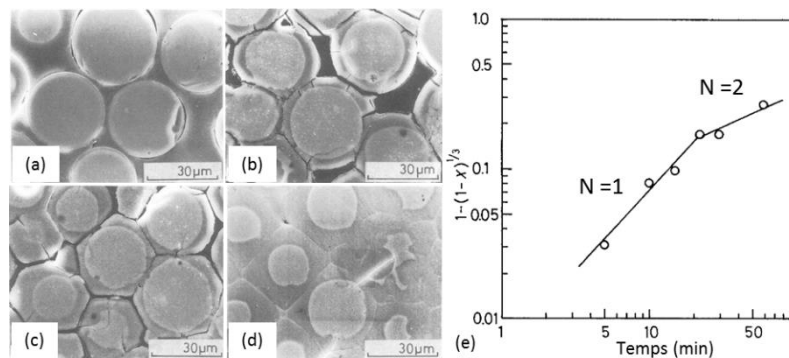


Figure I-44. Micrographies des microstructures de particules de verre frittées par voie hydrothermale à 260 °C, 15 MPa pendant (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min et (d) 30 min. (e) Graphique obtenu à partir de l'équation de Kondo, permettant de déterminer les mécanismes de densification en HHP.<sup>147</sup>

Dans une autre étude<sup>152</sup>, Yanagisawa conclut que le retrait initial observé lors du frittage hydrothermal de billes de verre borosilicatés serait lié à un réarrangement de particules suivi d'un mécanisme de densification par flux visqueux.

Ces versions contradictoires dans deux études distinctes ne permettent pas de savoir clairement si le mécanisme de densification initial est dû à l'hydratation des particules suivant un mécanisme de dissolution-précipitation ou à un mécanisme associé au frittage en flux visqueux.

#### I.6.3.4 Présentation de quelques études

La consolidation des matériaux en conditions hydrothermales a initialement été développée par D.M. Roy *et al.*<sup>52, 53</sup> pour la préparation de pâtes de ciment ayant d'excellentes propriétés mécaniques et une porosité quasi-nulle. Au cours de ces travaux, du ciment anhydre a été consolidé à 250°C, en présence de 9 %<sup>mass</sup> d'eau, avec des pressions allant jusqu'à 345 MPa.

La technique a par la suite été utilisée pour produire des oxydes frittés en partant de métaux à l'état natif<sup>142, 153</sup> ou pour immobiliser des déchets radioactifs.<sup>154</sup>

Yamasaki et Yanagisawa de l'Université de Kochi au Japon ont étendu l'utilisation du HHP à d'autres types de matériaux.<sup>54</sup>

#### Silice et particules de verre

La densification de la silice par HHP dépend des caractéristiques de la poudre de départ. Yanagisawa *et al.*<sup>155</sup> sont partis de trois différentes poudres de silice A, B et C dont la différence réside au niveau de la taille des particules qui est respectivement de 37, 18 et 500 nm, et du taux d'oxyde alcalin Na<sub>2</sub>O qui est respectivement de 3,93; 0,43 et 0% (Tableau I-8) étant donné que les particules de silice de l'échantillon C sont synthétisées par le procédé Stöber.<sup>156</sup> Le taux d'oxydes alcalins influe sur le pH de la suspension.

Après frittage à 300 °C, 20 MPa pendant 1 h, il est observé que l'échantillon A avec la plus grande alcalinité est celui qui a la meilleure masse volumique apparente ( $\rho_{app}$ ). La masse volumique apparente de l'échantillon B est inférieure à celle de l'échantillon C vu que les poudres les plus fines présentent une mauvaise compressibilité initiale. Ceci permet, selon Yanagisawa *et al.*<sup>155</sup>, de montrer l'influence que peut avoir la densité du matériau cru sur la densification du matériau.

Tableau I-8. Caractéristiques des poudres de silice de départ et densité apparente des échantillons après frittage à 300°C, 20MPa pendant 1h. La densité relative des matériaux amorphes est estimée avec  $\rho_{réelle}$  (SiO<sub>2</sub>) = 2,2 g.cm<sup>-3</sup>.

	taille (nm)	% Na <sub>2</sub> O	pH	$\rho_{app}$ . (g.cm <sup>-3</sup> )	densité rel. (%)
Echantillon A	37	3,93	11,37	2,0	-
Echantillon B	18	0,43	6,12	0,77	35
Echantillon C	500	-	-	1,32	60

L'échantillon A (taux de Na<sub>2</sub>O élevé) présente quelques phases secondaires cristallines de silicate de sodium Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub> et de quartz tandis que les échantillons B et C restent amorphes.<sup>155</sup>

D'un autre côté, Yanagisawa *et al.*<sup>157</sup> ont également montré l'influence d'autres paramètres comme la température, la pression, la quantité d'eau et la taille des particules sur la densité relative, la distribution en taille des pores et résistance en compression des matériaux poreux (Figure I-45).

Dans cette étude, ils montrent que :

- la masse volumique apparente et la résistance à la compression du matériau augmentent avec la pression (Figure I-45a). Le volume poreux total diminue avec la pression. La taille des pores diminue pour la pression la plus élevée (40 MPa) (Figure I-45b).

- l'évolution de la masse volumique apparente en fonction de la quantité d'eau est négligeable et celle de la résistance à la compression passe par une valeur maximale lorsque la proportion d'eau est aux alentours de 22 %<sup>mass</sup> (Figure I-45c). L'évolution de la distribution en taille des pores en fonction de la quantité d'eau ne suit pas de tendance claire. Globalement, la taille des pores augmente avec la quantité d'eau lorsque celle-ci est située entre 2,3 et 35,1 %<sup>mass</sup> puis une diminution est enregistrée lorsque l'échantillon est fritté avec 54,5 %<sup>mass</sup> d'eau (Figure I-45d).

- la masse volumique apparente et la résistance à la compression augmentent avec la température (Figure I-45e). La structure des pores entre échantillons frittés entre 100 et 200 °C évolue avec une diminution de la porosité au cours de laquelle les pores de plus grande taille sont éliminés. Entre 200 et 300 °C, c'est un grossissement de la taille des pores qui est observé (Figure I-45f).

- le temps a une influence négligeable sur la masse volumique apparente, mais permet d'augmenter la résistance à la compression du matériau (Figure I-45g). La Figure I-45h permet de voir que le grossissement des pores augmente avec le temps de frittage.

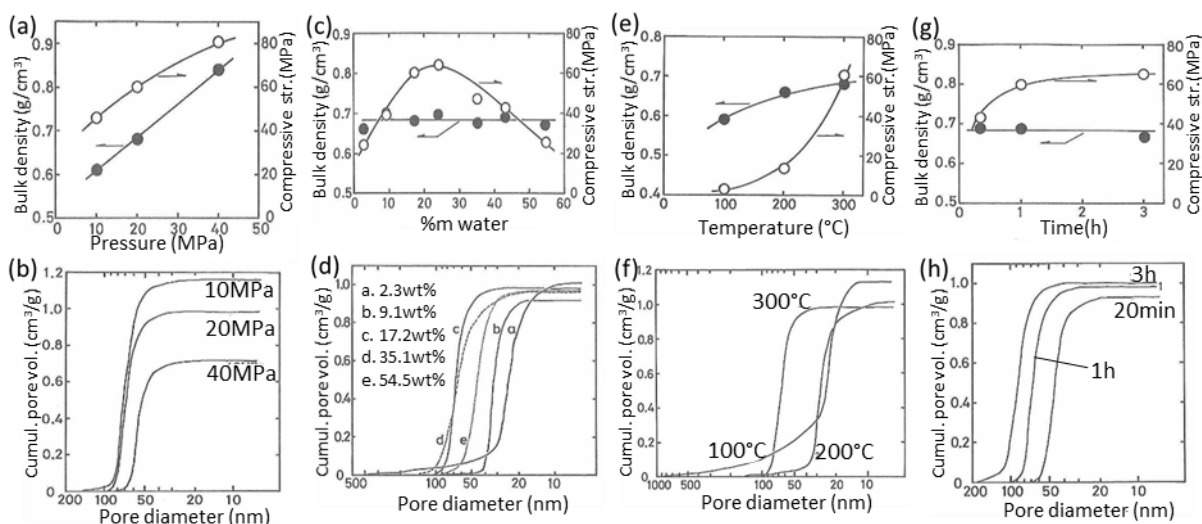


Figure I-45. Influence de (a, b) la pression pour des frittages réalisés avec 17,2 %<sup>mass</sup> d'eau à 300 °C pendant 1 h, (c, d) la quantité d'eau pour un frittage réalisé à 300 °C, 20 MPa pendant 1 h, (e-f) la température pour un frittage réalisé avec 17,2 %<sup>mass</sup> d'eau, 20MPa pendant 1 h, (g-h) du temps pour un frittage réalisé avec 17,2 %<sup>mass</sup> d'eau, 20 MPa et 300 °C.<sup>157</sup>

Le Tableau I-9 est un récapitulatif de conditions expérimentales utilisées pour densifier des billes de silice de différentes tailles ainsi que les densités relatives obtenues.<sup>148, 158, 159</sup> La composition précise des billes n'est pas précisée :

Tableau I-9. Tableau récapitulatif de conditions expérimentales utilisées pour le frittage de billes de silice. \*: Pas précisé dans l'article.

Paramètres Particules	Nature du solvant	% <sup>mass</sup> solv.	T (°C)	P (MPa)	t (min)	d <sub>rel.</sub> (%)	Référence
Billes 0,2µm	H <sub>2</sub> O	*	250	49	60	65	(148)
Billes 5µm	H <sub>2</sub> O	*	250	220	20	~72,7	(158)
Verres (rebuts) ~50µm	H <sub>2</sub> O	10	200	60	120	*	(159)

La densité relative la plus élevée reportée dans la littérature pour le frittage HHP de la silice est de 72,7%.<sup>158</sup>

### Hydroxyapatite

L'hydroxyapatite Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> (HAp) est une espèce minérale qui entre majoritairement dans la composition des os et des dents d'espèces animales (~70 %<sup>mass</sup>). Le frittage de l'hydroxyapatite se fait à basse température afin d'éviter la déshydroxylation de celle-ci ainsi que sa décomposition en phosphate tri- et tétracalcique. Le Tableau I-10 récapitule les paramètres de frittage de l'hydroxyapatite en conditions hydrothermales.<sup>151, 160-163</sup>

Tableau I-10. Tableau récapitulatif de conditions expérimentales utilisées pour le frittage de l'hydroxyapatite. OCP : octacalcium phosphate Ca<sub>8</sub>H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>.5H<sub>2</sub>O; HAp a un rapport Ca/P=1,67.

Paramètres Particules	Nature du solvant	% <sup>mass</sup> solv.	T (°C)	P (MPa)	t (min)	ρ <sub>rel.</sub> (%)	Référence
HAp:SiO <sub>2</sub> (1 :1) (0,02-0,2µm)	H <sub>2</sub> O	25	325	47	30	65	(151)
HAp	H <sub>2</sub> O	-	150	40	360	50	(160)
HAp	H <sub>2</sub> O	10	300	30	120	51	(161)
HAp (10µm)	H <sub>2</sub> O	9	300	40	120	56	(163)
HAp (10µm)	NH <sub>4</sub> OH (30 % <sup>mass</sup> )	9	300	40	120	86	(163)
OCP+Ca(OH) <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH (28-30 % <sup>mass</sup> )	9	300	40	120	91	(162)
OCP+Ca(OH) <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH (28-30 % <sup>mass</sup> )	9	300	40	240	93	(162)

L'utilisation de l'ammoniaque améliore la densification de l'hydroxyapatite par frittage hydrothermal.

### Dioxyde de titane

Des matériaux métastables comme le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) ont été densifiés par HHP. Le Tableau I-11 regroupe les conditions expérimentales utilisées obtenir une phase anatase de titane par frittage en partant de particules amorphes de dioxyde de titane de 0,8 µm :<sup>164-167</sup>

Tableau I-11. Tableau récapitulatif de conditions expérimentales utilisées pour le frittage du dioxyde de titane. \*Formation d'une phase rutile.

Nature du solvant	% <sup>mass</sup> solv.	T (°C)	P (MPa)	t (min)	$\rho_{rel.}$ (%)	Référence
H <sub>2</sub> O	27	350	200	30	71	(164)
H <sub>2</sub> O	27	350	25	30	56	(166)
H <sub>2</sub> O	27	350	70	30	65	(165)
H <sub>2</sub> O	27	200	165	60	70 98(recuit 950°C, 3h)*	(167)
H <sub>2</sub> O	27	100	25	30	28,6	(166)
H <sub>2</sub> O	27	300	25	30	50,9	(166)
H <sub>2</sub> O	27	350	25	30	55,5	(166)
H <sub>2</sub> O	27	300	70	30	65,7	(166)
H <sub>2</sub> O	5	300	25	30	53,1	(166)
H <sub>2</sub> O	42	300	25	30	43,9	(166)

La densité relative maximale présentée dans les article est de 71 %. Celle-ci peut être augmentée à 98% avec un traitement thermique à 950 °C. Cependant, celui-ci mène à la formation d'une phase rutile.<sup>167</sup>

### Autres exemples

Le HHP est également utilisé pour densifier des matériaux avec une basse température de décomposition, notamment le CaCO<sub>3</sub>.<sup>149, 168</sup>

Une pastille de zircone translucide (Figure I-46) a été obtenue en traitant de la poudre de zircone par frittage solvothérmal (350 °C, 140 MPa, 30 min) suivi d'un traitement thermique sous air à 1350 °C.<sup>169</sup>

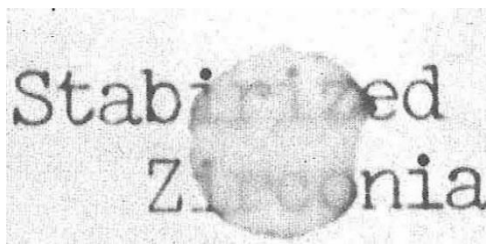


Figure I-46. Pastille de zircone translucide obtenue par frittage solvothérmal suivi d'un traitement thermique sous air à 1350 °C pendant 30 min.<sup>169</sup>

Katsuyama *et al.* ont utilisé le HHP (300 °C, 200 MPa, 1 à 3 h) pour consolider des matériaux thermoélectriques : Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en présence de 15 %<sup>mass</sup> d'eau<sup>170</sup> et Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> en présence de 10 %<sup>mass</sup> d'une solution saturée de Ca(OH)<sub>2</sub><sup>171, 172</sup> ou de 0,05 M de NaOH pour avoir des densités relatives proches de 80%.<sup>173</sup>

La technologie est également utilisée faire adhérer de l'hydroxyapatite avec des métaux dans des conditions douces (150 °C, 40 MPa, 2 h): avec du titane (Figure I-47a),<sup>174, 175</sup> avec des alliages magnésiens (Figure I-47b).<sup>176</sup>

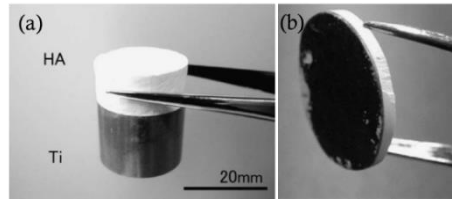


Figure I-47. Adhésion de (a) Titane,<sup>175</sup> (b) alliages magnésiens<sup>176</sup> sur de l'hydroxyapatite par frittage solvothérmal.

Nakahira *et al.*<sup>177</sup> ont utilisé le frittage solvothérmal pour fabriquer de la zéolithe Y dense, transparente et de grande surface spécifique ( $700 \text{ g.cm}^{-2}$ ). Ceux-ci sont des minéraux microporeux d'alumino-silicates avec un ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,5$ . En partant de 0,75 g de poudre commerciale submicronique ( $0,4 \mu\text{m}$ ), le frittage se déroule à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 h sous 40 MPa en présence de 17 %<sup>mass</sup> d'une solution basique. La concentration de cette dernière est modulée afin d'améliorer la transparence des matériaux. L'échantillon est transparent en partant d'une solution de NaOH à 5 M (Figure I-48A), mais opaque pour une concentration de 1 M (Figure I-48B). Pour des volumes d'eau plus élevés (29 %<sup>mass</sup>), un effet d'allongement des grains est observé au niveau structural et la transparence n'est pas conservée.

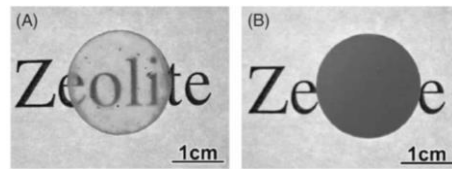


Figure I-48. Photos de zéolithes Y denses obtenus par frittage solvothérmal à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 h,  $P=40 \text{ MPa}$  en présence de (A) 17 %<sup>mass</sup> de NaOH à 5M, (B) 17 %<sup>mass</sup> de NaOH à 1M.<sup>177</sup>

Dans les travaux de Xie *et al.*,<sup>178</sup> des nanoparticules d'oxy-hydroxyfluorure d'étain et de titane  $\text{Sn}_{1,24}\text{Ti}_{1,94}\text{O}_{3,66}(\text{OH})_{1,50}\text{F}_{1,42}$  (matériau se décomposant à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) obtenues par synthèse solvothérmale assistée par microondes ont été frittées en voie hydrothermale à  $270 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 4 h, sous une pression de 80 MPa. La densité relative obtenue après frittage atteint 99 % et un changement de couleur des échantillons en fonction de la quantité d'eau ajoutée est observé (Figure I-49).

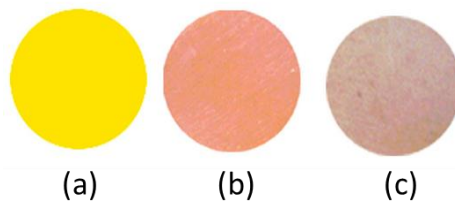


Figure I-49. Comparaison des différentes couleurs obtenues par frittage hydrothermal de (a) la poudre de  $\text{Sn}_{1,24}\text{Ti}_{1,94}\text{O}_{3,66}(\text{OH})_{1,50}\text{F}_{1,42}$  frittée à  $270 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 4 h sous 80 MPa en présence de (b) 15%<sup>mass</sup> d'eau, (c) 20%<sup>mass</sup> d'eau.<sup>178</sup>

### I.6.3.5 Conclusion

Le HHP permet de densifier des matériaux inorganiques à basse température en présence d'eau en conditions hydrothermales. Cette technologie offre *a priori* les mêmes potentialités que le CSP ; elle a été testée sur de nombreux matériaux, notamment ceux qui se décomposent à basse température, les matériaux métastables, la silice, mais aussi pour des applications diverses comme la thermoélectricité, le nucléaire avec la vitrification des déchets

radioactifs et le biomédical avec l'assemblage de biomatériaux, etc. Cette technique paraît adaptée à l'élaboration de composites nanostructurés grâce aux basses températures qui sont utilisées pour densifier les matériaux.

La limite souvent évoquée pour cette technique est qu'elle ne permet pas d'atteindre des densités relatives élevées<sup>67, 139</sup>; et seuls des matériaux à forme simple peuvent être obtenus étant donné que les développements en cours se font avec des enceintes cylindriques.

Au démarrage de cette thèse, un dispositif de frittage solvothérmal est disponible à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Il a été dimensionné par Gérard Demazeau, Alain Largeteau et Graziella Goglio. Quelques expériences de faisabilité sur des matériaux modèles micrométriques ainsi que sur des nanoparticules de silice ont été effectuées par Thomas Hérisson de Beauvoir dans le cadre de son stage de Master II en 2014.<sup>179</sup> Dans le cadre de cette thèse, notre approche est de proposer une étude mécanistique du frittage hydrothérmal afin de comprendre le rôle de chaque paramètre expérimental et d'optimiser, par la suite, la densification.

## I.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu voir que la physico-chimie du frittage est très complexe et que les paramètres qui peuvent influencer le frittage sont nombreux. C'est pour ces raisons que les approches empiriques ont toujours eu une longueur d'avance sur les études fondamentales de science du frittage.

Il a également été montré que la réduction de l'énergie libre de surface, force motrice du frittage, peut être activée en appliquant une pression extérieure et/ou en améliorant les cinétiques de transport de matière en utilisant une phase liquide, le transport de matière en phase solide requérant de hautes températures.

La recherche de nouveaux matériaux avancés à hautes performances nécessite de surmonter les verrous technologiques associés à l'utilisation de hautes températures de frittage : frittage de matériaux métastables ou à basse température de décomposition, frittage de nanomatériaux, cofrittage de multimatériaux, diminution du coût énergétique des procédés. Ainsi de nouveaux procédés de frittage à basse température sont développés.

Dans ce contexte ont été développés le rHLPD, le CSP et le frittage hydro/solvothérmal. Toutes ces techniques ont permis de densifier un nombre important de matériaux, à des températures inférieures à 400°C, en présence d'un solvant et sous l'application d'une contrainte. Le rHLPD permet d'atteindre des densités relatives supérieures à 80%, le CSP permet d'atteindre plus de 95% pour un large panel de matériaux avec ou sans traitements thermiques ultérieurs. Les densités relatives obtenues par frittage hydrothérmal sont généralement de l'ordre de 60-73 % bien que, dans quelques cas, des densités relatives élevées supérieures à 90% ont pu être obtenues : zéolithes (solvant : solution aqueuse de NaOH à 1M), hydroxyapatite (solvant : solution aqueuse de NH<sub>4</sub>OH), oxy(hydroxy)fluorures nanométriques.

Avec ce procédé, une approche empirique de la densification de la silice a été proposée par Yanagisawa *et al.* La densité relative maximale obtenue pour ce matériau est de 72,7%.

Dans ce contexte, outre une optimisation du procédé mis en œuvre, l'objectif principal du chapitre suivant est de comprendre les mécanismes complexes spécifiques au frittage hydrothérmal de la silice.

## Bibliographie

- 1 ENSCI, SFC, and IFC, "Définition du frittage"; in *Conférence sur les céramiques à Sèvres*. Institut de Céramique Française, Sèvres, 1968.
- 2 G. Fantozzi, J.-C. Niepce, and G. Bonnefont, *Les céramiques industrielles: Propriétés, mise en forme et applications*. Dunod, 2013.
- 3 E.A. Olevsky, "Sintering theory: a Brief Introduction"; in *Present. Tech. Univ. Darmstadt*. 2011.
- 4 P.B. Vandiver, O. Soffer, B. Klima, and J. Svoboda, "The origins of ceramic technology at Dolni Věstonice , Czechoslovakia", *Science*, **246** 1002–1008 (1989).
- 5 R.M. German, "Chapter Two - History of Sintering"; pp. 13–40 in *Sinter. from Empir. Obs. to Sci. Princ.* Edited by R.M. German. Butterworth-Heinemann, Boston, 2014.
- 6 R.K. Dube, "Further literary and documentary evidence for powder technology in ancient and medieval India", *Powder Metall.*, **36** 113–131 (1993).
- 7 P.P. R. Balasubramaniam, "New Insights on the 1600 Year-Old Corrosion Resistant Dehli Iron Pillar.Pdf"; pp. 87–96 in *Proc. Int. Conf. Archaeometall. Eur.* Edited by Associazione Italiana di Metallurgia. Milan, 2013.
- 8 M. Noguez, R. García, G. Salas, T. Robert, and J. Ramírez, "About the pre- hispanic Au-Pt 'sintering' technique for making alloys", *Int. J. Powder Metall. (Princeton, New Jersey)*, **43** [1] 27–33 (2007).
- 9 J. Percy, *Metallurgy: The Art of Extracting Metals from Their Ores, and Adapting Them to Various Purposes of Manufacture: Fuel, Fire-clays, Copper, Zinc, Brass, Etc.* Murray, 1861.
- 10 J. Percy, *Metallurgy: The Art of Extracting Metals from Their Ores, and Adapting Them to Various Purposes of Manufacture*. J. Murray, 1864.
- 11 T. Macfarlane, Improved process of preparing chlorine, bleaching-powder, carbonate of soda; US49597 A, 1865.
- 12 R.M. German, "History of sintering: empirical phase.", *Powder Metall.*, **56** [2] 117–123 (2013).
- 13 W.D. Jones, *Principles of Powder Metallurgy: With an Account of Industrial Practice*. E. Arnold, 1937.
- 14 C.G. Goetzel, "Treatise on powder metallurgy", *J. Franklin Inst.*, **277** [4] 367 (1964).
- 15 W.L. Voelker, Improvements in the Manufacture of Filaments for Incandescing Electric Lamps, and in Means Applicable for Use in Such Manufacturer; GB 6149, 1900.
- 16 H. Moissan, *Le four électrique*. Paris, France, 1897.
- 17 E.G. Acheson, Manufacture of graphite; US Patent 573,523, 1896.
- 18 W.D. Coolidge, Production of refractory conductors.; US Patent 1,077,674, 1913.
- 19 P. Schwarzkopf and R. Kieffer, *Refractory hard metals: borides, carbides, nitrides, and silicides; the basic constituents of cemented hard metals and their use as high-temperature materials*, Macmillan. Macmillan Company, New York, NY, United States, 1953.
- 20 P. Schwarzkopf, *Powder Metallurgy: Its Physics and Production*. Macmillan Company, 1947.
- 21 P.M. McKenna, "Tool materials (Cemented carbides)"; pp. 454–469 in *Powder Metall.* American Society for Metals, 1942.
- 22 P.W. Bridgman, *The physics of high pressure*, Dover Publications, 1970.
- 23 B.G. Klugh, "The microstructure of sintered iron bearing materials"; pp. 330–345 in *Trans. Am. Inst. Min. Eng. TMS-AIME*, New York, USA, 1913.
- 24 B.G. Klugh, "The sintering of fine iron bearing materials by the Dwight and Lloyd process"; pp. 364–375 in *Trans. Am. Inst. Min. Eng. TMS-AIME*, New York, USA, 1912.
- 25 F.A. Vogel, "Sintering and briquetting of flue dust"; pp. 381–386 in *Trans. Am. Inst. Min. Eng. TMS-AIME*, 1912.
- 26 J. Gayley, *The Sintering of Fine Iron-bearing Materials*, 1911.
- 27 S. V. PRICE, G. H. S.; SMITHELLS, C. J.; WILLIAMS, *Sintered alloys part I: copper-nickel-tungsten alloys sintered with a liquid phase present.*, *J. Inst. Met.*, **62** 239–264 (1938).
- 28 J. McLennan and C. Smithells, "A new alloy specially suitable for use in radium beam therapy", *J. Sci. Instrum.*, **12** [5] 159–160 (1935).
- 29 C. Smithells, "A New Alloy of High Density", *Nature*, **139** 490–491 (1937).
- 30 E.G. Gilson, Bearing material suitable for internal-combustion engines.; US Patent 1,177,407, 1916.
- 31 H.M. Williams and A.L. Boegehold, Alloy Structure; US Patent 1,642,349, 1927.



## Chapitre I – Généralités sur la science du frittage

- 32 R.M. German, "Chapter Eleven - Mixed Powders and Composites"; pp. 355–385 in *Sinter. from Empir. Obs. to Sci. Princ.* 2014.
- 33 J. Beddoes and M.J. Bibby, *Powder Metallurgy, Princ. Met. Manuf. Process.*, 173–189 (1999).
- 34 G.F. Huttig, "Kolloid Z," *Z Kolloid*, **98** [6] 203 (1942).
- 35 J.D. Eshelby, "Seminar on the kinetics of sintering", *Met. Trans*, **185** 806–807 (1949).
- 36 F. V Lenel, "Sintering in the Presence of a Liquid Phase", *Aime Trans*, **15** [4] 1–19 (1948).
- 37 F. Sauerwald, "Über die Elementarvorgänge beim Fritten und Sintern von Metallpulvern mit besonderer Berücksichtigung der Realstruktur ihrer Oberflächen", *Kolloid-Zeitschrift*, **104** [2–3] 144–160 (1943).
- 38 J. Frenkel, "Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension", *J. Phys. USSR*, **9** 385–391 (1945).
- 39 G.C. Kuczynski, "Self-diffusion in Sintering of Metallic Particles", *J. Met.*, **1** [2] 160–178 (1949).
- 40 W.D. Kingery and M. Berg, "Study of the Initial Stages of Sintering by Viscous Flow, Evaporation—Condensation, and Self-Diffusion", *Sinter. Key Pap. SE - 22*, **1160** [1949] 367–382 (1990).
- 41 W.D. Kingery, "Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Theory", *J. Appl. Phys.*, **30** [3] 301–306 (1959).
- 42 F.A. Nichols and W.W. Mullins, "Morphological changes of a surface of revolution due to capillarity-induced surface diffusion", *J. Appl. Phys.*, **36** [6] 1826–1835 (1965).
- 43 R.M. German and Z.A. Munir, "Morphology relations during surface-transport controlled sintering", *Metall. Trans. B*, **6** [2] 289–294 (1975).
- 44 R.L. Coble, "Sintering crystalline solids. I. intermediate and final state diffusion models", *J. Appl. Phys.*, **32** [5] 787–792 (1961).
- 45 R.L. Coble, "Sintering crystalline solids. II. experimental test of diffusion models in powder compacts", *J. Appl. Phys.*, **32** [5] 793–799 (1961).
- 46 E.C. Okress, *Microwave Power Engineering*. Academic Press, 1968.
- 47 W.A.G. Voss, *Microwave Power in Industry*. 1973.
- 48 C.E.G. Bennett, N.A. McKinnon, and L.S. Williams, "Sintering in Gas Discharges", *Nature*, **217** [5135] 1968 (1968).
- 49 Inoue K., Apparatus for electrically sintering discrete bodies; US Patent 3,250,892, 1966.
- 50 K. Inoue, Electric discharge sintering; US Patent 3,241,956, 1966.
- 51 M.F. Ashby and D.R.H. Jones, "The yield strength, tensile strength, hardness and ductility", *Eng. Mater.*, **1** 77–92 (1996).
- 52 D.M. Roy, G.R. Gouda, and A. Bobrowsky, "Very high strength cement pastes prepared by hot pressing and other high pressure techniques", *Cem. Concr. Res.*, **2** 349–366 (1972).
- 53 D.M. Roy and G.. Gouda, "High strength generation in cement pastes", *Cem. Concr. Res.*, **3** [6] 807–820 (1973).
- 54 N. Yamasaki, K. Yanagisawa, M. Nishioka, and S. Kanahara, "A hydrothermal hot-pressing method: apparatus and application", *J. Mater. Sci. Lett.*, **5** 355–356 (1986).
- 55 C.R. Deckard, Methods and apparatus for producing parts by selective laser sintering.; US Patent 4,863,538, 1989.
- 56 J.P. Schultz, "Modeling Heat Transfer and Densification during Laser Sintering of Viscoelastic Polymers Modeling Heat Transfer and Densification during Laser Sintering of Viscoelastic Polymers"; Virginia Polytechnic Institute and State University, 2003.
- 57 J. Guo, H. Guo, D.S.B. Heidary, S. Funahashi, and C.A. Randall, "Semiconducting properties of cold sintered V2O5 ceramics and Co-sintered V2O5-PEDOT:PSS composites", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37** [4] 1529–1534 (2017).
- 58 A. Baker, H. Guo, J. Guo, and C. Randall, "Utilizing the Cold Sintering Process for Flexible-Printable Electroceramic Device Fabrication", *J. Am. Ceram. Soc.*, **3** [38709] 1–3 (2016).
- 59 J. Guo, A.L. Baker, H. Guo, M. Lanagan, and C.A. Randall, "Cold Sintering Process: A New Era for Ceramic Packaging and Microwave Device Development", *J. Am. Ceram. Soc.*, **7** 1–7 (2016).
- 60 S. Funahashi, J. Guo, H. Guo, K. Wang, A.L. Baker, K. Shiratsuyu, and C.A. Randall, "Demonstration of the Cold Sintering Process Study for the Densification and Grain Growth of ZnO Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **6** 1–6 (2016).
- 61 H. Guo, A. Baker, J. Guo, C.A. Randall, and D. Johnson, "Cold Sintering Process: A Novel Technique for Low-Temperature Ceramic Processing of Ferroelectrics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **99** [11] 3489–3507 (2016).
- 62 H. Guo, J. Guo, A. Baker, and C.A. Randall, "Cold Sintering Process for ZrO<sub>2</sub>-Based Ceramics: Significantly Enhanced Densification Evolution in Ytria-Doped ZrO<sub>2</sub>", *Rapid Commun.*, **4** [38907] 1–4 (2016).

## Chapitre I – Généralités sur la science du frittage

- 63 J. Guo, S.S. Berbano, H. Guo, A.L. Baker, M.T. Lanagan, and C.A. Randall, "Cold Sintering Process of Composites: Bridging the Processing Temperature Gap of Ceramic and Polymer Materials", *Adv. Funct. Mater.*, **26** [39] 7115–7121 (2016).
- 64 H. Guo, T.J.M. Bayer, J. Guo, A. Baker, and C.A. Randall, "Cold sintering process for 8 mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37** [5] 2303–2308 (2017).
- 65 J. Guo, H. Guo, A.L. Baker, M.T. Lanagan, E.R. Kupp, G.L. Messing, and C.A. Randall, "Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics", *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **55** [38] 11457–11461 (2016).
- 66 H. Guo, A. Baker, J. Guo, and C.A. Randall, "Protocol for Ultralow-Temperature Ceramic Sintering: An Integration of Nanotechnology and the Cold Sintering Process", *ACS Nano*, **10** [11] 10606–10614 (2016).
- 67 H. Guo, J. Guo, A. Baker, and C.A. Randall, "Hydrothermal-Assisted Cold Sintering Process: A New Guidance for Low-Temperature Ceramic Sintering", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8** [32] 20909–20915 (2016).
- 68 M.N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*. Taylor & Francis, 2003.
- 69 R.M. German, *Sintering theory and practice*. Wiley, New York, 1996.
- 70 R.A. Andrievski, "Compaction and Sintering of Nano Powders", *Int. J. powder Metall.*, **30** [1] 59–66 (1994).
- 71 C. Herring, "Effect of change of scale on sintering phenomena", *J. Appl. Phys.*, **21** [4] 301–303 (1950).
- 72 J. Ma and L.C. Lim, "Effect of particle size distribution on sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** [13] 2197–2208 (2002).
- 73 J. Zheng and J.S. Reed, "Effects of Particle Packing Characteristics on Solid-State Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [5] 810–817 (1989).
- 74 J.L. Shi, "Relations Between Coarsening and Densification and Mass Transport Path in Solid-state Sintering of Ceramics: Model Analysis", *J. Mater. Res.*, **14** [4] 1378–1388 (1999).
- 75 M.N. Rahaman, L.C. De Jonghe, and M.Y. Chu, "Effect of Green Density on Densification and Creep During Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [3] 514–519 (1991).
- 76 R.M. German, "Chapter Seven - Thermodynamic and Kinetic Treatments"; pp. 183–226 in *Sinter. from Empir. Obs. to Sci. Princ.* Edited by R.M. German. Butterworth-Heinemann, Boston, 2014.
- 77 Q.B. Wang, Q.G. Wang, and C.X. Wan, "Effect of sintering time on the microstructure and properties of inorganic polyphosphate bioceramics", *Sci. Sinter.*, **42** [3] 337–343 (2010).
- 78 G.C. Kuczynski, "Study of the sintering of glass", *J. Appl. Phys.*, **20** [12] 1160–1163 (1949).
- 79 R.H.R. Castro and K. Van Benthem, *Sintering: Mechanisms of Convention Nanodensification and Field Assisted Processes*. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- 80 R.M. German, *Liquid phase sintering*. Plenum Press, New York, 1985.
- 81 Suk-Joong L.Kang, "Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure", *Elsevier Butterworth-Heinemann Linacre House*, **35** [ISBN 978-0-7506-6385-4.] 9–18 (2005).
- 82 K.J. Klabunde and R.M. Richards, *Nanoscale Materials in Chemistry*. Wiley, 2009.
- 83 H.M. Lu, Z. Wen, and Q. Jiang, "Size dependent adsorption on nanocrystal surfaces", *Chem. Phys.*, **309** [2–3] 303–307 (2005).
- 84 Q. Jiang and H.M. Lu, "Size dependent interface energy and its applications", *Surf. Sci. Rep.*, **63** [10] 427–464 (2008).
- 85 R.M. German, "Chapter One - Introduction"; pp. 1–12 in *Sinter. from Empir. Obs. to Sci. Princ.* Edited by R.M. German. Butterworth-Heinemann, Boston, 2014.
- 86 R.M. German, "Chapter Six - Geometric Trajectories during Sintering"; pp. 141–181 in *Sinter. from Empir. Obs. to Sci. Princ.* Edited by R.M. German. Butterworth-Heinemann, Boston, 2014.
- 87 E.Y. Gutmanas, "High-Pressure Compaction and Cold Sintering of Stainless-Steel Powders", *Powder Metall. Int.*, **12** [4] 178–182 (1980).
- 88 M.F. Ashby, "A first report on sintering diagrams", *Acta Metall.*, **22** [3] 275–289 (1974).
- 89 S.H. Hillman and R.M. German, "Constant heating rate analysis of simultaneous sintering mechanisms in alumina", *J. Mater. Sci.*, **27** [10] 2641–2648 (1992).
- 90 J. Pan, A.C.F. Cocks, S. Kucherenko, and P.R.S.L. A, "Finite element formulation of coupled grain-boundary and surface diffusion with grain-boundary migration Finite element formulation of coupled grain-boundary migration", *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **453** [1965] 2161–2184 (1997).
- 91 R. May, "Some observations on the mechanism of pitting corrosion"; pp. 65–74 in *J. Inst. Met. Metallwerk Plansee, Reutte*,

## Chapitre I – Généralités sur la science du frittage

- Austria, 1953.
- 92 R.M. German, P. Suri, and S.J. Park, "Review: Liquid phase sintering", *J. Mater. Sci.*, **44** [1] 1–39 (2009).
- 93 R.M. German, "Chapter Nine - Sintering With a Liquid Phase"; pp. 247–303 in *Sinter. from Empir. Obs. to Sci. Princ.* Edited by R.M. German. Butterworth-Heinemann, Boston, 2014.
- 94 D. Bernache-Assollant and J.P. Bonnet, "Frittage : aspects physico-chimiques. Partie 2 : frittage en phase liquide", *Tech. l'ingénieur. Sci. Fondam.*, **AFP4** AF6621.1-AF6621.14 (2005).
- 95 N.M. Parikh and M. Humenik, "Cermets: II, Wettability and microstructure studies in liquid-phase sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, **40** [9] 315–320 (1957).
- 96 G.H. Gessinger, H.F. Fischmeister, and H.L. Lukas, "A model for second-stage liquid-phase sintering with a partially wetting liquid", *Acta Metall.*, **21** [5] 715–724 (1973).
- 97 J. Frenkel, "Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension", *J. Phys.*, **9** 385–391 (1945).
- 98 G.W. Scherer, "Sintering of Low-Density Glasses: I, Theory", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** [5–6] 236–239 (1977).
- 99 G.W. Scherer and D.L. Bachman, "Sintering of Low-Density Glasses: II, Experimental Study", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** [5–6] 239–243 (1977).
- 100 G.W. Scherer, "Sintering of Low-Density Glasses: III, Effect of a Distribution of Pore Sizes", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** [5–6] 243–246 (1977).
- 101 G.W. Scherer, "Cell Models for Viscous Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [7] 1523–1531 (1991).
- 102 J.K. Mackenzie and R. Shuttleworth, "A phenomenological theory of sintering", *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, **62** [12] 833 (1949).
- 103 R.H.R.C. and K. Van Benthem, *Sintering: Mechanisms of Conventional Nanodensification and Field Assisted Processes*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- 104 M.N. Rahaman and L.C. De Jonghe, "Sintering of Ceramics"; pp. 187–264 in *Handb. Adv. Ceram. Mater. Appl. Process. Prop.* 2003.
- 105 R.M. German, "Chapter Ten - Sintering With External Pressure"; pp. 305–354 in *Sinter. from Empir. Obs. to Sci. Princ.* Edited by R.M. German. Butterworth-Heinemann, Boston, 2014.
- 106 R.L. Coble, "Diffusion models for hot pressing with surface energy and pressure effects as driving forces", *J. Appl. Phys.*, **41** [12] 4798–4807 (1970).
- 107 R.L. Coble and J.S. Ellis, "Hot-Pressing Alumina -Mechanisms of Material Transport", *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** [9] 438–441 (1963).
- 108 R.C. Rossi and R.M. Fulrath, "Final stage densification in vacuum hot pressing of alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** [11] 558–564 (1965).
- 109 D.L. Johnson, "Diffusion sintering model under uniaxial stress", *Scr. Metall.*, **3** [8] 567–570 (1969).
- 110 W.D. Kingery, J.M. Woulbroun, and F.R. Charvat, "Effects of Applied Pressure on Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase", *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** [8] 391–395 (1963).
- 111 F. Paul, W. Menesklou, J.R. Binder, G. Link, X. Zhou, and J. Hauselt, "Impact of microwave sintering on dielectric properties of screen printed Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> thick films", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **34** [3] 687–694 (2014).
- 112 P. Yadoji, R. Pelemedu, D. Agrawal, and R. Roy, "Microwave sintering of Ni-Zn ferrites : comparison with conventional sintering", *Mater. Sci.*, **98** [3] 269–278 (2003).
- 113 J.T.M. de Hosson and R. Popma, "Sintering Characteristics of Nano-Ceramic Coatings", *Defect Diffus. Forum*, **218–220** 51–66 (2003).
- 114 M. Oghbaei and O. Mirzaee, "Microwave verses conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications", *J. Alloys Compd.*, **494** [1–2] 175–189 (2010).
- 115 J. Majling, P. Znasik, D. Agrawal, J. Cheng, and R. Roy, "Conventional and microwave sintering of condensed silica fume", *J. Mater. Res.*, **10** [10] 2411–2414 (1995).
- 116 U.C. Chung, C. Elissalde, F. Mompou, J. Majimel, S. Gomez, C. Estournès, S. Marinel, A. Klein, *et al.*, "Interface investigation in nanostructured BaTiO<sub>3</sub>/silica composite ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** [3] 865–874 (2010).
- 117 T. Vasilos and R.M. Spriggs, "Pressure Sintering: Mechanisms and Microstructures for Alumina and Magnesia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** [10] 493–496 (1963).
- 118 M. Decottignies, J. Phalippou, and J. Zarzycki, "Synthesis of glasses by hot-pressing of gels", *J. Mater. Sci.*, **13** [12] 2605–2618 (1978).
- 119 T. Vasilos, "Hot Pressing of Fused Silica", *J. Am. Ceram. Soc.*, **43** [10] 517–519 (1960).

## Chapitre I – Généralités sur la science du frittage

- 120 J.D. McClelland, "A Plastic Flow Model of Hot Pressing", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** [10] 526–526 (1961).
- 121 A.D. Division and A. Corporation, "Hot Pressing of Fused Silica", *J. Am. Ceram. Soc.*, **43** [10] 517–519 (2000).
- 122 N. Kitamura, Y. Toguchi, S. Funo, I. Kondoh, and H. Yamashita, "Density and Refractive Index of Densified Silica Glass"; pp. 117–122 in *Hot Isostatic Press. Theory Appl.* Edited by M. Koizumi. Springer Netherlands, Dordrecht, 1992.
- 123 I. Shigeru, Y. Yukihiro, K. Nobuyuki, and K. Akashi, "Preparation of Crystalline-Amorphous Composite by HIP", *J. Japanese Ceram. Soc.*, **278** 2641 (1994).
- 124 Z.A. Munir, D. V. Quach, and M. Ohyanagi, "Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process", *J. Am. Ceram. Soc.*, **94** [1] 1–19 (2011).
- 125 J.A. Schneider, A.K. Mukherjee, K. Yamazaki, and K. Shoda, "Mechanisms of plasma assisted sintering in the S & N4 ceramic system", *Current*, **25** 101–104 (1995).
- 126 Z.F. Zhang, Z.M. Sun, and H. Hashimoto, "Rapid Synthesis of Ternary Carbide Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> through Pulse- Discharge Sintering Technique from Ti/Si/TiC Powders", *Metall. Mater. Trans. A*, **33** [November] 3321–3328 (2002).
- 127 K.C. Cho, R.H. Woodman, B.R. Klotz, and R.J. Dowding, "Plasma Pressure Compaction of Tungsten Powders", *Mater. Manuf. Process.*, **19** [4] 619–630 (2004).
- 128 C. Estournès, "Mise en forme de matériaux par frittage flash", *Tech. l'ingénieur Fabr. Addit. - Impr. 3D*, **base docum** [ref. article : in56] (2006).
- 129 J. Zhang, R. Tu, and T. Goto, "Fabrication of transparent SiO<sub>2</sub> glass by pressureless sintering and spark plasma sintering", *Ceram. Int.*, **38** [4] 2673–2678 (2012).
- 130 T.G. Mayerhöfer, Z. Shen, E. Leonova, M. Edén, A. Kriltz, and J. Popp, "Consolidated silica glass from nanoparticles", *J. Solid State Chem.*, **181** [9] 2442–2447 (2008).
- 131 P. Dibandjo, L. Bois, L. Mollet, C. Sigala, R. Chiriach, C. Estournès, B. Durand, and P. Miele, "Monolithes de silice et de carbone à porosité hiérarchisée obtenus par frittage SPS", *Mater. Tech.*, **95** 251–258 (2007).
- 132 U.C. Chung, C. Elissalde, S. Mornet, M. Maglione, and C. Estournès, "Controlling internal barrier in low loss BaTiO<sub>3</sub> supercapacitors", *Appl. Phys. Lett.*, **94** [7] 59–62 (2009).
- 133 B. Dargatz, J. Gonzalez-Julian, M. Bram, P. Jakes, A. Besmehn, L. Schade, R. Röder, C. Ronning, *et al.*, "FAST/SPS sintering of nanocrystalline zinc oxide—Part I: Enhanced densification and formation of hydrogen-related defects in presence of adsorbed water", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36** [5] 1207–1220 (2016).
- 134 B. Dargatz, J. Gonzalez-Julian, M. Bram, Y. Shinoda, F. Wakai, and O. Guillon, "FAST/SPS sintering of nanocrystalline zinc oxide—Part II: Abnormal grain growth, texture and grain anisotropy", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36** [5] 1221–1232 (2016).
- 135 A. Aimable, H. Goure Doubi, M. Stuer, Z. Zhao, and P. Bowen, "Synthesis and Sintering of ZnO Nanopowders", *Technologies*, **5** [2] 28 (2017).
- 136 Y. Beynet, A. Izoulet, S. Guillemet-Fritsch, G. Chevallier, V. Bley, T. Pérel, F. Malpierce, J. Morel, *et al.*, "ZnO-based varistors prepared by spark plasma sintering", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35** [4] 1199–1208 (2015).
- 137 T. Hérisson de Beauvoir, "Cristallochimie prospective: ferroïques, relaxeurs et SPS basse température"; Université de Bordeaux, 2017.
- 138 R.E. Riman and V. Atakan, Method of Hydrothermal Liquid Phase Sintering of Ceramic Materials and Products Devired Therefrom; US Patent 8,313,802 (2012) and 8,709,960 (2014), n.d.
- 139 C. Vakifahmetoglu, J.F. Anger, V. Atakan, S. Quinn, S. Gupta, Q. Li, L. Tang, and R.E. Riman, "Reactive Hydrothermal Liquid-Phase Densification (rHLPD) of Ceramics. A Study of the BaTiO<sub>3</sub>[TiO<sub>2</sub>] Composite System", *J. Am. Ceram. Soc.*, **99** [12] 3893–3901 (2016).
- 140 Q. Li, S. Gupta, L. Tang, S. Quinn, V. Atakan, and R.E. Riman, "A Novel Strategy for Carbon Capture and Sequestration by rHLPD Processing", *Front. Energy Res.*, **3** 1–11 (2016).
- 141 H. Toraya, M. Yoshimura, and S. Sōmiya, "Hydrothermal Reaction - Sintering of Monoclinic HfO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [9] c159–c160 (1982).
- 142 S.-I. HIRANO and S. Sōmiya, "Hydrothermal Reaction Sintering of Pure Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** [11–12] 534 (1976).
- 143 S. Sōmiya, *Hydrothermal reactions for materials science and engineering – an overview of research in Japan*. 1991.
- 144 C.A. Randall, J. Guo, H. Guo, A. Baker, and M.T. Lanagan, Cold sintering ceramics and composites; 2015.
- 145 C. V. Sternling and L.E. Scriven, "Interfacial turbulence: Hydrodynamic instability and the marangoni effect", *AIChE J.*, **5** [4] 514–523 (1959).
- 146 M. Nishioka, K. Yanagisawa, and N. Yamasaki, "Solidification of Glass Powder by A Hydrothermal Technique", *Yogyo Kyokai-Shi*, **94** 1119–1124 (1986).

## Chapitre I – Généralités sur la science du frittage

- 147 K. Hosoi, S. Kawai, K. Yanagisawa, and N. Yamasaki, "Densification process for spherical glass powders with the same particle size by hydrothermal hot pressing", *J. Mater. Sci.*, **26** [23] 6448–6452 (1991).
- 148 K. Yanagisawa, M. Nishioka, K. Ioku, and N. Yamasaki, "Low temperature sintering of spherical silica powder by hydrothermal hot-pressing", *J. Ceram. Soc. Japan. Int. ed.*, **99** [1] 58–61 (1991).
- 149 K. Hosoi, T. Hashida, H. Takahashi, N. Yamasaki, and T. Korenaga, "Solidification behaviour of calcium carbonate via aragonite-calcite wet transformation with hydrothermal hot pressing", *J. Mater. Sci. Lett.*, **16** [5] 382–385 (1997).
- 150 R. Kondo, K. Lee, and M. Daimon, "Kinetics and mechanism of hydrothermal reaction in lime-quartz-water system", *Yogyo Kyokai-Shi*, **84** [11] 573–578 (1976).
- 151 N. Yamasaki, K. Yanagisawa, and N. Kakiuchi, "Production of hydroxyapatite-glass compacts by hydrothermal hot-pressing technique", *J. Mater. Res.*, **5** [3] 647–653 (1990).
- 152 K. Yanagisawa, M. Nishioka, and N. Yamasaki, "Densification process of borosilicate glass powders under hydrothermal hot-pressing conditions", *J. Mater. Sci.*, **24** [11] 4052–4056 (1989).
- 153 M. Yoshimura and S. Sōmiya, "Fabrication of Dense, Nonstabilized ZrO<sub>2</sub> Ceramics by Hydrothermal Reaction Sintering"; pp. 15–15 in *Hydrothermal React. Mater. Sci. Eng.* Edited by S. Sōmiya. Springer Netherlands, Dordrecht, 1989.
- 154 K. Yanagisawa, M. Nishioka, and N. Yamasaki, "Immobilization of Radioactive Wastes by Hydrothermal Hot Pressing"; pp. 425–429 in *Hydrothermal React. Mater. Sci. Eng.* Springer, 1989.
- 155 K. Yanagisawa, M. Nishioka, K. Ioku, and N. Yamasaki, "Densification of silica gels by hydrothermal hot-pressing", *J. Mater. Sci. Lett.*, **12** [14] 1073–1075 (1993).
- 156 W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range", *J. Colloid Interface Sci.*, **26** [1] 62–69 (1968).
- 157 K. Yanagisawa, K. Ioku, and N. Yamasaki, "Pore size control of porous silica ceramics by hydrothermal hot-pressing", *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal Ceram. Soc. Japan*, **102** 966–971 (1994).
- 158 K. Yanagisawa, M. Nishioka, K. Ioku, and N. Yamasaki, "Neck formation of spherical silica particles by hydrothermal hot pressing", *J. Mater. Sci. Lett.*, **9** [1] 7–8 (1990).
- 159 Z. Matamoros-Veloza, K. Yanagisawa, and N. Yamasaki, "Recycling waste glasses by means of the hydrothermal hot pressing method", *J. Mater. Sci. Lett.*, **18** 1811–1813 (1999).
- 160 K. Hosoi, T. Hashida, H. Takahashi, N. Yamasaki, and T. Korenaga, "New Processing Technique for Hydroxyapatite Ceramics by the Hydrothermal Hot-Pressing Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [10] 2771–2774 (2005).
- 161 N. Yamasaki, T. Kai, M. Nishioka, K. Yanagisawa, and K. Ioku, "Porous hydroxyapatite ceramics prepared by hydrothermal hot pressing", *J. Mater. Sci. Lett.*, **9** 1150 (1990).
- 162 J.G. Li and T. Hashida, "In situ formation of hydroxyapatite-whisker ceramics by hydrothermal hot-pressing method", *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [11] 3544–3546 (2006).
- 163 J. Li and T. Hashida, "Preparation of hydroxyapatite ceramics by hydrothermal hot-pressing method at 300 °C", *J. Mater. Sci.*, **42** [13] 5013–5019 (2007).
- 164 K. Yanagisawa, M. Sasaki, M. Nishioka, K. Ioku, and N. Yamasaki, "Preparation of sintered compacts of anatase by hydrothermal hot-pressing", *J. Mater. Sci. Lett.*, **13** [10] 765–766 (1994).
- 165 K. Yanagisawa, K. Ioku, and N. Yamasaki, "Formation of Anatase Porous Ceramics by Hydrothermal Hot-Pressing of Amorphous Titania Spheres", *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [5] 1303–1306 (1997).
- 166 K. Yanagisawa, K. Ioku, and N. Yamasaki, "Crystallization of amorphous hydrous titania under hydrothermal hot-pressing conditions", *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal Ceram. Soc. Japan*, **102** 1091–1093 (1994).
- 167 K. Yanagisawa, K. Ioku, and N. Yamasaki, "Post-sintering of anatase compact prepared by hydrothermal hot-pressing", *J. Mater. Sci. Lett.*, **14** [3] 161–163 (1995).
- 168 N. Yamasaki, T. Weiping, and K. Jiajun, "Low-temperature sintering of calcium carbonate by a hydrothermal hot-pressing technique", *J. Mater. Sci. Lett.*, **11** 934–936 (1992).
- 169 H. Nishizawa, H. Tebika, and N. Yamasaki, "Fabrication of Stabilized Zirconia Compressed Body under Hydrothermal Conditions and Its Sintering", *J. CERAM. SOC. JAP. J. Ceram. Soc. Jap.*, **92** [7] 420 (1984).
- 170 S. Katsuyama, A. Kishida, and M. Ito, "Synthesis of Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by the hydrothermal hot-pressing and its thermoelectric properties", *J. Alloys Compd.*, **414** [1–2] 215–220 (2006).
- 171 S. Katsuyama, Y. Takiguchi, and M. Ito, "Synthesis of Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Ceramics by Citric Acid Complex and Hydrothermal Hot-Pressing Processes and Investigation of Its Thermoelectric Properties", *Mater. Trans.*, **48** [8] 2073–2078 (2007).
- 172 S. Katsuyama, Y. Takiguchi, and M. Ito, "Synthesis of Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramics by polymerized complex and hydrothermal hot-pressing processes and investigation of its thermoelectric properties"; pp. 103–107 in *Int. Conf. Thermoelectr. ICT*,

## Chapitre I – Généralités sur la science du frittage

Proc. 2007.

- 173 S. Katsuyama, Y. Takiguchi, and M. Ito, "Synthesis of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics by polymerized complex and hydrothermal hot-pressing processes and the investigation of its thermoelectric properties", *J. Mater. Sci.*, **43** [10] 3553–3559 (2008).
- 174 T. Onoki, X. Wang, S. Zhu, N. Sugiyama, Y. Hoshikawa, M. Akao, N. Matsushita, A. Nakahira, *et al.*, "Effects of growing integrated layer [GIL] formation on bonding behavior between hydroxyapatite ceramics and Ti-based bulk metallic glasses via hydrothermal hot-pressing", *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, **161** [1–3] 27–30 (2009).
- 175 T. Onoki, K. Hosoi, and T. Hashida, "New technique for bonding hydroxyapatite ceramics and titanium by hydrothermal hot-pressing method", *Scr. Mater.*, **52** 767–770 (2005).
- 176 T. Onoki, S. Yamamoto, H. Onodera, and A. Nakahira, "New technique for bonding hydroxyapatite ceramics and magnesium alloy by hydrothermal hot-pressing method", *Mater. Sci. Eng. C*, **31** [2] 499–502 (2011).
- 177 A. Nakahira, S. Takezoe, and Y. Yamasaki, "Synthesis of dense Y-zeolite bulks with large surface area using a hydrothermal hot-pressing (HHP) process", *Chem. Lett.*, **33** [10] 1400–1401 (2004).
- 178 Y. Xie, S. Yin, H. Yamane, T. Hashimoto, and T. Sato, "Low temperature sintering and color of a new compound  $\text{Sn}_{1.24}\text{Ti}_{1.94}\text{O}_{3.66}(\text{OH})_{1.50}\text{F}_{1.42}$ ", *Solid State Sci.*, **11** [9] 1703–1708 (2009).
- 179 T. Hérissou de Beauvoir, "Approche bottom up pour l'élaboration de composites manganite isolant de type 0/3 pour des applications en spintronique"; Université de Bordeaux, 2014.



**CHAPITRE II. RÔLE DE L'EAU SUR LA  
DENSIFICATION DE  
NANOPARTICULES DE SILICE PAR  
FRITTAGE HYDROTHERMAL**





Dans l'optique de développer de nouveaux matériaux avancés à hautes performances, il est primordial de s'intéresser à des voies de frittage à basse température pour éviter la diffusion à l'état solide, la croissance granulaire et permettre la densification de matériaux qui présentent une transition ou une décomposition à basse température. Compte tenu du fait que la pression favorise la densification *via* des réarrangements particulaires, la déformation plastique ou la réduction du volume des pores, il paraît opportun de s'orienter vers des techniques telles que le frittage hydro/solvothermal où les effets de la pression sont combinés aux effets thermiques.

Pour abaisser de plus en plus les températures de frittage, l'utilisation de nanopoudres comme matériaux précurseurs est un levier majeur.<sup>1</sup> En effet, le rapport élevé surface/volume des nanoparticules favorise la réactivité et la diffusion, permettant ainsi d'abaisser considérablement les températures de mise en œuvre. L'utilisation de ces nanopoudres permet de plus de limiter la fraction volumique de pores à quelques dizaines de ppm.<sup>2</sup> Il a aussi été montré que l'utilisation de nanoparticules d'oxydes avec une morphologie équiaxiale et une distribution en taille étroite permettait d'accéder à des crus présentant une densité homogène et de conserver des tailles de grain nanométriques après densification.<sup>2</sup> Il va de soi que la nanostructuration, parce qu'elle permet d'impacter les propriétés de cœur des matériaux, est un axe stratégique primordial pour optimiser les performances des matériaux avancés.

Pour comprendre les mécanismes mis en œuvre dans le procédé de frittage hydro/solvothermal, nous avons décidé de nous consacrer à un matériau modèle : la silice nanométrique. Plusieurs raisons ont motivé ce choix :

- considérée sous le prisme du frittage hydro/solvothermal, la silice est un matériau modèle. Afin de comprendre les mécanismes élémentaires de la densification, notre stratégie est de nous concentrer sur un oxyde à dissolution congruente pour nous affranchir des problèmes de précipitation sélective. La silice répond à ce cahier des charges. De plus, les réactions de dissolution et précipitation de la silice en milieu hydrothermal sont connues.
- le choix de l'oxyde permet de sélectionner l'eau comme solvant. Ce solvant vert est simple d'utilisation et peu coûteux
- la morphologie des particules (sphéricité, taille, distribution en taille) est un paramètre important pour la densification. Le groupe de recherche « Chimie des nanomatériaux » dans lequel se déroule cette thèse a une expertise reconnue sur la synthèse de nanoparticules de silice de taille et morphologie contrôlées et sur la fonctionnalisation de ces nanoparticules. Or il paraît opportun de pouvoir moduler le taux d'hydratation des particules primaires afin notamment de contrôler la répartition de l'eau dans la poudre de départ et donc l'homogénéité de la densification. Cette expertise du groupe de recherche apparaît donc comme un atout.
- de nombreuses silices commerciales sont disponibles sur le marché. Toutefois, nous avons choisi de fabriquer nous-mêmes les poudres de départ afin d'avoir une connaissance approfondie de la nature des matériaux utilisés et de leur réactivité. Une grande partie du travail de thèse a donc porté sur l'élaboration et la caractérisation fine de lots de nanoparticules de silice, après une étape nécessaire de scale up (chaque essai de frittage nécessitant ultérieurement 0,4 à 2 g de poudre, selon le dispositif utilisé).
- le frittage de la silice nanométrique nous confronte à un double challenge : la densification ne doit induire ni de croissance granulaire ni de cristallisation.

Ainsi, cette étude sur les nanoparticules de silice a pour objectif de comprendre le rôle joué par l'eau lors du frittage hydrothermal. A ce jour, les publications japonaises sur le HHP (Hydrothermal Hot Pressing) sont trop peu approfondies pour mettre en exergue un scénario mécanistique. Notre priorité est donc de comprendre le fonctionnement intime du procédé en nous focalisant sur un levier essentiel : le solvant. Dans ce chapitre, la stratégie consiste dans un premier temps à élaborer des nanoparticules de silice de taille et morphologie contrôlées (distribution en taille étroite et morphologie sphérique) et à moduler leur taux d'hydratation. Dans un second temps, le dispositif de frittage hydrothermal ainsi les modifications ayant permis d'en optimiser le fonctionnement seront décrits. Enfin, l'influence du taux d'hydratation des nanoparticules sur la densification de la silice au cours du frittage hydrothermal sera étudiée, tous les autres paramètres expérimentaux (pression, température, rampes, durée) restant fixés.

## II.1. Elaboration des nanoparticules de silice

### II.1.1 Choix de la méthode de synthèse

La silice colloïdale est largement utilisée dans l'industrie dans les secteurs pharmaceutique, agroalimentaire, dans les peintures ou encore en catalyse.<sup>3</sup> Cet engouement pour ce matériau très disponible et peu coûteux a, de fait, été à l'origine du développement de nombreuses voies de synthèse (Figure II-1). Une classification peut être proposée en fonction de la phase du milieu réactionnel. On distingue ainsi les voies en phase gazeuse qui utilisent un précurseur gazeux ( $\text{SiCl}_4$ ) décomposé à haute température, des voies liquides basées généralement sur un contrôle de la polymérisation par condensation de l'acide silicique,  $\text{Si}(\text{OH})_4$  selon différents procédés.

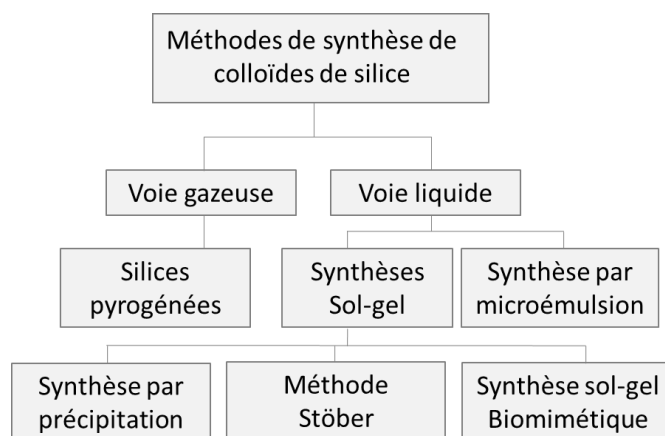


Figure II-1 Principales voies de production de nanoparticules de silice.<sup>3</sup>

Parmi elles, la synthèse de nanoparticules de silice en microémulsion est utilisée pour confiner la réaction de polymérisation de la silice à l'intérieur de gouttelettes nanométriques stabilisées par des tensioactifs afin de prévenir la coalescence des particules et la formation de gels.<sup>4, 5</sup> Bien que cette méthode permette d'accéder à un bon contrôle de la taille et de la sphéricité, elle met en œuvre grandes quantités de tensioactifs et de solvant organique (apolaire, souvent des hydrocarbures) et ce, pour un faible volume d'eau formant les nanoréservoirs. Les quantités générées sont donc plutôt faibles par rapport au coût de la synthèse notamment d'un point de vue de l'impact environnemental.

Les voies sol-gels suscitent de loin, un plus fort intérêt car elles font appel à des réactions chimiques à température ambiante dans des milieux à base d'un alcool et d'eau qui peuvent même s'inscrire dans une démarche bio-inspirée par chimie douce.<sup>6</sup> Elles permettent, en outre d'accéder à des quantités de matériau avec des contraintes de synthèse limitées. Dès 1845, le chimiste Jacques-Joseph Ebelmen fut le premier à décrire la synthèse sol-gel de silice hydratée en soumettant un éther silicique à de l'air humide.<sup>6,7</sup> Un siècle plus tard, la firme allemande Schott Glaswerke reprend ces travaux pour la production de récipients en verre, puis de rétroviseurs. En 1968, Stöber, Fink et Bohn ont proposé une méthode de synthèse permettant d'accéder à des particules de silice colloïdale de tailles contrôlées sur une large plage de taille de plusieurs dizaines de nanomètres jusqu'au micromètre.<sup>8</sup> Cette méthode est basée sur un mécanisme en deux étapes d'hydrolyse et de condensation d'un précurseur alcoxysilane, généralement du tétraéthylorthosilicate (TEOS), en milieu alcalin hydroalcoolique (Figure II-2). L'hydrolyse basique du TEOS est assimilée à un mécanisme d'attaque nucléophile de l'ion hydroxyle sur l'atome de silicium du TEOS. Cette réaction du premier ordre est irréversible tandis que la condensation est une réaction équilibrée, elle aussi du premier ordre par rapport à la concentration en espèces hydrolysées (Si-OH).<sup>9</sup> Le caractère multiparamétrique de cette synthèse (pH, concentration en précurseur et en eau, T, vitesse d'addition) implique que les processus de formation des nanoparticules de silice sont souvent complexes et font appel à plusieurs modèles de croissance (modèle de LaMer,<sup>10</sup> modèle basé sur des mécanismes d'agrégation<sup>11</sup> pour expliquer leurs mécanismes.

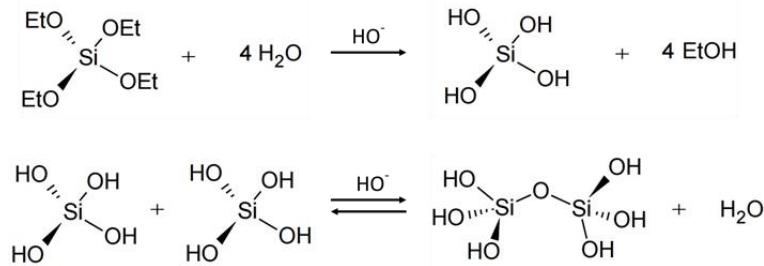


Figure II-2. Réaction d'hydrolyse et de condensation du TEOS en milieu hydroalcoolique rendu basique pour former des billes de silice.

Selon les conditions de synthèse mises en place par Stöber, des diamètres de 50 nm à 2 µm avec une dispersion de taille relativement faible (PDI pouvant atteindre 1,05) peuvent être obtenus (Figure II-3). Le PDI est l'indice de polydispersité, qui est le rapport entre le diamètre moyen en masse ( $D_w$ ) et le diamètre moyen en nombre ( $D_n$ ) (Équation II-1).

$$PDI = \frac{D_w}{D_n} = \frac{\sum n_i \sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i \sum n_i d_i^3} \quad \text{Équation II-1}$$

où  $n_i$  est le nombre de particules de diamètre  $d_i$ .

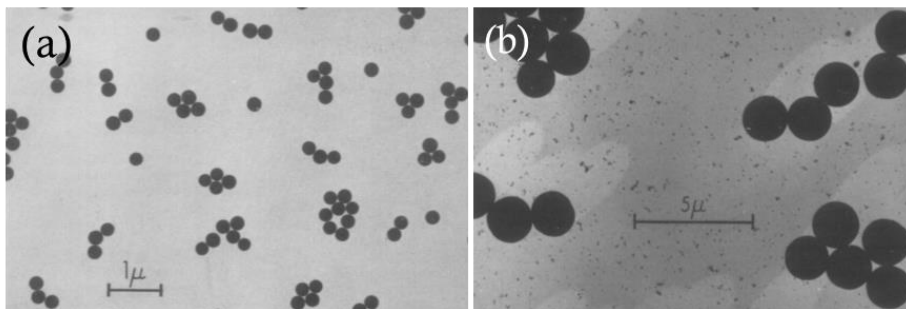


Figure II-3. Nanoparticules de silice de (a) 300 nm, (b) 2 µm obtenues par la méthode Stöber.<sup>8</sup>

Cependant le procédé décrit par Stöber *et al.* ne permet pas d'obtenir facilement des distributions de taille très étroites pour des nanoparticules de moins de 100 nm. La reproductibilité des expériences est de plus assez sensible aux conditions expérimentales. Des méthodes sol-gel récentes dérivant de ce procédé ont cependant permis de remédier à ces écueils. De façon à contrôler la dispersion de nanoparticules de petite taille, les recherches se sont portées sur le contrôle de l'étape de nucléation en jouant sur deux paramètres : la vitesse d'hydrolyse du TEOS qui est, comme pour le procédé Stöber, l'étape limitante et la vitesse d'addition du monomère. Cette dernière est réalisée en opérant en conditions biphasiques, le TEOS étant initialement mélangé dans la phase organique et réagissant au niveau de l'interphase avec la solution aqueuse. La concentration en monomère va ainsi augmenter très progressivement dans la phase aqueuse réactionnelle et imposer une arrivée lente à la sursaturation permettant de contrôler la nucléation des nanoparticules. Pour diminuer la vitesse d'hydrolyse, ces méthodes mettent également en œuvre différents catalyseurs basiques à base d'acides aminés permettant d'opérer en conditions de pH plus douces (pH = 9-10) que celles utilisant l'ammoniaque (pH = 11-12). Ces valeurs de pH limitent la solubilité de la silice dans la phase aqueuse favorisant ainsi la condensation des espèces polysiloxanes. La conséquence est que la concentration en germes est fixée au cours des premières heures de la synthèse, le reste du TEOS situé dans la phase organique et diffusant au fur et à mesure dans la phase aqueuse sert pour la croissance des germes initialement formés (processus de nucléation croissance). Des premiers travaux utilisant la lysine comme catalyseur basique (Figure II-4b) et de l'octane comme phase organique ont ainsi permis d'obtenir des nanoparticules de silice de tailles contrôlées de 12 nm à 23 nm, avec une distribution en taille étroite, qui donne lieu à des arrangements réguliers observés en microscopie électronique en transmission (MET).<sup>12, 13</sup> Par la suite, d'autres travaux utilisant la L-arginine comme catalyseur (Figure II-4c-d) et le cyclohexane ont donné une gamme de taille de nanoparticules de silice de 15 nm à 30 nm.<sup>14</sup> Ces nanoparticules ont été ensuite utilisées comme germes lors d'un procédé dit de croissanceensemencée dérivée du procédé Stöber pour obtenir des tailles variant de 25 nm à 200 nm avec des distributions en taille de nanoparticules extrêmement étroites (PDI~1,02).

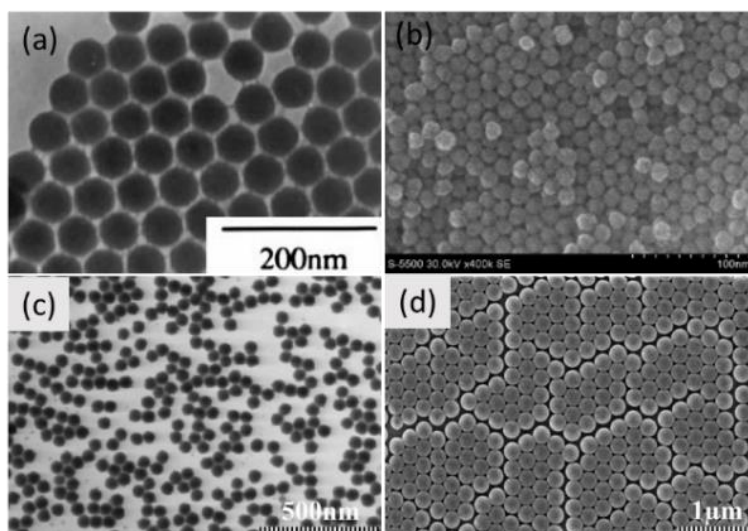


Figure II-4. (a) Image de MET de nanoparticules de silice obtenues par microémulsion, (b) Micrographie MEB de nanoparticules de silice obtenues par méthode sol-gel utilisant la lysine comme catalyseur, (c) image de MET de nanoparticules de  $45,5 \pm 1,3$  nm obtenues par méthode sol-gel utilisant la L-arginine, (d) Micrographie MEB de particules de  $229 \pm 2$  nm.

La méthode sol-gel utilisant la L-arginine comme catalyseur mène donc à des lots de nanoparticules monodisperses en taille. Elle est, en outre, très reproductible et peut-être facilement mise à l'échelle.<sup>15</sup> En effet, cette méthode permet d'obtenir des lots d'une dizaine de grammes, ce qui offre l'avantage de pouvoir mener une étude complète de frittage sur un même lot. Du point de vue des propriétés physico-chimiques, les particules obtenues, comme toutes celles obtenues par voie sol-gel, sont hydratées (composition  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) et possèdent une certaine capacité à s'organiser du fait de leur bonne stabilité colloïdale à forte concentration. Cette stabilité colloïdale a été attribuée à la présence de l'acide aminé qui, en plus de son rôle de catalyseur, pouvait également stabiliser les particules en s'adsorbant à leur surface.<sup>12</sup> Les expériences de frittage hydrothermal seront par conséquent réalisées avec des nanoparticules de silice de tailles ciblées de l'ordre de 60-70 nm produites par cette méthode.

## II.1.2 Synthèse de nanoparticules de silice par la méthode L-arginine

### II.1.2.1 Protocole de synthèse

Ce protocole est établi pour l'obtention de 500 mL d'une dispersion de nanoparticules de concentration  $10,2 \cdot 10^{17}$  part/L et de taille 60-70 nm. Un volume d'eau déionisée ultrapure (18,2 M $\Omega$ .cm produite par Millipore A10 Milli-Q) de 407 mL est chauffé dans un ballon de 1 L en bain thermostaté à 60°C surmonté d'un réfrigérant. Une masse de 0,535 g de L-arginine (Sigma Aldrich, 99 %) est ajoutée au volume d'eau. Par la suite, un volume de 26,57 mL de cyclohexane anhydre (99,5% sigma Aldrich) est ajouté dans la solution basique. Une fois la température de la solution stabilisée à 60°C, un volume de TEOS  $V_{\text{TEOS}}$  (98%, Sigma Aldrich) est ajouté dans le milieu. Celui-ci est agité modérément pour permettre l'homogénéisation de la phase aqueuse sans pour autant perturber la phase organique de TEOS qui se maintient au-dessus de l'eau. L'agitation magnétique est réalisée à 300 tr/min avec un barreau aimanté d'une longueur de 3 cm revêtu de Téflon pour créer un léger vortex. La réaction est poursuivie pendant 72 h jusqu'à consommation complète du TEOS.

Le volume de TEOS ajouté dépend de la taille de nanoparticules souhaitée ( $D_{\text{SiO}_2}$ ), il est calculé à partir de l'Équation II-2 :<sup>15</sup>

$$V_{\text{TEOS}} = \frac{\pi \cdot N_{\text{SiO}_2} \cdot \rho_{\text{SiO}_2} \cdot M_{\text{TEOS}} \cdot D_{\text{SiO}_2}^3}{6 \cdot \rho_{\text{TEOS}} \cdot M_{\text{SiO}_2}} \quad \text{Équation II-2}$$

avec  $N_{\text{SiO}_2} = 10,2 \pm 1,5 \cdot 10^{17}$  part/L,  $\rho_{\text{TEOS}} = 0,934 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\rho_{\text{SiO}_2} = 2 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $M_{\text{SiO}_2} = 60,1 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M_{\text{TEOS}} = 208,3 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Une fois les billes de silice formées dans la suspension, elles sont séparées de la phase liquide :

- en première étape par décantation afin d'éliminer le cyclohexane, de faible densité
- en deuxième étape par séchage à l'aide d'un évaporateur rotatif pour évaporer l'eau et le reste de cyclohexane
- en troisième étape par séchage à l'étuve à 70°C pendant 72 h.

Une fois le séchage terminé, la silice est broyée pendant 30min dans un mortier en agate jusqu'à obtenir environ 12,9 grammes d'une poudre blanche très fine. L'échantillon ainsi obtenu est nommé  $\text{SiO}_2\text{-NC}$ .

### II.1.2.2 Protocole de calcination de la poudre

Les nanoparticules de silice obtenues par ce procédé sol-gel sont naturellement hydratées. La quantité d'eau présente dans la poudre de silice a été modifiée par calcination à différentes températures à l'aide d'un four Carbolite CWF 1300 sous air. Les lots de poudre étudiés dans le cadre de cette étude sont alors soit la poudre brute ( $\text{SiO}_2\text{-NC}$ ) soit des poudres calcinées pendant 4h, avec une rampe de montée et de descente en température de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  à  $200^\circ\text{C}$  ( $\text{SiO}_2\text{-200}$ ) ou à  $400^\circ\text{C}$  ( $\text{SiO}_2\text{-400}$ ).

### II.1.3 Caractérisation des nanoparticules de silice brutes et calcinées

Les techniques de caractérisation mises en œuvre ont pour objectif de caractériser :

- la microstructure des nanoparticules (taille, distribution en taille, morphologie, surface spécifique, porosité). Les techniques mises alors en œuvre sont la microscopie électronique à transmission, les mesures de surface spécifique.
- la nature chimique des nanoparticules. En particulier, il est indispensable de caractériser leur hydratation à la fois sur les plans quantitatifs (teneur en eau) et qualitatifs (nature et répartition de l'hydratation). Dans ce cas, l'analyse est réalisée à partir de mesures de spectroscopie infrarouge, de résonance magnétique nucléaire, d'analyses élémentaires et thermogravimétriques couplées à de la spectrométrie de masse.

Quel que soit l'échantillon observé, les nanoparticules sont sphériques, monodisperses et non agrégées (Figure II-5). Le traitement thermique induit une très légère diminution de la taille d'autant plus prononcée que la température de calcination est élevée. En effet les particules brutes ( $\text{SiO}_2\text{-NC}$ ) présentent une taille de 66 nm alors que la calcination à  $400^\circ\text{C}$  conduit à une taille moyenne de 61 nm ( $\text{SiO}_2\text{-400}$ ). Cette évolution est cohérente avec la nature mésoporeuse des nanoparticules de silice. En effet, R.T. Baker et J.B. Lowe ont montré qu'un traitement thermique induit cette contraction en raison d'une polycondensation continue des groupements silanols suivie d'un effondrement des mésopores.<sup>16, 17</sup> Cette polycondensation à l'origine de la disparition de la porosité intraparticulaire et de la diminution de la taille des particules est d'autant plus avancée que la température de traitement thermique est élevée. En conséquence, on observe une augmentation de la surface spécifique dans le cas de l'échantillon  $\text{SiO}_2\text{-400}$  ( $60 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) en comparaison avec celle des particules brutes  $\text{SiO}_2\text{-NC}$  ( $41 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (voir Tableau II-1). Néanmoins, les trois échantillons présentent une microstructure mésoporeuse confirmée par le profil sous forme d'hystérèse des isothermes de physisorption de l'azote (Figure II-6a), l'hystérèse tenant compte des mésopores de plus grande taille liés à l'autoassemblage des particules) et des mésopores intraparticulaires de plus petite taille (Figure II-6b).

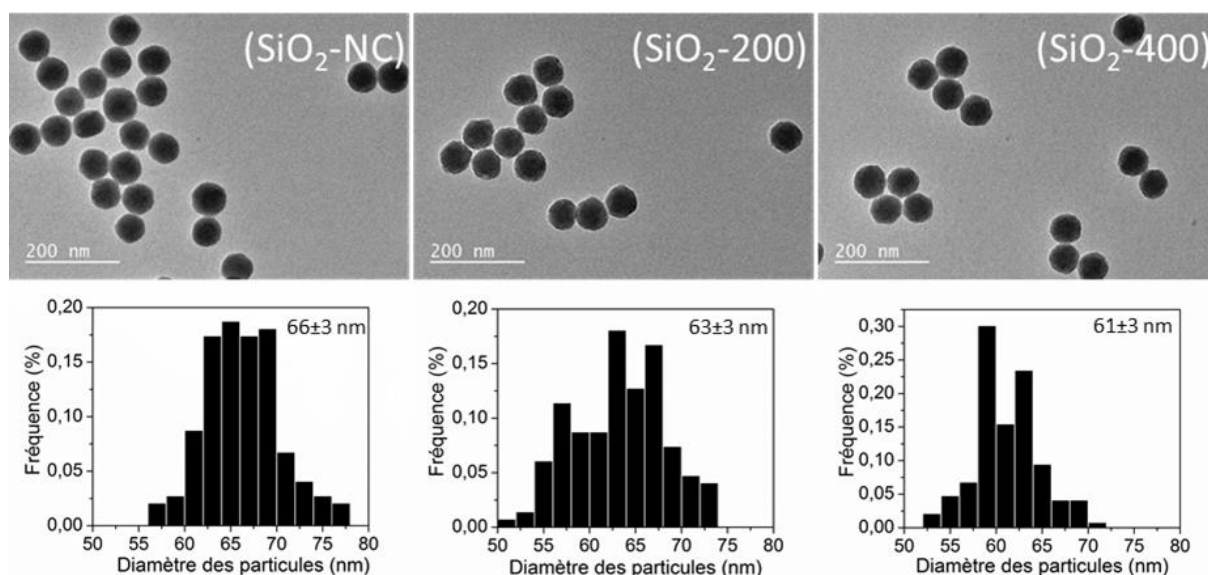


Figure II-5 Images MET des nanoparticules de silice et analyse statistique (diamètre moyen et déviation standard).

Tableau II-1 Taille de particules et surface spécifique des trois échantillons étudiés.

	$\text{SiO}_2\text{-NC}$	$\text{SiO}_2\text{-200}$	$\text{SiO}_2\text{-400}$
Taille des particules (nm)	$66 \pm 3$	$63 \pm 3$	$61 \pm 3$
Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$41 \pm 1$	$41 \pm 1$	$60 \pm 1$

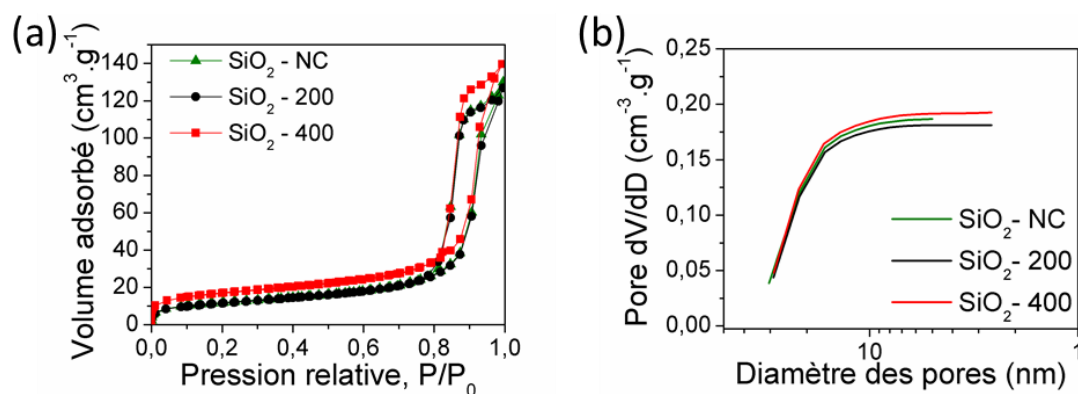


Figure II-6 (a) Isothermes d'adsorption et désorption d'azote, (b) distribution en taille (cumulée) des diamètres des mésopores présents dans les poudres  $\text{SiO}_2\text{-NC}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-200}$  et  $\text{SiO}_2\text{-400}$ .

Les trois échantillons ont une masse volumique réelle de  $2,17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ce qui est cohérent avec les valeurs de la littérature pour la silice obtenue par voie sol-gel.<sup>18</sup> Les spectres infrarouge confirment, quant à eux, la nature chimique des matériaux, à savoir la silice (Figure II-7). Les bandes à  $582$ ,  $803$  et  $1053\text{-}1190 \text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux modes vibrationnels de déformation, d'élongation symétrique et asymétrique Si-O-Si.<sup>19-23</sup> De plus, la vibration d'élongation symétrique Si-OH se manifeste par un épaulement à  $978 \text{ cm}^{-1}$  confirmant, comme attendu, la présence de groupements silanols. Il est remarquable de constater que son intensité diminue lorsque la température de traitement thermique augmente en raison de la déshydroxylation partielle thermiquement induite. D'après le modèle de Zhuravlev,<sup>24</sup> ces silanols peuvent être des groupements soit internes (c'est-à-dire à l'intérieur de la matrice de



silice) soit localisés en surface des particules ou des mésopores intraparticulaires (Figure II-8). Dans ce cas, les silanols peuvent être isolés, vicinaux ou géminaux.

Les bandes à 1650 et 3400-3700  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux modes de vibrations de déformation et d'élongation de la molécule d'eau. L'intensité de ces bandes est relativement faible et elle diminue lorsque la température de traitement thermique augmente, la déshydratation étant thermiquement favorisée.

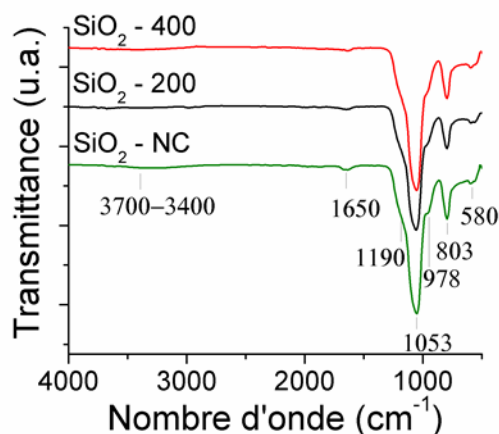


Figure II-7 Spectres infrarouge des poudres  $\text{SiO}_2\text{-NC}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-200}$  et  $\text{SiO}_2\text{-400}$ .

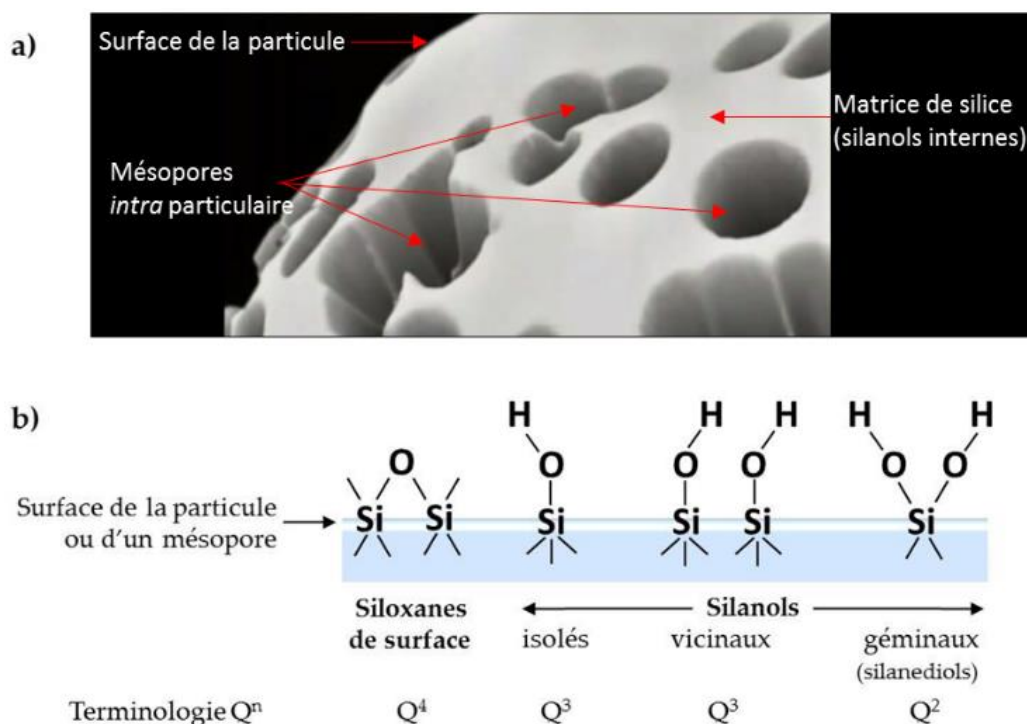


Figure II-8 a) Structure interne des nanoparticules de silice et sites accessibles pour les groupements silanols (image extraite du site de Quantachrome instruments) et b) Différents types de groupements silanols et siloxane et terminologie RMN de type  $Q^n$  ( $n$  représente le nombre d'oxygènes pontants liés à l'atome central de silicium).

La spectroscopie infrarouge ayant confirmé l'hydratation des nanoparticules de silice, il est apparu pertinent d'étudier le comportement en température des matériaux par analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (Figure II-9, Figure II-10, Tableau II-2).

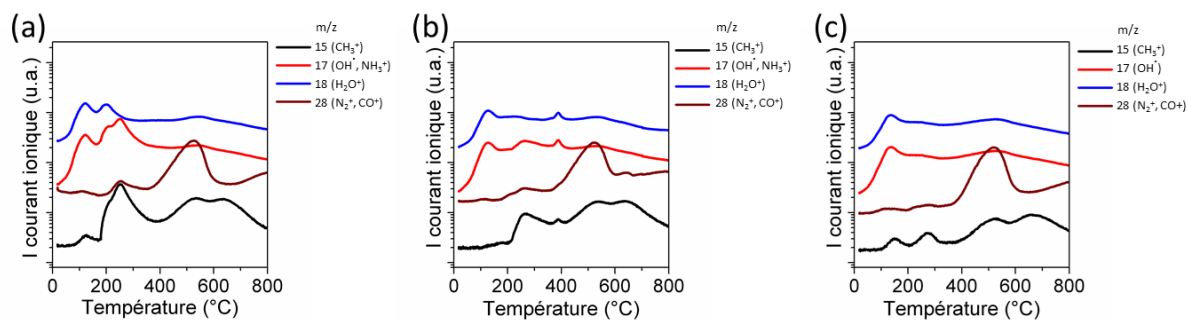


Figure II-9 Spectres de masse des poudres (a)  $\text{SiO}_2\text{-NC}$ , (b)  $\text{SiO}_2\text{-200}$  et (c)  $\text{SiO}_2\text{-400}$ , réalisés sous atmosphère Ar/ $\text{H}_2$ .

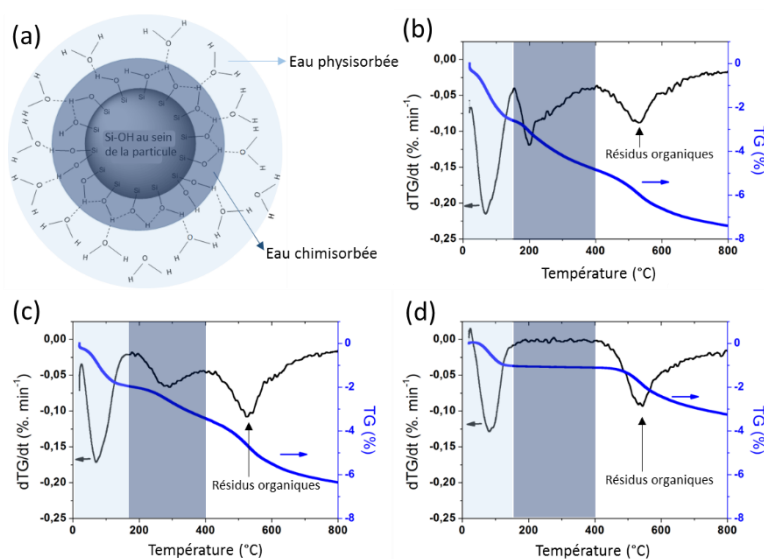


Figure II-10 (a) Représentation schématique de l'hydratation d'une nanoparticule de silice. Pertes de masse en fonction de la température et courbes dérivées en fonction de la température de (b)  $\text{SiO}_2\text{-NC}$ , (c)  $\text{SiO}_2\text{-200}$  et (d)  $\text{SiO}_2\text{-400}$ .

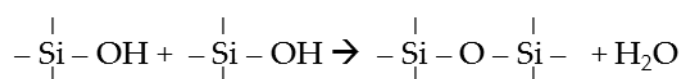
Tableau II-2 Analyse élémentaire C/H/N et teneur en eau des trois échantillons étudiés déduite des analyses thermogravimétriques.

	$\text{SiO}_2\text{-NC}$	$\text{SiO}_2\text{-200}$	$\text{SiO}_2\text{-400}$
<b>analyse élémentaire C/H/N</b>			
% <sub>mass</sub> C	1,9(1)	1,9(1)	1,0(1)
% <sub>mass</sub> H	0,53(5)	0,44(5)	0,28(5)
% <sub>mass</sub> N	0,74(5)	0,66(5)	0,11(5)
<b>analyse thermogravimétrique</b>			
% <sub>mass</sub> d' $\text{H}_2\text{O}$ * physisorbée	2,6	2,0	1,0
% <sub>mass</sub> d' $\text{H}_2\text{O}$ * chimisorbée	2,4	1,4	0,1
% <sub>mass</sub> total d' $\text{H}_2\text{O}$ *	5,0	3,4	1,1

\*Les quantités d'eau sont calculées en considérant, en première approximation, que la perte totale en eau s'opère entre 25 et 400°C et que la perte de matière organique s'amorce à 400°C.

Trois pertes de masse principales sont observées pour SiO<sub>2</sub>-NC et SiO<sub>2</sub>-200 à 25°C, 150°C et 400°C. Dans le cas de SiO<sub>2</sub>-400, seules les pertes à 25°C et 400°C apparaissent sur le thermogramme. La spectrométrie de masse révèle un départ d'eau à partir de 25°C et le départ d'une quantité importante de résidus carbonés et azotés à partir de 400°C, alors que la perte en eau au-delà de cette température devient négligeable. Cette observation est cohérente avec les résultats de la littérature.<sup>24, 25</sup> Ce départ de matière organique trouve son origine dans la décomposition de la L-arginine résiduelle et du TEOS n'ayant pas réagi, présents post-synthèse dans la poudre. Cette décomposition s'amorce à 225°C, température à laquelle les molécules carbonées et azotées sont détectées sur les spectres de masse (Figure II.9) mais cette perte de matière organique est négligeable en quantité par rapport à celle de l'eau. Ces observations sont cohérentes avec l'analyse élémentaire C/H/N (Tableau II-2) qui révèle que la teneur en matière organique évolue peu dans le matériau de départ après un traitement sous air à 200°C durant 4 heures alors qu'une nette diminution de la teneur en carbone, azote et hydrogène est observée lorsque ce traitement est effectué à 400°C. Ainsi, en première approximation, la perte de masse au-delà de 400°C sera attribuée au départ de matière organique alors que celles observées en deçà de cette température seront associées à des départs d'eau.

Le premier événement entre 25 et 150°C correspond au départ de l'eau physisorbée. Il est présent quel que soit l'échantillon analysé mais la perte en eau physisorbée est d'autant plus faible que la température du traitement thermique initialement subi par la poudre de silice brute est élevée. Le matériau SiO<sub>2</sub>-NC non traité thermiquement perd 2,6% d'eau physisorbée alors que cette perte est respectivement de 2,0% et 1,0% pour SiO<sub>2</sub>-200 et SiO<sub>2</sub>-400. L'eau physisorbée, dont la présence est inhérente à la nature mésoporeuse de la silice n'est pas seulement localisée en surface des particules<sup>26, 27</sup> mais elle est aussi piégée dans les mésopores.<sup>27-29</sup> A partir de 150°C, une perte de masse correspondant à un départ d'eau chimisorbée est observée dans le cas des échantillons SiO<sub>2</sub>-NC (2,4 %) et SiO<sub>2</sub>-200 (1,4 %), alors que cet événement devient négligeable dans le cas de SiO<sub>2</sub>-400 (0,1 %). Il a été montré, dans la littérature, qu'après une calcination vers 200°C, la densité par unité de surface de groupements silanols diminuait légèrement en raison d'un phénomène de polycondensation qui s'accompagne d'un départ d'eau chimisorbée.<sup>25, 30-32</sup>



Dans la gamme de température 150-400°C, dans un premier temps, ce sont les concentrations de groupements silanols internes et vicinaux qui diminuent de façon prépondérante.<sup>25</sup> On remarque que, pour un échantillon donné, plus la quantité en eau chimisorbée est importante, plus la quantité en eau physisorbée est élevée car les groupements silanols (eau chimisorbée) agissent comme des sites d'adsorption pour l'eau ambiante.<sup>25</sup> Dans le cas de l'échantillon SiO<sub>2</sub>-400, la polycondensation des silanols est plus avancée ; en conséquence, l'échantillon contient très peu d'eau chimisorbée. Cependant, des groupements silanols résiduels sont toujours présents dans l'échantillon soumis à un traitement thermique à 400°C, comme cela a été montré par spectroscopie infra rouge (Figure II-7).<sup>25, 31</sup>

La nature des espèces protonées et leur influence sur le réseau siliceux ont également été étudiées par Résonance Magnétique Nucléaire du solide. Les spectres de RMN du proton enregistrés en rotation (30 kHz) à l'angle magique (MAS) sont composés de plusieurs signaux, dont les déplacements chimiques isotropes ( $\delta_{iso}$ ) varient de +1 à +8 ppm (Figure II-11) suivant la force des liaisons hydrogène impliquées.<sup>33-35</sup> Le signal fin et intense centré à +1,2 ppm est

caractéristique de molécules d'eau mobiles, probablement piégées dans les mésopores de la silice. Les molécules d'eau physisorbées sont responsables de la raie de résonance observée à environ +4 ppm alors que les molécules d'eau chimisorbées (et/ou des groupements hydroxyles faiblement liés) peuvent être associées au signal à environ +5 ppm. Enfin, les signaux plus larges présentant des déplacements chimiques plus élevés ( $\delta_{iso} > 6$  ppm) sont attribuables à des groupements hydroxyles internes associés à des oxygènes non-pontants (Si-OH).

Si on en croit la corrélation linéaire (et empirique) mise en évidence entre le déplacement chimique du signal RMN du proton et la distance O-H...O,<sup>33</sup> toutes les nanoparticules de silice analysées présentent des liaisons hydrogène pour lesquelles les distances O-H...O sont comprises entre 2,80 et 2,95 Å.

Les traitements thermiques à 200°C et 400°C appliqués aux nanoparticules de silice affectent clairement les espèces protonées responsables des signaux de RMN observés entre +3 et +6 ppm (Figure II-11), c'est-à-dire principalement les molécules d'eau chimi- et physisorbées. Cette observation est à relier à la diminution de la quantité de molécules d'eau chimisorbée induite par la polycondensation des groupements silanols à la surface des particules. Par contre, les traitements thermiques appliqués ne semblent pas affecter les espèces protonées « de cœur », à savoir les molécules d'eau piégées dans les mésopores ( $\delta_{iso} = 1,2$  ppm) et les groupements hydroxyles internes ( $\delta_{iso} > 6$  ppm).

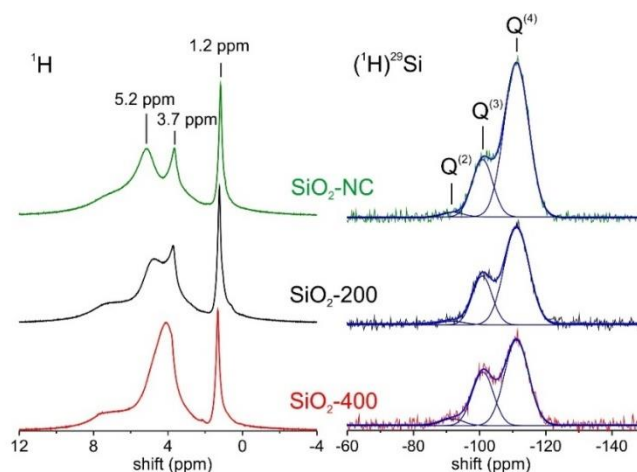


Figure II-11 Spectres RMN MAS (30 kHz) du proton ( $^1\text{H}$ ) et CP-MAS du  $^{29}\text{Si}$  ( $(^1\text{H})^{29}\text{Si}$ ) de nanoparticules de silice.

La RMN du  $^{29}\text{Si}$  peut également apporter des informations utiles sur l'environnement local des atomes de silicium au sein des nanoparticules de silice. Cependant, l'abondance naturelle de cet isotope du silicium (4,7%), la faible réceptivité RMN de son noyau (2,1 comparée à celle du  $^{13}\text{C}$ ) et des temps de relaxation généralement très longs ( $> 100$  s) ne permettent pas d'obtenir des spectres de RMN exploitables (*i.e.* avec un bon rapport signal sur bruit) en mode de polarisation simple (*simple pulse*) et ce, même à très hauts champs. Par contre, des expériences de polarisation croisée (CP) réalisées en rotation à l'angle magique permettent de transférer la polarisation d'un noyau abondant et très réceptif, en l'occurrence celui du proton ( $^1\text{H}$ ), vers un noyau qui l'est beaucoup moins, dans notre cas celui du  $^{29}\text{Si}$ . La durée pendant laquelle ce transfert a lieu, appelé « temps de contact », est de l'ordre de quelques millisecondes. Ce paramètre est essentiel pour améliorer significativement la détection des signaux RMN du  $^{29}\text{Si}$ .<sup>36-38</sup> Ainsi, des temps de contact plus longs sont nécessaires lorsque les protons sont plus éloignés des atomes de silicium.

Les spectres de RMN du  $^{29}\text{Si}$  enregistrés en CP-MAS (Figure II-11) montrent pour les trois échantillons ( $\text{SiO}_2\text{-NC}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-200}$  et  $\text{SiO}_2\text{-400}$ ) trois résonances (décrites par des raies de profil gaussien) centrées à environ -90, -100 et -110 ppm. Ces signaux sont associés à trois environnements différents pour le silicium (notés  $\text{Q}^{(n)}$ ) avec respectivement deux, trois et quatre atomes d'oxygène pontants.<sup>35, 37, 38</sup>

Comme attendu, les signaux de CP-MAS associés aux noyaux de silicium présentant des groupes hydroxyles et donc des protons dans leur environnement proche ( $\text{Q}^{(2)}$  et  $\text{Q}^{(3)}$ ) sont exacerbés par des temps de contact relativement courts (3,5 ms) alors que des temps de contacts supérieurs à 10 ms sont nécessaires pour le signal de RMN lié à l'environnement  $\text{Q}^{(4)}$ . Ce phénomène est particulièrement marqué pour les échantillons traités thermiquement. En effet, pour les particules de silice  $\text{SiO}_2\text{-200}$  et  $\text{SiO}_2\text{-400}$ , l'augmentation d'intensité du signal  $\text{Q}^{(4)}$  (environnement sans oxygène non-pontant) nécessite des temps de contact plus longs (> 15 ms) que pour les particules non-traitées ( $\text{SiO}_2\text{-NC}$ ). Cela signifie que les protons sont moins nombreux ou pour le moins, plus éloignés des atomes de silicium. Cette simple observation corrobore l'hypothèse selon laquelle la quantité d'eau chimisorbée diminue après traitement thermique, conséquence de la polycondensation des groupes silanols.

Les particules élaborées par voie sol-gel en présence de L-arginine ont été soumises à un traitement thermique sous air. Celui-ci a permis de moduler l'hydratation de ces particules et d'accéder ainsi à un lot de particules hydratées ( $\text{SiO}_2\text{-NC}$ ), partiellement déshydratées ( $\text{SiO}_2\text{-200}$ ) et *quasi* totalement déshydratées ( $\text{SiO}_2\text{-400}$ ). Quel que soit le traitement thermique imposé, les particules demeurent sphériques et la monodispersité n'est pas affectée, rendant ces morphologies compatibles avec les attentes.

## II.2 Frittage hydrothermal de nanoparticules de silice

### II.2.1 Dispositif de frittage hydro/solvothermal

#### II.2.1.1 Description du dispositif

Le dispositif (Figure II-12) est constitué d'une chambre cylindrique haute pression (autoclave ouvert des deux côtés suivant un même axe, dont le diamètre interne est de 2 cm) obturée de part et d'autre par deux pistons coulissants permettant l'application d'une force uniaxiale. Celle-ci est appliquée à l'aide d'une presse hydraulique à commande manuelle. La force (en kN) est lue sur un manomètre. Les pistons disposent de réservoirs qui permettent de stocker l'eau expulsée du matériau en cours de frittage. La présence de joints (dits joints d'étanchéité) sur les pistons assure l'étanchéité du système afin de le maintenir fermé.

Le système est chauffé à l'aide d'un collier chauffant composé de deux résistances en série, la température étant régulée avec un variateur de tension. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé dans le cylindre haute pression au plus près de l'échantillon.

Les expériences de frittage sont réalisées dans les gammes suivantes :

- température : entre 50 et 300-350°C (en fonction de la nature des joints d'étanchéité, voir paragraphe suivant)
- pression : entre 50 et 200 MPa
- durée : de quelques minutes à plusieurs heures
- quantité d'échantillon pulvérulent : environ 2 g
- quantité de solvant : en général en deçà de 30%<sup>mass</sup>.

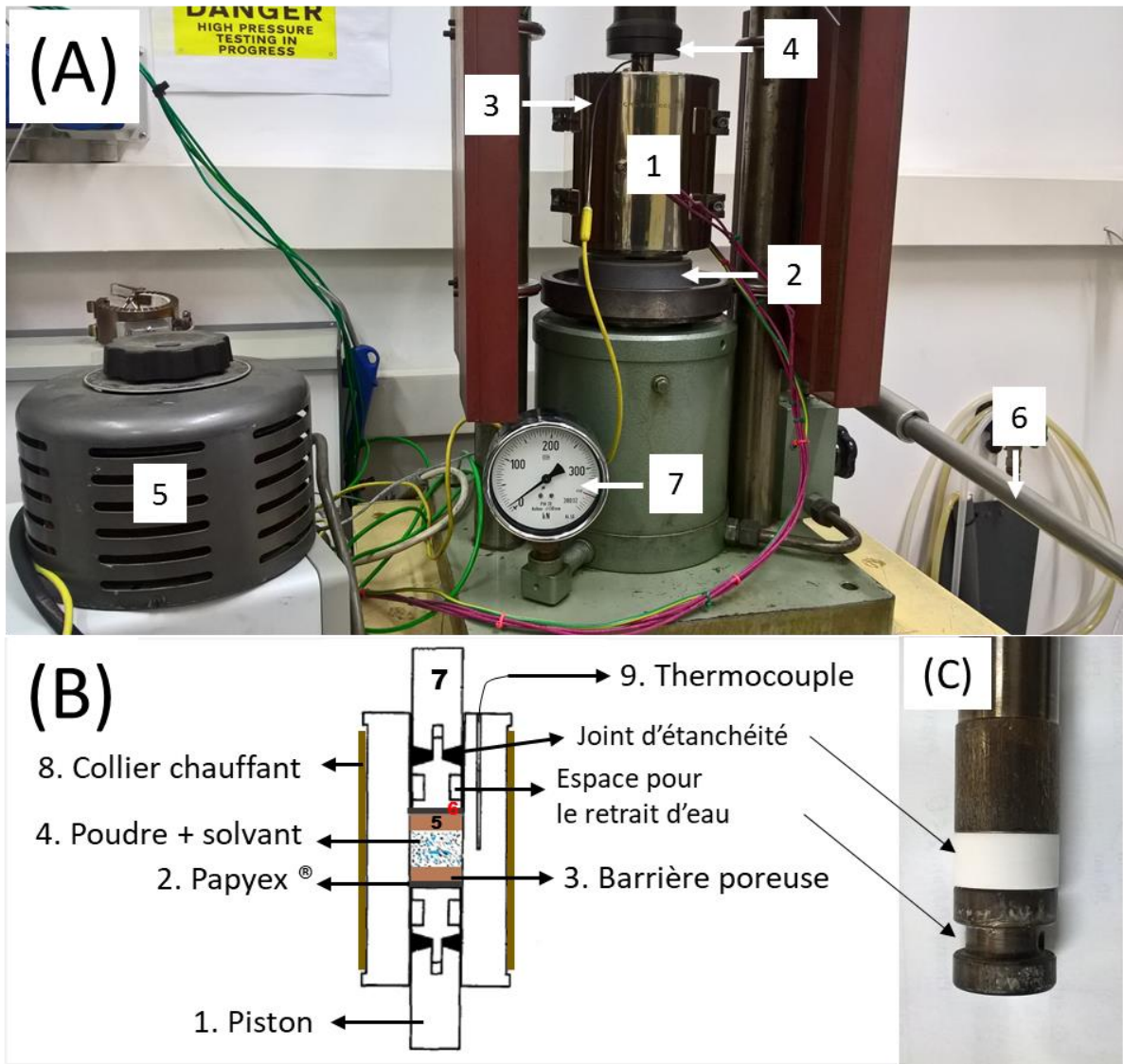


Figure II-12 (A) Dispositif de 20mm de diamètre disponible à l'ICMCB : (1) Cylindre haute pression équipé de pistons et entouré d'un collier chauffant en céramique, (2) Matériau réfractaire perforé, (3) Thermocouple, (4) Cale, (5) Variateur de tension, (6) Manivelle de mise sous pression, (7) Manomètre ; (B) Illustration de l'ordre suivant lequel le dispositif de frittage est mis en place. (C) Photographie du piston mettant en évidence un joint d'étanchéité et l'espace pour le retrait d'eau.

L'expérience commence par le remplissage de la chambre haute pression (voir Figure II-12B), puis par la mise en place du collier chauffant céramique et du thermocouple. Le dispositif est placé sous la presse hydraulique, après avoir installé un matériau réfractaire perforé servant comme support et comme élément de dissipation de chaleur permettant d'éviter une surchauffe du cylindre haute pression. Des cales peuvent être installées afin d'ajuster la position de l'échantillon dans la chambre haute pression.

Après frittage hydrothermal, l'échantillon est extrait de la chambre haute pression à l'aide d'une tige en aluminium ou de deux barreaux en acier poussés par la presse hydraulique.

### II.2.1.2 Optimisation du dispositif

Les travaux sur le frittage hydro/solvothermal ont été amorcés à l'ICMCB dans le cadre du stage de master de Thomas Hérisson de Beauvoir en 2014.<sup>39</sup> Ils ont permis de montrer notamment que :

- compte tenu du design du dispositif, la nature des joints d'étanchéité jouait un rôle fondamental sur la température maximale de fonctionnement. Il s'avère pertinent d'augmenter cette température afin de disposer d'un équipement plus polyvalent.
- l'utilisation d'une barrière poreuse était indispensable pour éviter les départs de matière dans les réservoirs de stockage d'eau.

Ainsi, au cours des premiers mois de cette thèse, des travaux ont été menés pour ajuster au mieux ces différents paramètres afin de disposer d'un équipement plus performant.

#### II.2.1.2.1 Joints d'étanchéité

Dans le dispositif de frittage solvothermal, ces joints garantissent l'étanchéité du système. Les propriétés que doivent avoir ces joints sont :

- une déformabilité radiale suffisante et réversible sous contrainte, nécessaire pour bien plaquer ces derniers contre les parois de la chambre haute pression et assurer ainsi l'étanchéité.
- un coefficient de friction faible : les joints sont les seuls éléments de l'ensemble du piston à être en contact direct avec la chambre haute pression, garantissant au système une étanchéité en mode dynamique. Pour cette raison, ils doivent avoir un coefficient de friction très bas.
- une bonne tenue en température : cette propriété est nécessaire afin d'éviter un fluage important des joints pendant le frittage, qui altérerait l'étanchéité dynamique du système et limiterait les performances du système
- une bonne résistance à la compression : la cinétique de fluage des polymères est très sensible à la pression appliquée.

Les articles de la littérature relatifs au procédé « Hydrothermal Hot Pressing » (cf. partie I.6.3), font systématiquement référence à des joints d'étanchéité en polytétrafluoroéthylène (PTFE). Les travaux menés dans le cadre du stage de T. Hérisson de Beauvoir ont montré que ces joints sont adaptés pour réaliser des frittages sous 190MPa et à des températures inférieures ou égales à 250°C.<sup>39</sup> Dans l'optique de fritter à plus haute température, des joints en graphite ou aluminium ont été testés dans un premier temps mais n'ont pas permis d'optimiser les conditions d'utilisation (Tableau II-3):

Tableau II-3 Influence de la nature de quelques joints d'étanchéité.

Nature des joints	T <sub>max</sub> (°C)	P (MPa)	Observations après frittage
PTFE	300	190	Fluage des joints à partir de T > 250°C. Les joints sont adaptés pour des températures inférieures à 250°C.
Graphite	300	190	Mauvaise tenue mécanique, aucune étanchéité.
Aluminium	300	190	Bonne étanchéité mais les joints restent coincés dans la chambre HP. Les moyens d'extraction des joints peuvent endommager la chambre HP à terme.

Dans le cadre de cette thèse, d'autres matériaux ont alors été testés pour une utilisation comme joint d'étanchéité : un alliage aluminium-cuivre (AU4G), du polybenzimidazole (PBI) et un composite PTFE chargé avec 25% de fibre de verre. Les essais sont effectués sur des nanoparticules de silice de 65 nm de diamètre (élaborées à partir d'une méthode sol-gel avec le catalyseur L-arginine), naturellement hydratées, sans ajout d'eau dans le système.

a) Joints en alliage aluminium-cuivre (AU4G)

L'aluminium est un métal mou, relativement léger, qui a une bonne usinabilité. Il est très utilisé sous forme alliée ou pure. L'alliage utilisé est l'AU4G (dural) dont la proportion en cuivre est proche de 4%. Contrairement à l'aluminium non allié, le dural a une tenue à la compression. Afin d'améliorer sa déformabilité, il subit préalablement un traitement thermique de revenu à 320°C pendant 3h. Les tests sur ces joints sont réalisés dans l'optique non seulement de permettre des frittages à plus haute température mais aussi d'utiliser ces joints sur plusieurs cycles afin de diminuer les coûts expérimentaux.

A la fin de l'expérience à  $P=190\text{MPa}$ ,  $T=350^\circ\text{C}$  et  $t=90\text{min}$ , les joints en dural sont restés coincés dans la chambre haute pression car leur déformation radiale n'est pas totalement réversible dans ces conditions. Leur extraction a nécessité l'usage de la force, ce qui a généré des rayures à l'intérieur de la chambre haute pression. Cette procédure peut, à terme, totalement endommager la chambre haute pression. De plus, les joints ont dû être volontairement détériorés afin de pouvoir être séparés de l'obturateur (Figure II-13b).

Ces joints en dural ne sont pas adaptés pour une utilisation du dispositif de frittage au-delà de 300°C.

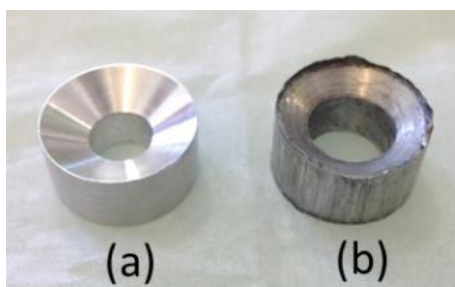


Figure II-13 Joint en alliage aluminium-cuivre AU4G ou dural (a) neuf, (b) après utilisation et détruit pour être séparé de l'obturateur.

b) Joints en polybenzimidazole (PBI)

Le polybenzimidazole (PBI) est un polymère thermostable jusqu'à 400°C.<sup>40</sup> Trois cycles d'utilisation sous une pression de 190MPa, une température de 350°C et une durée de 90min sont réalisés. Du point de vue du dispositif de frittage, à première vue, le système est étanche et les joints résistent bien à la température et à la pression car ceux-ci sortent sans aucun signe d'usure après chaque expérimentation. Cependant il s'avère qu'après deux et trois cycles de frittage, les échantillons frittés à une température de 350°C en présence de joints en PBI (Figure II-14) présentent peu de cous de frittage entre les particules et sont nettement moins bien densifiés qu'un échantillon fritté à plus basse température (300°C), dans les mêmes conditions de pression, en présence de joints en composite PTFE-verre.



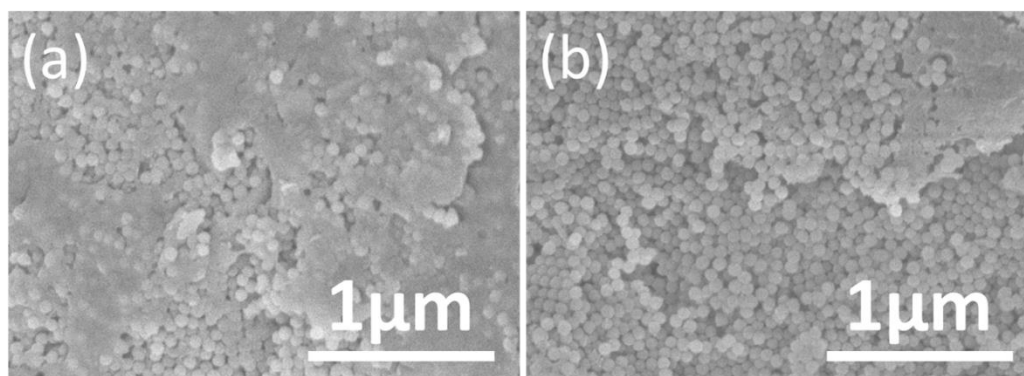


Figure II-14 Micrographies MEB-HR de nanoparticules de silice frittées sous 190 MPa pendant 90 min à 350°C avec des joints en PBI (a) après deux cycles d'utilisation (a) après trois cycles d'utilisation.

Cette observation a mis en doute l'efficacité des joints d'étanchéité en PBI lors du frittage. Le problème rencontré peut s'expliquer par un manque d'élasticité des joints. Les joints d'étanchéité, ayant un diamètre sensiblement supérieur à celui de la chambre haute pression (Tableau II-4), se plaquent fortement contre les parois de celle-ci. Notre hypothèse repose donc sur le fait que, lors de l'introduction du dernier piston, l'air n'est pas totalement expulsé et que la pression lue sur le manomètre est celle mesurée au niveau de la poche d'air emprisonnée entre l'échantillon et le piston. Compte tenu de la forte compressibilité de l'air qui ne peut jouer efficacement le rôle de transmetteur de pression, la pression à laquelle l'échantillon est réellement soumis est alors plus faible et ne s'avère pas suffisante pour induire le frittage en dépit d'une température assez élevée.

Tableau II-4 Variation de diamètre des joints en PBI après différents cycles d'utilisation.

Joints en PBI	Neufs	1 <sup>er</sup> cycle	2 <sup>ème</sup> cycle	3 <sup>ème</sup> cycle
Diamètre (mm)	20,10±0,01	-	20,16±0,02	20,22±0,02

Les joints en PBI présentent le désavantage d'avoir un coût extrêmement élevé (45€/unité) et d'être inadaptés pour effectuer plusieurs cycles de frittage.

#### c) Composite PTFE-25% de fibre de verre

Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) est un polymère thermoplastique semi-cristallin qui possède une bonne résistance chimique, thermique (jusqu'à 320°C) ainsi qu'un coefficient de friction très faible ( $\mu_s < 0,2$ ). Il a de nombreuses applications industrielles (roulements, joints, revêtements non adhésifs, revêtements antifricion, etc.), et assure l'étanchéité de nombreux systèmes mécaniques ou autres types de montage.

Ses propriétés thermiques et mécaniques sont renforcées lorsqu'il est sous forme de composite à matrice polymère (PTFE/25% fibre de verre).

Ces joints d'étanchéité ont été soumis à des cycles dans les conditions  $P=190\text{MPa}$ ,  $T=300^\circ\text{C}$ ,  $t=90\text{min}$ . Il a été observé que :

- le 1<sup>er</sup> cycle d'utilisation laisse, dans la majorité des cas, des joints dans un état d'usure peu avancé. La Figure II-15a illustre des joints d'étanchéité en composite PTFE-fibre de verre utilisés une fois et après un léger polissage.

- au cours de la 2<sup>ème</sup> utilisation, les joints d'étanchéité ont des performances amoindries. Les pertes de pression au cours des expérimentations sont plus fréquentes et, à la fin du cycle thermique, les joints sont fortement endommagés et de l'usure s'apparentant à de la délamination est observée (Figure II-15b).

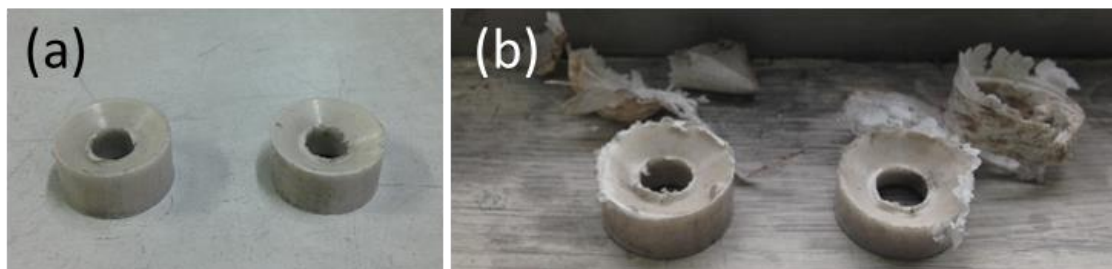


Figure II-15 Joints en composite PTFE-fibre de verre (a) après une 1<sup>ère</sup> utilisation, (b) après une 2<sup>ème</sup> utilisation, avec les produits d'usure.

Après le premier cycle, on observe un frittage avancé du matériau, cohérent avec une étanchéité optimale assurée par les joints utilisés (Figure II-16). Afin de garantir la reproductibilité des résultats, il est fortement conseillé de ne pas utiliser les joints plus d'une fois.

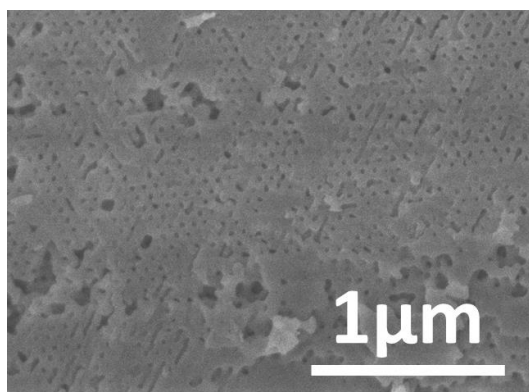


Figure II-16 Micrographie MEB-HR de nanoparticules de silice frittées sous 190 MPa pendant 90 min à 300°C avec des joints en composite PTFE-verre.

Ainsi, seuls les joints PTFE/fibre de verre répondent au cahier des charges. Ils permettent de repousser la température de frittage jusqu'à 300°C et leur coût est faible (1 €/pièce).

Toutefois, il apparaît que les performances en température du système sont clairement limitées par ces joints d'étanchéité et par la configuration du dispositif. Ainsi notre stratégie a été de réfléchir à un nouveau design du dispositif afin d'en optimiser les performances d'utilisation (pression et température plus élevées). Ces travaux seront décrits dans le chapitre III. En parallèle de ces travaux de développement, nous avons choisi d'utiliser les joints en PTFE/25% fibre de verre pour mener à bien notre étude sur le rôle de l'eau en limitant les températures de frittage à 300°C.

### II.2.1.2.2 Barrière poreuse

Les barrières poreuses sont placées entre les pistons et l'échantillon (Figure II-12B). Leur rôle est :

- de permettre, au cours du frittage, les départs de solvant initialement présent dans la poudre vers les réservoirs de stockage afin d'éviter que l'eau ne soit piégée dans le matériau fritté.
- d'éviter la remontée des particules (surtout nanométriques) vers les réservoirs destinés au stockage de solvant. Dans le cas contraire, les réservoirs se remplissent de particules et ne permettent pas les départs de solvant.

#### a) Le talc

Dans le cadre de son stage, T. Hérisson de Beauvoir avait initié des tests visant à utiliser le talc micrométrique en tant que barrière poreuse.<sup>39</sup> Le talc ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) est un phyllosilicate connu pour sa structure en feuillets. Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'octaèdres  $MgO_{6-x}(OH)_x$ , emprisonné entre deux couches de tétraèdres  $SiO_4$  (Figure II-17), d'où son nom de phyllosilicate de type 2:1.<sup>41</sup>

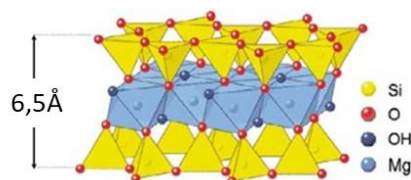


Figure II-17 Structure d'un feuillet de talc.

Le talc micrométrique est initialement choisi en tant que barrière poreuse car il est chimiquement inerte vis-à-vis de la silice dans les conditions expérimentales de frittage mises en œuvre, il est insoluble dans l'eau et il facilite l'extraction de l'échantillon après frittage car c'est un lubrifiant solide.

Les feuillets de talc disposent d'une grande surface basale hydrophobe et d'une surface latérale hydrophile.<sup>42, 43</sup> Il n'est donc pas exclu qu'une partie de l'eau destinée au frittage soit absorbée par les surfaces hydrophiles. Cela peut perturber la quantité d'eau disponible pour le frittage hydrothermal ainsi que les départs d'eau vers les réservoirs.

Dans le cas du frittage hydrothermal des nanoparticules de silice, les autres inconvénients majeurs rencontrés suite à l'utilisation des barrières poreuses en talc sont une forte contamination à la surface (Figure II-18), voire une contamination au cœur du matériau, le talc et la silice se mélangeant intimement.

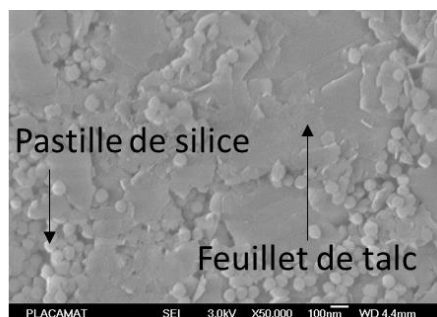


Figure II-18 Micrographie MEB-HR de la surface d'une pastille de silice contaminée par le talc. La micrographie permet également de confirmer que le talc ne réagit pas avec la silice après frittage hydrothermal.

De plus, il a été observé que le talc remonte dans les réservoirs destinés au solvant lors du frittage hydrothermal, entraînant de surcroît des nanoparticules de silice (Figure II-19).



Figure II-19 Talc mélangé avec des nanoparticules de silice dans les réservoirs destinés à l'eau.

Il s'avère donc que le talc, même lorsqu'il est précompacté, n'est pas adapté en tant que barrière poreuse. Nous avons donc cherché d'autres candidats potentiels pour cette application.

#### b) Fritté de nickel

Le fritté de nickel (Figure II-20a) normalement utilisé comme collecteur de courant de l'électrode positive dans les accumulateurs alcalins est testé en tant que joint poreux. Le fritté utilisé présente une porosité avoisinant les 95%, des pores d'une centaine de  $\mu\text{m}$  et une épaisseur d'1mm. Il s'avère nécessaire de superposer quatre rondelles de fritté de nickel de part et d'autre de l'échantillon afin d'avoir une épaisseur adaptée au dimensionnement du dispositif.



Figure II-20 Rondelle de fritté de nickel (a) avant frittage, (b) après frittage. L'échantillon de silice reste en partie fortement accroché sur le fritté.

Le fritté semble jouer son rôle de barrière poreuse dans la mesure où, après frittage, de l'eau est observée dans les réservoirs de stockage de solvant alors qu'aucun départ de matière solide vers ces réservoirs n'est observé. Néanmoins la pastille obtenue après frittage est humide et friable ce qui semble indiquer que l'évacuation de l'eau n'est pas optimale. De plus, lors de l'extraction de l'échantillon après frittage, nous constatons qu'il y a une friction importante entre le fritté de nickel et les parois de la chambre haute pression, ce qui peut à terme endommager celle-ci. Enfin, les couches de fritté de nickel sont fortement adhérentes à la surface des échantillons, ce qui rend la séparation très complexe (Figure II-20b).

#### c) Pastilles de verre poreux

Des barrières poreuses en verre borosilicaté dont la taille des pores est de 1 - 1,6  $\mu\text{m}$  et la porosité de 20% (VitraPOR® VLM-P5) ont également été testées. Les inconvénients majeurs observés sont que :

- le diamètre initial de la pastille de verre commerciale est légèrement inférieur à celui de la chambre haute pression, ce qui laisse un espace suffisant pour permettre la remontée des nanoparticules vers les réservoirs destinés au solvant.

- à la fin des cycles de température et de pression testés ( $T = 300^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 190\text{ MPa}$  et  $t = 90\text{ min}$ ), les pastilles de verre se dilatent jusqu'à atteindre un diamètre supérieur à celui de la chambre haute pression, ce qui ne facilite pas leur extraction.

Les pastilles de verre poreux sont donc inappropriées pour une utilisation en tant que barrière poreuse.

#### d) La pyrophyllite

La pyrophyllite grise, appelée stumatite, est une pierre naturelle extraite en carrière de composition  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Elle est couramment utilisée dans les dispositifs haute pression, comme isolant électrique, isolant thermique et comme milieu transmetteur de pression. Cette pierre est facilement usinable par les machines-outils traditionnelles.<sup>44</sup>

Le Tableau II-5 montre que la résistance à la compression de la pyrophyllite se retrouve fortement augmentée lorsqu'elle est soumise à un traitement thermique à haute température. Toutefois, elle reste inférieure à la pression maximale que peut atteindre le système.

Tableau II-5 Quelques propriétés physiques de la pyrophyllite.<sup>45</sup>

Caractéristiques générales	Pyrophyllite brute	Pyrophyllite traitée à $1050^{\circ}\text{C}$
Masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	2,6	2,4
Absorption d'eau (%)	1,5-2,0	2-3
Dureté Mohs	2-3	5-6
Résistance à la compression (MPa)	60-65	120-150

Dans un premier temps, la silice a été soumise à un frittage hydrothermal à  $300^{\circ}\text{C}$ , sous  $190\text{ MPa}$ , durant  $90\text{ min}$  en utilisant, comme barrière poreuse, des disques de pyrophyllite brute (Figure II-21a) de  $2\text{ cm}$  de diamètre et différentes épaisseurs :  $2$ ,  $3$  et  $5\text{ mm}$ . Pour les trois essais, la pyrophyllite brute sort cassée en plusieurs morceaux, ce qui confirme sa faible résistance à la compression. Les échantillons de silice frittée ont quant à eux une surface plane et une géométrie régulière, ce qui facilite l'évaluation de la compacité géométrique. Cependant, quelques traces de pyrophyllite sont visibles en surface, témoignant d'une certaine adhésion entre la barrière poreuse et le matériau fritté. Les mêmes expériences sont alors effectuées avec de la pyrophyllite traitée à  $650^{\circ}\text{C}$  pendant  $4\text{ h}$ . Elles conduisent aux mêmes conclusions avec toutefois une plus faible contamination de surface des échantillons frittés.

La silice est alors frittée dans les mêmes conditions que précédemment mais en utilisant comme barrière poreuse de la pyrophyllite traitée thermiquement à  $1050^{\circ}\text{C}$  pendant  $2\text{ h}$  (Figure II-21b). Après frittage hydrothermal, l'échantillon de silice est sec au toucher, il n'est pratiquement pas contaminé en surface, de l'eau a été évacuée dans les réservoirs de stockage sans qu'il y ait de remontée de matière solide et le disque de pyrophyllite reste entier (assurant de fait son rôle de transmetteur de pression). Les fissures visibles en sortie de la chambre haute pression sont induites par le processus d'extraction des échantillons.

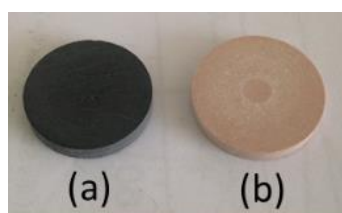


Figure II-21 Pastille de pyrophyllite (a) à l'état brut, (b) traitée à  $1050^{\circ}\text{C}$ .

La rupture mécanique observée lors de l'extraction de la pyrophyllite brute ou traitée thermiquement est causée par le fait que ce matériau ne présente pas de retrait, mais plutôt une expansion thermique irréversible d'environ 0,4% à 300°C induite par une transition de phase (Figure II-22). Cette expansion est suffisante pour plaquer fortement le disque de pyrophyllite contre les parois de la chambre haute pression.

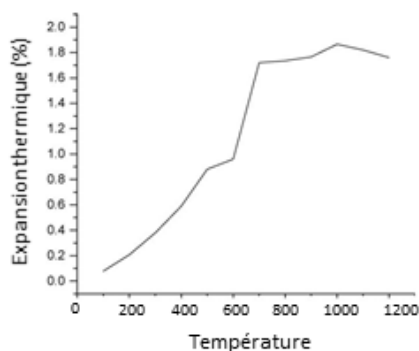


Figure II-22 Comportement thermique de la pyrophyllite.

Bien qu'elle augmente légèrement après un traitement thermique du matériau à 1050°C, la capacité d'absorption d'eau de la pyrophyllite reste faible (Tableau II-5), ce qui est compatible avec les contraintes relatives à l'utilisation de la pyrophyllite comme barrière poreuse.

Ainsi, la pyrophyllite traitée thermiquement à 1050°C pendant 2h est sélectionnée pour la confection des barrières poreuses (disques de 2 cm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur) parce qu'elle présente l'avantage d'être un bon transmetteur de pression, d'avoir une bonne résistance à la compression, de ne pas/ou peu contaminer la surface des échantillons après frittage, de permettre les départs d'eau vers les réservoirs sans qu'il y ait départ de matière solide vers ceux-ci et d'assurer une géométrie régulière aux échantillons en sortie d'expérimentation.

#### e) La papyex®

Le papyex® a également été utilisé comme barrière supplémentaire entre la pyrophyllite et le piston afin d'empêcher la remontée des nanoparticules vers les réservoirs destinés à l'eau mais aussi pour limiter la contamination des pistons.

#### II.2.1.3 Protocole de frittage retenu pour cette étude

2g de poudre (sans ajout d'eau) sont introduits dans la chambre haute pression. De chaque côté, entre la poudre et les pistons sont intercalés un disque en pyrophyllite et un disque de Papyex (graphite souple), ce dernier étant directement en contact avec les pistons.

L'ensemble est ensuite soumis à une étape de précompaction à 95MPa afin de générer une pression radiale suffisante pour permettre à la poudre de se plaquer contre les parois de la chambre haute pression et d'épouser la forme celle-ci. De plus, cette étape est essentielle car elle permet d'empêcher la vaporisation de l'eau lors du chauffage du système, la pression étant maintenue bien au-delà de la pression de vapeur saturante du solvant. Le système est ensuite soumis au chauffage à pression constante (95 MPa), la rampe de montée en température étant de 10°/min, jusqu'à la température de palier de 300°C. Une fois cette température atteinte, la pression est rapidement augmentée (à température constante) jusqu'à 190 MPa. Le système est maintenu sous 300°C et 190 MPa durant 90 min. Après ce traitement, la pression est relâchée et le système est refroidi naturellement.

Les échantillons SiO<sub>2</sub>-NC, SiO<sub>2</sub>-200 et SiO<sub>2</sub>-400 sont frittés dans ces conditions et conduisent respectivement aux matériaux frittés P-SiO<sub>2</sub>-NC, P-SiO<sub>2</sub>-200 et P-SiO<sub>2</sub>-400.

Un essai complémentaire est réalisé sur l'échantillon SiO<sub>2</sub>-NC. Les deux grammes de poudre sont préalablement mélangés à 1,5 mL d'eau par broyage dans un mortier en agate avant d'être soumis au même protocole de frittage. Notons qu'au cours de la phase de précompaction, une petite quantité d'eau est expulsée dans les réservoirs de stockage, la quantité d'eau ajoutée résiduelle étant alors estimée entre 35 et 42%<sup>mass</sup>. L'échantillon fritté sera nommé P-SiO<sub>2</sub>-AW (Added Water).

## II.2.2 Influence de l'eau naturellement présente (physisorbée et chimisorbée) et de l'eau ajoutée sur la densification

L'objectif est de caractériser :

- la microstructure des matériaux frittés. Un soin particulier sera porté sur l'évolution de la porosité, de la surface spécifique. Les techniques mises en œuvre seront alors la microscopie électronique à balayage à haute résolution, les mesures de surface spécifique et la porosimétrie par intrusion de mercure.
- le rôle de l'eau au cours du frittage. La méthodologie sera la même que celle mise en œuvre sur les poudres, à savoir que l'analyse sera faite à partir de mesures de spectroscopie infrarouge, de résonance magnétique nucléaire, d'analyses élémentaires et thermogravimétriques couplées à de la spectrométrie de masse.
- l'influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques des matériaux sera appréhendée *via* des mesures de nanoindentation.

L'évaluation de la densité relative ( $d_{rel}$ , exprimée en %) sera l'un des critères permettant de suivre l'évolution de la densification. La densité relative est définie comme le rapport entre la masse volumique apparente ( $\rho_{app}$ , dite Bulk density en anglais, en g.cm<sup>-3</sup>) et la masse volumique réelle ou de squelette ( $\rho_{réelle}$ , dite Skeletal ou real density en anglais, en g.cm<sup>-3</sup>).

$$d_{rel} = \frac{\rho_{app}}{\rho_{réelle}}$$

La masse volumique réelle est mesurée par pycnométrie hélium (la mesure intègre la porosité fermée). Cette valeur a été préférée à celle extraite des mesures de porosité par intrusion de mercure. En effet, dans ce cas, le mercure ne parvient pas à pénétrer dans les mésopores les plus petits ni, *a fortiori*, dans les micropores ; la masse volumique de squelette est alors sous-évaluée car le volume des pores est sous-estimé et le volume de solide surestimé.

La masse volumique apparente est mesurée par porosimétrie par intrusion de mercure à très basse pression (0,0102 MPa). Dans ces conditions, le mercure ne s'infiltré pas dans le matériau.

Il est avant tout remarquable de constater qu'après frittage, tous les échantillons demeurent amorphes (Figure II-23). Ils présentent de plus la même masse volumique réelle. La valeur mesurée de 2,17±0,01 g.cm<sup>-3</sup> est cohérente avec les données de la littérature pour la silice.<sup>18, 46</sup>

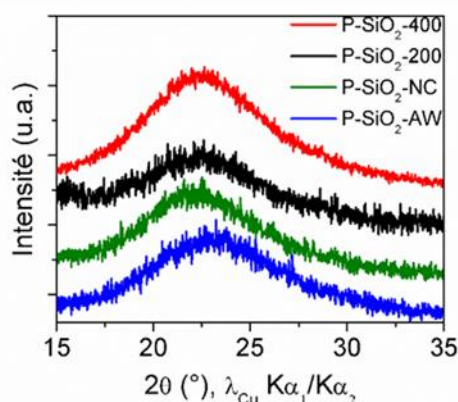


Figure II-23 Diffractogramme des différentes pastilles de  $\text{SiO}_2$  frittées.

En revanche, la densité relative dépend fortement de la poudre de départ et de l'ajout d'eau (Figure II-24). Elle est maximale pour la céramique obtenue après ajout d'eau (73,6 % pour P-SiO<sub>2</sub>-AW) et diminue d'autant plus que la teneur en eau dans le matériau de départ est faible (67,1% pour P-SiO<sub>2</sub>-NC, 66,8% pour P-SiO<sub>2</sub>-200 et 63,3% pour P-SiO<sub>2</sub>-400). De plus, on note que plus il y a d'eau dans le matériau de départ (naturelle ou ajoutée), et plus la surface spécifique diminue (Figure II-25). La Figure II-25 met également en évidence deux types de comportements : l'augmentation de la densité relative des échantillons P-SiO<sub>2</sub>-200 et P-SiO<sub>2</sub>-400 est essentiellement dominée par le réarrangement car la surface spécifique évolue peu alors que celle des échantillons P-SiO<sub>2</sub>-NC et P-SiO<sub>2</sub>-AW s'explique par des effets prépondérants de frittage.<sup>47</sup> Ces premiers résultats mettent avant tout en exergue l'optimisation significative de la densification après un ajout d'eau dans le système (P-SiO<sub>2</sub>-AW). C'est en effet dans ces conditions que la densité relative est la plus élevée (73,6%) et la surface spécifique la plus faible (2,0 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). A notre connaissance, cette compacité est plus élevée que celles annoncées dans la littérature sur des particules de silice à partir de procédés de densification basse température. Yanagisawa *et al.* annoncent en effet une densité relative de 72,7% pour une silice submicronique après un traitement hydrothermal de type HHP à 250°C, sous 220MPa pendant 20 minutes.<sup>48</sup>

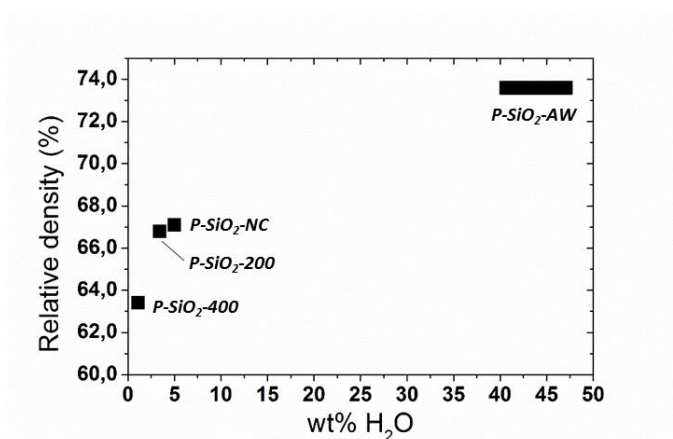


Figure II-24 Densités relatives des échantillons frittés en fonction de la quantité d'eau (en prenant en compte l'hydratation naturelle et l'eau ajoutée).



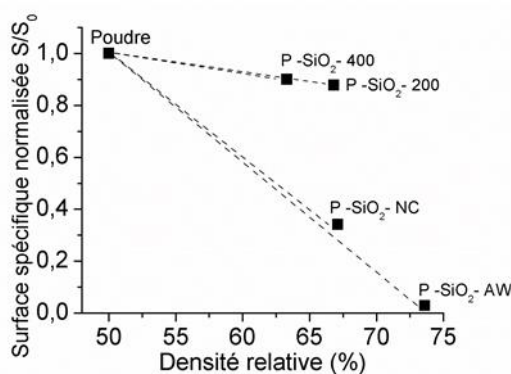


Figure II-25 Evolution de la surface spécifique normalisée des pastilles de SiO<sub>2</sub> en fonction de la densité relative. Le graphique est tracé en considérant que la densité du compact de poudre avant frittage est de 50 %.

Dans les conditions expérimentales de densification mises en œuvre, plus la quantité d'eau initialement présente (hydratation naturelle ou eau ajoutée) est élevée, plus le frittage hydrothermal s'avère efficace. De plus, quel que soit l'échantillon et sans eau ajoutée, les quantités d'eau physisorbée et chimisorbée diminuent de façon significative dans les matériaux frittés (Tableau II-6). En revanche, lorsque de l'eau est ajoutée avant frittage, la quantité d'eau chimisorbée est identique après frittage (si on la compare avec la quantité d'eau chimisorbée dans la poudre brute avant l'ajout d'eau) alors que la quantité d'eau physisorbée devient négligeable. Cette diminution de la quantité d'eau globale dans l'échantillon observée après frittage est cohérente avec la présence d'eau dans les réservoirs de stockage de solvant dans la mesure où l'eau ajoutée, physisorbée et chimisorbée est expulsée de l'échantillon au cours de la densification hydrothermale.

Tableau II-6 Teneur en eau des différents matériaux obtenus par frittage hydrothermal. La teneur en eau des poudres de départ est donnée dans le Tableau II-2. Pour P-SiO<sub>2</sub>-AW, la poudre de départ est SiO<sub>2</sub>-NC (avant l'ajout d'eau).

	P-SiO <sub>2</sub> -NC	P-SiO <sub>2</sub> -200	P-SiO <sub>2</sub> -400	P-SiO <sub>2</sub> -AW
<i>analyse thermogravimétrique</i>				
% <sup>mass</sup> d'H <sub>2</sub> O physisorbée	1	0,4	0,6	0,2
% <sup>mass</sup> d'H <sub>2</sub> O chimisorbée	1,2	0,2	0,04	2,3
% <sup>mass</sup> total d'H <sub>2</sub> O	2,2	0,6	0,64	2,5
<i>porosimétrie au mercure</i>				
% <sup>vol</sup> mésopores (2-50 nm)	55	88	81	1
% <sup>vol</sup> macropores (> 50nm)	45	12	19	99
<i>mesures BET</i>				
surface spécifique m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	14(1)	36(1)	54(1)	2,0(5)

Afin de mettre en évidence et de comprendre les modifications microstructurales induites par la densification, les quatre échantillons ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage à haute résolution (MEB-HR, Figure II-26).

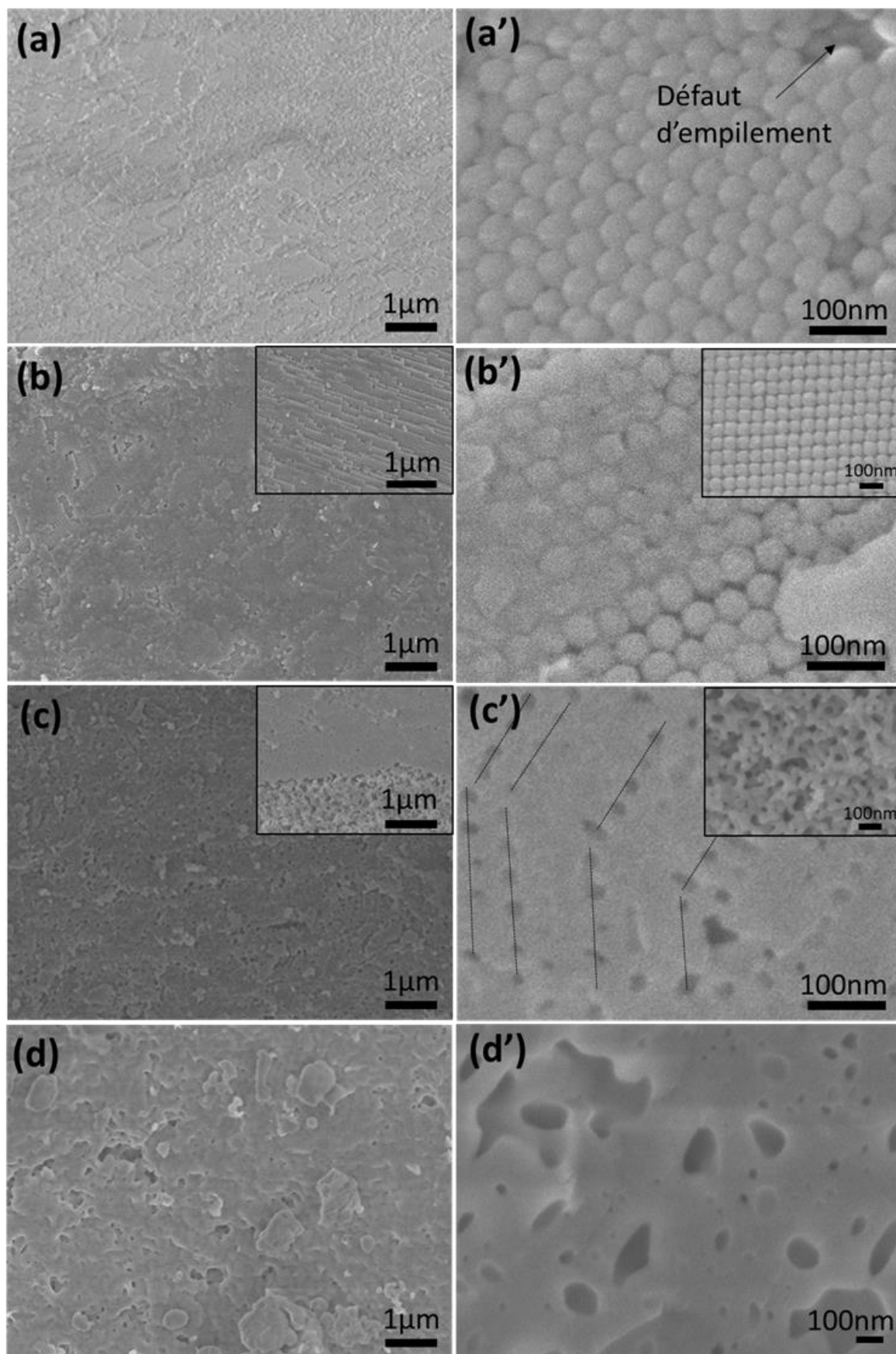


Figure II-26 Micrographies MEB-HR de (a-a') P- SiO<sub>2</sub>-400, (b-b') P- SiO<sub>2</sub>-200, (c-c') P- SiO<sub>2</sub>-NC et (d-d') P- SiO<sub>2</sub>-AW. Sur les images b' et c', les microstructures minoritaires sont présentées en encarts. Sur l'image c', les traits pleins servent de guide à l'œil ; ils mettent en emphase l'organisation des pores.

La microstructure évolue de façon très significative en fonction du taux d'hydratation de la poudre de départ.

L'échantillon P-SiO<sub>2</sub>-400 présente une microstructure homogène (Figure II-26a-a') caractérisée par un remarquable arrangement compact de nanoparticules de silice. Une telle organisation a déjà été observée par Yanagisawa *et al.* après un traitement HHP de nanoparticules submicroniques.<sup>48</sup> Elle est favorisée par une capacité naturelle à l'autoorganisation des nanoparticules élaborées par voie sol-gel.<sup>39</sup> L'absence de blocs de quelques particules voisines induit des défauts d'empilement, visibles à la Figure II-26a'. A ce stade de l'étude, nous ne pouvons exclure la possibilité que ces défauts trouvent leur origine dans l'arrachage de quelques particules au cours de la préparation (fracture) de l'échantillon pour l'analyse MEB-HR. Dans l'échantillon P-SiO<sub>2</sub>-400, aucun phénomène de frittage n'est visible, l'absence de cous de frittage entre les particules est cohérente avec la faible évolution de la surface spécifique après le traitement hydrothermal.

Dans le cas de l'échantillon P-SiO<sub>2</sub>-200 (Figure II-26b-b'), on remarque là encore, outre un empilement cubique des nanoparticules, un remarquable arrangement compact de ces nanoobjets, avec une organisation couche par couche visible à l'échelle micrométrique. Comme pour l'échantillon P-SiO<sub>2</sub>-400, la formation de cous de frittage n'est pas observée, ce qui témoigne d'un mécanisme non densifiant (voir l'encart sur la Figure II-26b'). Ces nanoparticules parfaitement agencées sont, de façon surprenante, partiellement enrobées dans une phase silicique vitreuse. Celle-ci favorise la cohésion de l'assemblage et induit une légère diminution de la surface spécifique. Cette phase amorphe n'est pas distribuée de façon homogène dans l'échantillon. Il est alors raisonnable de penser que la quantité d'eau présente initialement dans la poudre est suffisante pour amorcer la dissolution mais trop faible pour induire des conditions isostatiques, conduisant de fait à des gradients de contraintes inhomogènes dans les zones de contact. Ainsi la dissolution se fait préférentiellement dans certaines directions ou zones du matériau, conduisant à une précipitation inhomogène. Il est intéressant de constater que cette phase vitreuse ne se forme pas au cœur des assemblages cubiques, ce qui traduit une plus forte réactivité dans les zones compactes plus contraintes.

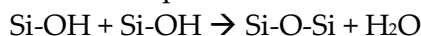
Dans le cas de P-SiO<sub>2</sub>-NC (Figure II-26c-c'), on observe clairement une distribution de taille de pores multimodale. L'échantillon est principalement caractérisé par une microstructure particulièrement dense avec des mésopores résiduels. Cependant, la présence d'une microstructure très minoritaire de type vermiculaire riche en macropores traduit un phénomène de densification différentielle (encart de la Figure II-26c'). Cette microstructure spécifique peut être liée à des caractéristiques particulières de l'empilement initial de nanoparticules :

- la présence de fautes d'empilements locales génère des macropores résiduels après frittage<sup>41-43</sup>
- l'existence de gradients de distribution des contraintes radiales et axiales pendant la phase de compression de la poudre<sup>44, 45</sup>
- une distribution d'eau hétérogène dans l'échantillon.

Cependant, l'organisation des mésopores mise en évidence sur la Figure II-26c' permet raisonnablement d'envisager un arrangement compact étendu des nanoparticules avant frittage. Les contacts interparticulaires étant optimisés, le frittage hydrothermal est favorisé. Le mécanisme physico-chimique à l'origine du frittage hydrothermal implique des réactions de dissolution-précipitation. Celui-ci est appréhendé par les géologues sous le nom de Fluage par Dissolution sous Contrainte (Pressure Solution Creep) qui explique le transport de matière

des zones de contact entre les particules voisines vers la phase liquide avoisinante puis vers les surfaces libres les plus proches.<sup>49-53</sup>

La réaction de dissolution-précipitation concernée est:  $\text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$ .<sup>54</sup> La dissolution, suivie de la précipitation, permet de diminuer la distance entre les centres des particules et favorise les phénomènes de retrait et la densification. Dans la zone de contact interparticulaire, le déplacement des espèces en solution dans le film mince aqueux est induit par la forte concentration dans la zone de contrainte (joint de grain) quand l'assemblage de nanoparticules est soumis à une contrainte mécanique externe. Ainsi, les espèces présentes en surface des nanoparticules dans la zone de contact se dissolvent dans le film interfacial et diffusent le long du joint de grain pour atteindre la phase liquide continue et précipiter sur une surface moins contrainte, à savoir la surface des particules dans les pores. Cependant, en sus de ces phénomènes de dissolution-précipitation induits par des effets mécano-chimiques, il est indispensable de considérer que, à l'échelle atomique, l'adhésion entre des surfaces de silice est clairement activée par la présence d'une fine couche d'eau.<sup>55-57</sup> En effet, au contact de ce film d'eau, les surfaces de silice subissent de lents changements structuraux et chimiques, liés à la présence de groupements silanols et siliciques saillants en surface. Ces groupements présents à la surface de particules adjacentes favorisent la formation de cous de frittage en réagissant chimiquement pour former des ponts siloxanes Si-O-Si covalents.<sup>55</sup>



Cette hypothèse est confirmée par la disparition, sur le spectre infrarouge de l'échantillon P-SiO<sub>2</sub>-NC (Figure II-27), des groupements silanols (bande à 953 cm<sup>-1</sup>) concomitante avec l'apparition des siloxanes (bande à 670 cm<sup>-1</sup>).

Sur la base de ces observations, un scénario mécanistique peut être proposé : le fluage par dissolution sous contrainte en conditions hydrothermales favorise le remplissage des pores par précipitation de la silice alors que la réaction de déshydratation entre groupements silanols forme des ponts siloxane à l'origine de la naissance de cous entre les particules. La densification est donc activée par la complémentarité et la synergie de ces deux phénomènes.

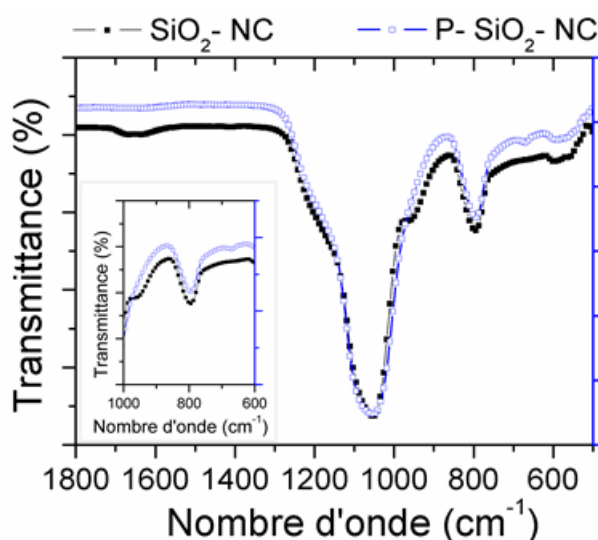


Figure II-27 Spectres infrarouge de SiO<sub>2</sub>-NC et P-SiO<sub>2</sub>-NC illustrant l'évolution de l'échantillon au cours du frittage. En encart, le zoom permet de montrer plus nettement la disparition des groupements silanols (bande à 953 cm<sup>-1</sup>) et la naissance des siloxanes Si-O-Si (bande à 670 cm<sup>-1</sup>) dans l'échantillon fritté.

A ce stade, l'étude comparative du frittage hydrothermal des trois poudres de silice (hydratée, partiellement déshydratée et *quasi* totalement déshydratée) sans ajout d'eau a permis de révéler le remarquable arrangement compact des particules avant frittage. Cette organisation des nanoobjets est un prérequis pour :

- promouvoir les mécanismes de densification en favorisant d'une part la formation des cous de frittage (ponts siloxanes entre particules adjacentes) et le remplissage des mésopores (phénomène de dissolution précipitation induit par les gradients de contrainte intragrains)
- éviter dans le matériau cru (*i.e.* matériau précompacté avant frittage) la présence de macropores qui ne peuvent être éliminés au cours de l'étape ultérieure de frittage.

Il s'avère de plus qu'une quantité minimale d'eau dans le matériau de départ est nécessaire pour initier et propager les phénomènes de densification. Pour cette raison, il est apparu indispensable de s'interroger sur le rôle que pouvait jouer un ajout d'eau dans le milieu. Dans ce cas, l'évolution de la microstructure est radicale (Figure II-26d-d'), l'augmentation de la densification observée pour l'échantillon P-SiO<sub>2</sub>-AW est remarquable. Alors que les mésopores ne sont plus visibles sur les images MEB-HR, la microstructure se caractérise par un grand nombre de macropores de plusieurs centaines de nm dispersés dans une matrice de silice dense. Ces gros macropores affectent fortement les propriétés mécaniques du matériau P-SiO<sub>2</sub>-AW, l'échantillon étant particulièrement fragile. En conséquence, des fragments, probablement arrachés au cours de la fracture, sont observés à la surface de l'échantillon.

Contrairement aux trois autres échantillons, la microstructure de P-SiO<sub>2</sub>-AW n'a conservé aucune trace ni de la morphologie initiale des particules, ni de leur organisation, ce qui témoigne de l'efficacité de la densification. Dans ce cas particulier, au cours de l'étape de précompaction, l'ajout d'eau perturbe très fortement l'autoorganisation naturelle des nanoparticules. De plus, au cours de cette étape de précompaction, le départ dans les réservoirs de stockage d'un léger excès d'eau induit des turbulences locales à l'origine de défauts d'empilements importants. Comme cela a été précédemment mentionné, si ces défauts sont présents ou se forment dans le matériau au cours de l'étape initiale de compaction, alors leur présence dans le matériau final est inévitable. De plus, en présence d'une plus forte quantité d'eau, les mécanismes de densification sont activés et l'eau est expulsée plus rapidement du matériau ; la présence de macropores témoigne du fait que la microstructure ne peut accommoder ce départ massif d'eau.

Il apparaît alors nécessaire d'améliorer le procédé et, plus particulièrement, d'optimiser la densité à cru et la méthode d'ajout d'eau dans le matériau de départ afin de favoriser une augmentation de la densification.

Enfin, il est remarquable de constater la très faible quantité d'eau physisorbée résiduelle dans le matériau P-SiO<sub>2</sub>-AW (Tableau II-6). Ceci est cohérent avec la disparition des groupements silanols remplacés par des ponts siloxanes entre les particules adjacentes, ce mécanisme favorisant la formation des cous de frittage indispensables à la densification.

Les observations des microstructures par microscopie électronique à balayage à haute résolution ont été complétées par des caractérisations de la porosité par porosimétrie par intrusion de mercure (Figure II-28).

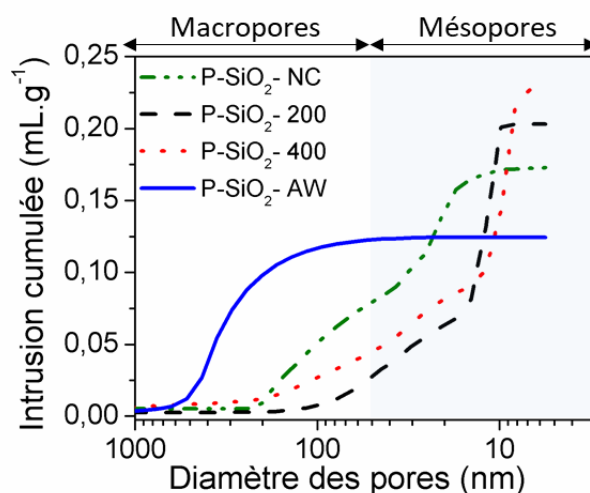


Figure II-28 Courbe cumulée des diamètres de pores des échantillons frittés.

Comme attendu, la porosité des quatre échantillons est essentiellement caractérisée par une distribution de macropores (>50 nm) et/ou de mésopores (taille entre 2 et 50 nm)<sup>58</sup>, la distribution entre ces deux types de porosité étant fortement dépendante de la nature de la poudre de départ ou de l'ajout d'eau. Tout d'abord, il est évident que la porosité totale (déduite du volume d'intrusion de mercure) diminue lorsque la quantité d'eau initiale (hydratation naturelle ou eau ajoutée) augmente. Dans le cas des échantillons les moins hydratés, les mésopores sont significativement prédominants (81 et 88%<sup>vol</sup> pour P-SiO<sub>2</sub>-400 et P-SiO<sub>2</sub>-200, respectivement) par rapport aux macropores. La présence majoritaire de ces mésopores s'explique par les sites interstitiels dans les assemblages compacts de nanoparticules. Les macropores, dont la taille n'excède pas 200 nm, caractérisent les défauts d'empilement induits par l'absence de quelques (1 à 3) particules adjacentes dans l'empilement compact. (Figure II-26a').

Concernant la céramique P-SiO<sub>2</sub>-NC issue de la poudre naturellement hydratée, la porosité se caractérise par 45%<sup>vol</sup> de macropores et 55%<sup>vol</sup> de mésopores (Figure II-28, Tableau II-6). D'une part, l'importante diminution de la quantité de mésopores est induite par le remplissage des interstices de l'empilement compact *via* le mécanisme de dissolution-précipitation. D'autre part, la présence de macropores est corrélée à la microstructure de type vermiculaire.

Dans le cas d'un ajout d'eau, la porosité se caractérise principalement par des macropores (99%<sup>vol</sup> pour P-SiO<sub>2</sub>-AW). Le frittage hydrothermal a permis, de façon remarquable, le remplissage de tous les mésopores d'origine alors que le désordre de l'agencement des particules primaires et le piégeage de l'eau génèrent la formation de macropores. Dans le cas de P-SiO<sub>2</sub>-AW, les macropores sont significativement plus gros, leur taille atteignant plusieurs dizaines de nm. Ceci confirme l'influence de l'évacuation de l'eau au cours de la phase de précompaction et pendant la densification.

Des expériences de RMN ont également été menées sur les échantillons frittés avec (P-SiO<sub>2</sub>-AW) ou sans (P-SiO<sub>2</sub>-NC) ajout d'eau. Les spectres de RMN du proton (Figure II-29) montrent clairement que le frittage induit une diminution des signaux RMN associés aux molécules d'eau mobile ( $\delta_{iso} = +1,2$  ppm) et physisorbée ( $\delta_{iso} = +4$  ppm) ainsi que la quasi-disparition des signaux larges dus aux groupements hydroxyles internes ( $\delta_{iso} > 6$  ppm). De plus, pour l'échantillon fritté avec ajout d'eau (P-SiO<sub>2</sub>-AW), on observe un signal supplémentaire, fin et intense centré à +4,7 ppm et attribué à des molécules d'eau libre probablement piégée au sein de macropores.

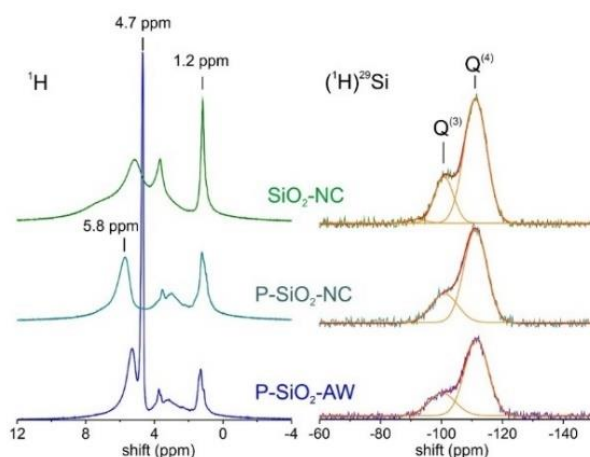


Figure II-29 Spectres RMN MAS (30 kHz) du proton (<sup>1</sup>H) et CP-MAS du <sup>29</sup>Si ((<sup>1</sup>H)<sup>29</sup>Si) de nanoparticules de silice avant (SiO<sub>2</sub>-NC) et après frittage (P-SiO<sub>2</sub>-NC et P-SiO<sub>2</sub>-AW).

Les spectres RMN du <sup>29</sup>Si des échantillons frittés, enregistrés en CP-MAS (<sup>1</sup>H<sup>29</sup>Si), présentent toujours les signaux à environ -100 et -110 ppm, qui sont associés, respectivement, aux environnements Q<sup>(3)</sup> et Q<sup>(4)</sup> des atomes de silicium (Figure II-29). Cependant, on observe une diminution globale de l'intensité des spectres et le temps de contact optimal (pour augmenter de façon significative l'intensité des signaux détectés) des expériences de polarisation croisée est plus court pour les échantillons frittés (10 ms) que pour les particules initiales (20 ms). Cette simple observation nous indique que les protons qui peuvent transférer leur polarisation aux noyaux de <sup>29</sup>Si sont probablement moins nombreux mais plus proches des atomes de silicium dans les échantillons frittés que dans les particules de silice non-frittées.

Ceci peut être corrélé à la diminution de la quantité de groupements silanols et d'eau physisorbée après frittage, la quantité d'eau chimisorbée restant significative (P-SiO<sub>2</sub>-NC) ou inchangée (P-SiO<sub>2</sub>-AW). La diminution de la quantité de groupements silanols est liée dans un premier temps à la polycondensation des silanols internes d'après le modèle de Zhuravlev.<sup>24</sup> De plus, lorsqu'il n'y a pas d'eau ajoutée, l'eau physisorbée joue le rôle de solvant pour le mécanisme de dissolution-précipitation et elle est expulsée de l'échantillon lorsque la densification progresse. La création de cous de frittage est induite par la formation de ponts siloxanes *via* une réaction de déshydratation, *i.e.* le départ d'eau chimisorbée étant lié à la condensation des silanols de surface. Dans ce cas, les quantités d'eau physisorbée et chimisorbée diminuent. Cependant, dans la microstructure vermiculaire, on peut s'attendre à une hydroxylation de surface résiduelle. Lorsque de l'eau est ajoutée, le mécanisme de dissolution-précipitation est très réactif, ce qui se traduit par le remplissage des mésopores. La progression de la densification génère une expulsion de l'eau physisorbée et de l'eau ajoutée hors du matériau, vers les réservoirs de stockage. Ainsi, il est intéressant de noter que la quantité d'eau finale dans P-SiO<sub>2</sub>-AW est relativement faible compte tenu de la quantité d'eau initialement apportée avant frittage. Les silanols internes disparaissent par condensation, activée par le couple pression-température. De la même façon, des ponts siloxanes se forment entre les particules et à la surface des macropores. Cependant à son passage dans les très gros macropores, l'eau induit une modification de leur surface. Dans ce cas, celle-ci subit une réhydroxylation induite par l'adsorption dissociative de l'eau et la rupture des ponts siloxanes de surface faiblement contraints. Il en résulte une quantité significative d'eau chimisorbée après frittage. Il est alors raisonnable de penser que plus l'ajout d'eau est important, plus la surface peut être perturbée.

Ainsi, la caractérisation par RMN corrobore les conclusions précédentes, à savoir :

- la participation de l'eau physisorbée en tant que solvant pour les réactions de dissolution-précipitation pendant le frittage hydrothermal et
- la diminution de la quantité de groupements silanols liée à la formation de ponts siloxanes à l'origine de la formation de cous de frittage entre les particules.

Enfin, nous nous sommes interrogés sur d'éventuelles corrélations entre la microstructure des échantillons et leurs propriétés mécaniques (l'échantillon P-SiO<sub>2</sub>-200 n'a pu être mesuré car il s'est brisé). Les courbes de dureté (Figure II-30), mesurée par nanoindentation sur des pastilles frittées, sont constituées de deux parties : la contribution de la surface sur les 50 premiers nm et la contribution de volume du bulk.<sup>59-61</sup> Dans la plupart des cas, la valeur de la dureté de surface renseigne sur le contact entre la pointe d'indentation et la surface perturbée de l'échantillon, résultant de la contamination et de la rugosité de surface émanant du polissage. Plus la pointe pénètre dans cette surface et plus la valeur de dureté converge vers la dureté du bulk.

Les matériaux P-SiO<sub>2</sub>-NC et P-SiO<sub>2</sub>-400 présentent les mêmes allures de courbe avec des contributions de surface comparables et une contribution de bulk *quasi* constante. Ceci suggère que les deux échantillons ont une microstructure à peu près homogène sur la profondeur sondée. Cependant, la légère diminution de la contribution du bulk observée pour P-SiO<sub>2</sub>-NC de 500 à 2000 nm, est principalement due à une extrapolation de la calibration.

Comme attendu, P-SiO<sub>2</sub>-NC présente une dureté plus élevée ( $2,7 \pm 0,5$  GPa) que P-SiO<sub>2</sub>-400 ( $1,6 \pm 0,3$  GPa), en raison d'une densification plus avancée dans P-SiO<sub>2</sub>-NC, qui rend le matériau plus cohésif.

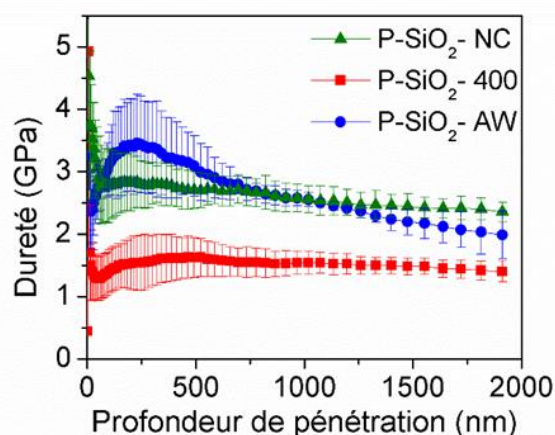


Figure II-30 Evolution de la dureté mesurée par nanoindentation en fonction du déplacement sur des pastilles frittées.

Le comportement en dureté de P-SiO<sub>2</sub>-AW est différent des deux autres échantillons (Figure II-30). Sa contribution de surface est beaucoup moins importante car il ne peut adsorber les molécules d'eau de l'air ambiant et sa courbe de dureté présente une évolution différente. Après une première étape d'augmentation, la dureté diminue puis reste constante, ce qui se traduit par l'apparition d'un plateau. Ce type d'évolution a déjà été observé par Jauffrès *et al.*<sup>62</sup> Il caractérise un comportement rigide-plastique, conséquence d'une déformation irréversible induite par l'effondrement des macropores. Ainsi, après un comportement initial de type élastique-plastique conduisant à une valeur de dureté de 3,5 GPa, les pores s'effondrent sous l'indenteur et la dureté diminue. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas de l'échantillon



P-SiO<sub>2</sub>-NC alors que sa microstructure se caractérise par 45 %<sup>vol</sup> de macropores et 55 %<sup>vol</sup> de mésopores. Ceci semble indiquer que la taille et la proportion relative des pores de différente nature peut jouer un rôle majeur sur la réponse mécanique. La valeur moyenne de la dureté de P-SiO<sub>2</sub>-AW est 3,1±0,5 GPa, valeur plus élevée que pour les autres échantillons en raison d'une densification beaucoup plus avancée.

Cependant, quel que soit l'échantillon, la dureté mesurée est plus faible que celle mesurée sur des verres de silice denses obtenus par trempe de silice fondue.<sup>63,64</sup> La présence de pores dans tous les échantillons analysés est à l'origine de cette différence. Ainsi, il s'avère que l'ajout d'eau a une influence majeure sur le comportement mécanique et en déformation des matériaux frittés.

### **II.2.3 Conclusion**

Le frittage hydrothermal est basé sur une réaction de dissolution, en présence d'un solvant, dans les zones de contact inter particulaires fortement contraintes, suivie d'une précipitation sur les surfaces peu contraintes hors des zones de contact (Figure II-31). Cette densification induite par des effets mécano-chimiques est d'autant plus efficace que les particules s'organisent initialement selon un arrangement compact (qui induit des mésopores dans le matériau cru), qui génère de forts gradients de contraintes. Les défauts d'empilement initialement présents dans les crus génèrent eux des macropores résiduels dans les matériaux frittés.

Dans le cas de la silice, les nanoparticules s'autoorganisent naturellement durant la phase de compaction cependant l'ajout d'eau dans le milieu induit des turbulences locales qui perturbent fortement cette organisation, rendant de fait les macroporosités inévitables dans la céramique.

Dans ce procédé, la quantité d'eau est évidemment un paramètre fondamental. Cette conclusion contredit celle de Yanagisawa qui considérait que la quantité d'eau n'était un paramètre influant sur la masse volumique apparente (Figure I-45c). Ainsi, la silice est un matériau intéressant dans la mesure où son hydroxylation naturelle rend le matériau particulièrement réactif et adapté au frittage hydrothermal. Les particules brutes de synthèse sont naturellement hydrophiles en raison de leur hydroxylation de surface. L'eau physisorbée joue le rôle de solvant et favorise ainsi les réactions de dissolution-précipitation. Cependant, la présence de mésopores résiduels après frittage révèle que le processus de densification est incomplet en raison d'une quantité d'eau physisorbée insuffisante. Si l'eau physisorbée est extraite du matériau avant le traitement hydrothermal (sans eau ajoutée), aucun effet de frittage n'est observé, comme attendu. Au contraire, si de l'eau est ajoutée dans le milieu avant frittage, tous les mésopores disparaissent ce qui révèle l'efficacité du mécanisme de densification qui s'avère totale dans les zones où l'arrangement des particules était initialement compact.

Dans le cas de la silice, en sus de ces effets mécano-chimiques, des effets chimiques exaltés par la température et/ou la pression doivent être pris en compte (Figure II-31). Un départ d'eau chimisorbée induit par la polycondensation des groupements silanols internes et en surface des particules et des pores et associé à la formation de ponts siloxanes entre les particules adjacentes est observé. Ces liaisons Si-O-Si interparticulaires favorisent la formation de cous de frittage et, par là même la densification du matériau. En présence d'eau en excès, facilement piégée dans les macropores, les surfaces hydrophobes en raison de la présence de groupements siloxanes deviennent hydrophiles suite à une réhydratation de la surface.

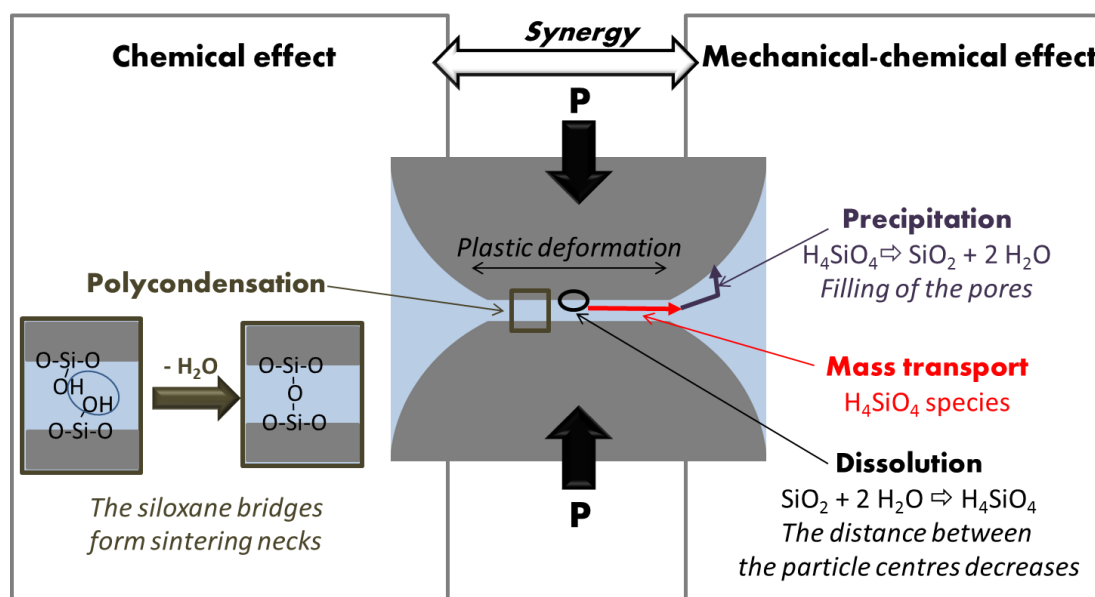


Figure II-31 Influence des effets mécano-chimiques et des effets chimiques sur le frittage hydrothermal.<sup>65</sup>

## II.3 Conclusion

Dans le cadre de ce chapitre, l'objectif a été de comprendre les mécanismes mis en œuvre au cours du frittage hydrothermal de la silice nanométrique.

Dans un premier temps, une partie du travail de thèse a consisté à adapter le dispositif (récemment fonctionnel) en fonction de notre cahier de charges à savoir :

- des performances accrues en pression-température. Il a alors été montré que le facteur limitant pour un accroissement des températures d'utilisation est la nature des joints d'étanchéité. Les joints PTFE/25% fibre de verre se sont avérés les plus adaptés, permettant ainsi d'effectuer des frittages reproductibles à 300°C.
- le frittage de nanomatériaux. La difficulté consiste ici à empêcher les remontées de particules dans les réservoirs de stockage d'eau sans gêner les départs d'eau. Des disques de pyrophyllite traités thermiquement s'avèrent jouer correctement le rôle de barrière poreuse.

Ces optimisations ont permis de mener à terme des expériences reproductibles de frittage hydrothermal, l'étanchéité du système étant parfaitement assurée pour des températures et des pressions maximales de 300°C et 190 MPa. Ces limitations expérimentales étant liées au design du dispositif, il nous est apparu pertinent de réfléchir à une évolution de l'appareil afin de pouvoir appliquer un couple pression-température plus élevé. En effet, cela permettrait non seulement d'accélérer les cinétiques de réaction, de favoriser la compaction mais aussi d'avoir accès au domaine supercritique de l'eau ( $T > 374,15^\circ\text{C}$  et  $P > 22,12 \text{ MPa}$ ). De plus, avec le dispositif décrit dans ce chapitre, 2g de poudre sont nécessaires pour chaque essai de frittage, ce qui s'est avéré chronophage en termes de production de poudres. La réflexion sur un nouveau dispositif présentée dans le chapitre 3 a donc aussi intégré cette contrainte.

La silice nanométrique a été sélectionnée car il s'agit d'un oxyde simple à dissolution congruente. Ceci présente l'avantage de pouvoir utiliser l'eau, solvant vert peu coûteux, comme solvant, de limiter la complexité des phénomènes de dissolution-précipitation et d'éviter les problèmes de précipitation sélective.

Des nanoparticules de silice de 66nm de diamètre ont été élaborées par voie sol-gel catalysée par la L-arginine. L'objectif étant de comprendre leur réactivité en milieu hydrothermal et le rôle joué par l'eau dans le processus de densification, le matériau a été partiellement ou *quasi* totalement déshydraté. Une attention particulière a été portée sur l'évolution des quantités d'eau physisorbée et chimisorbée dans ces lots de poudre, les deux départs étant corrélés l'un à l'autre et induits par la polycondensation des groupements silanols.

Ces nanoparticules à hydratation naturelle modulée ont été soumises aux mêmes conditions expérimentales de frittage hydrothermal (300°C, 190MPa, 90 min) sans eau ajoutée. Un essai complémentaire a été fait avec ajout d'eau dans les mêmes conditions de temps, température et pression sur la poudre brute de synthèse. Les résultats obtenus mettent clairement en exergue la forte potentialité du frittage hydrothermal, où les effets mécano-chimiques de type fluage par dissolution sous contrainte sont combinés avec synergie à des effets chimiques (formation de ponts siloxane interparticulaires par condensation). Les nanoparticules ont une tendance naturelle à l'autoorganisation, favorisant de fait la formation d'un assemblage compact lors de la mise sous pression. Les mésopores localisés dans les sites interstitiels de ces assemblages sont alors comblés au cours de la densification *via* un mécanisme de dissolution (dans les zones de contrainte inter grains) – précipitation (à la surface des mésopores). La densification est d'autant plus efficace que la quantité d'eau dans le milieu est importante, les mésopores ayant quasiment tous disparu lorsque de l'eau est ajoutée dans le système. Ceci prouve incontestablement le fort potentiel de ce procédé et la possibilité de contrôler le subtil équilibre entre les cinétiques de dissolution, de précipitation et de départ d'eau. La compacité obtenue dans les conditions les plus favorables est de 74% en raison de la présence de macropores dans la céramique. Certains se forment *a priori* pendant la phase de compactation et ne peuvent être éliminés en cours de frittage. Leur formation est probablement due à des défauts d'empilement lors du compactage de la poudre, aux turbulences induites par l'évacuation de l'excès d'eau qui altèrent l'organisation compacte des nanoparticules en cas d'ajout d'eau et/ou à une distribution inhomogène de l'eau dans le cru. De plus un départ d'eau trop important au cours du frittage induit des perturbations trop fortes que la microstructure ne peut accommoder.

Il apparait donc de façon évidente que, en plus d'une réflexion sur le design du dispositif, ces travaux doivent désormais être complétés par une approche expérimentale rationalisée visant d'une part à cibler les conditions de température, pression et quantité d'eau les plus adaptées et d'autre part à optimiser la densité à cru des matériaux et les voies d'hydratation mises en œuvre.

## Bibliographie

- 1 K. Khalil, *Advanced Sintering of Nano-Ceramic Materials*, *Ceram. Mater. – Prog. Mod. Ceram.*, 65–82 (2012).
- 2 R. Chaim, M. Levin, A. Shlayer, and C. Estournès, “Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review”, *Adv. Appl. Ceram.*, **107** [3] 159–169 (2008).
- 3 E.D.E.R. Hyde, A. Seyfaee, F. Neville, and R. Moreno-Atanasio, “Colloidal Silica Particle Synthesis and Future Industrial Manufacturing Pathways: A Review”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55** [33] 8891–8913 (2016).
- 4 F.J. Arriagada and K. Osseo-Asare, “Synthesis of Nanosize Silica in a Nonionic Water-in-Oil Microemulsion: Effects of the Water/Surfactant Molar Ratio and Ammonia Concentration”, *J. Colloid Interface Sci.*, **211** [2] 210–220 (1999).
- 5 K.S. Finnie, J.R. Bartlett, C.J.A. Barbé, and L. Kong, “Formation of Silica Nanoparticles in Microemulsions”, *Langmuir*, **23** [6] 3017–3024 (2007).
- 6 J. Livage, “Basic Principles of Sol-Gel Chemistry”; pp. 3–14 in *Sol-Gel Technol. Glas. Prod. Users*. Edited by M.A. Aegerter and M. Mennig. Springer US, Boston, MA, 2004.
- 7 M. Ebelmen, “Chimie sur une production artificielle de silice diaphane”, *Comptes-rendus l’Académie des Sci.*, **21** 502–505 (1845).
- 8 W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, “Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range”, *J. Colloid Interface Sci.*, **26** [1] 62–69 (1968).
- 9 M.T. Harris, R.R. Brunson, and C.H. Byers, “The base-catalyzed hydrolysis and condensation reactions of dilute and concentrated TEOS solutions”, *J. Non. Cryst. Solids*, **121** [1] 397–403 (1990).
- 10 T. Matsoukas and E. Gulari, “Dynamics of growth of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate”, *J. Colloid Interface Sci.*, **124** [1] 252–261 (1988).
- 11 G.H. Bogush and C.F. Zukoski, “Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides”, *J. Colloid Interface Sci.*, **142** [1] 1–18 (1991).
- 12 T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, and T. Tatsumi, “Periodic arrangement of silica nanospheres assisted by amino acids”, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** [42] 13664–13665 (2006).
- 13 T.M. Davis, M.A. Snyder, J.E. Krohn, and M. Tsapatsis, “Nanoparticles in Lysine–Silica Sols”, *Chem. Mater.*, **18** [25] 5814–5816 (2006).
- 14 K.D. Hartlen, A.P.T. Athanasopoulos, and V. Kitaev, “Facile Preparation of Highly Monodisperse Small Silica Spheres ( 15 to > 200 nm ) Suitable for Colloidal Templating and Formation of Ordered Arrays”, *Langmuir*, **24** 1714–1720 (2008).
- 15 A. Desert, “Colloïdes hybrides silice/polystyrène de morphologie contrôlée”; Université de Bordeaux I, 2011.
- 16 J.B. Lowe and R.T. Baker, “Deformation of Ordered Mesoporous Silica Structures on Exposure to High Temperatures”, *J. Nanomater.*, **2014** ID 754076 (2014).
- 17 M. Kruk and C.M. Hui, “Thermally Induced Transition between Open and Closed Spherical Pores in Ordered Mesoporous Silicas”, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** [5] 1528–1529 (2008).
- 18 A. Ayril, J. Phalippou, and T. Woignier, “Skeletal density of silica aerogels determined by helium pycnometry”, *J. Mater. Sci.*, **27** [5] 1166–1170 (1992).
- 19 T.G. Mayerhöfer, Z. Shen, E. Leonova, M. Edén, A. Kriltz, and J. Popp, “Consolidated silica glass from nanoparticles”, *J. Solid State Chem.*, **181** [9] 2442–2447 (2008).
- 20 J.R. Martinez, F. Ruiz, Y. V. Vorobiev, F. Perez-Robles, and J. Gonzalez-Hernandez, “Infrared spectroscopy analysis of the local atomic structure in silica prepared by sol-gel”, *J. Chem. Phys.*, **109** [17] 7511–7514 (1998).
- 21 S.L. Dean, J.J. Stapleton, and C.D. Keating, “Organically Modified Silicas on Metal Nanowires”, *Langmuir*, **26** [18] 14861–14870 (2010).
- 22 N. Pijarn, A. Jaroenworoluck, W. Sunsaneeyametha, and R. Stevens, “Synthesis and characterization of nanosized-silica gels formed under controlled conditions”, *Powder Technol.*, **203** [3] 462–468 (2010).
- 23 J.B. Bates, R.W. Hendricks, and L.B. Shatter, “Neutron irradiation effects and structure of noncrystalline SiO<sub>2</sub>”, *J. Chem. Phys.*, **61** [10] 4163–4176 (1974).
- 24 L.T. Zhuravlev, “Surface characterization of amorphous silica—a review of work from the former USSR”, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **74** [1] 71–90 (1993).
- 25 L.T. Zhuravlev, “The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model”, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **173** [1–3] 1–38 (2000).
- 26 L. Peng, W. Qisui, L. Xi, and Z. Chaocan, “Investigation of the states of water and {OH} groups on the surface of silica”, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **334** [1–3] 112–115 (2009).

- 27 A.K. Soper, "Density profile of water confined in cylindrical pores in MCM-41 silica", *J. Phys. Condens. Matter*, **24** [6] 64107 (2012).
- 28 K.H. Liu, Y. Zhang, J.J. Lee, C.C. Chen, Y.Q. Yeh, S.H. Chen, and C.Y. Mou, "Density and anomalous thermal expansion of deeply cooled water confined in mesoporous silica investigated by synchrotron X-ray diffraction", *J. Chem. Phys.*, **139** [6] (2013).
- 29 J. Puibasset and R.J.M. Pellenq, "Water confined in mesoporous silica glasses: Influence of temperature on adsorption/desorption hysteresis loop and fluid structure", *Eur. Phys. J. - Spec. Top.*, **141** [1] 41–44 (2007).
- 30 E.A. Wovchko, J.C. Camp, J.A. Glass, and J.T. Yates, "Active Sites on SiO<sub>2</sub>: Role in CH<sub>3</sub>OH Decomposition", *Langmuir*, **11** [7] 2592–2599 (1995).
- 31 R.L. White and A. Nair, "Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopic Characterization of Silica Dehydroxylation", *Appl. Spectrosc.*, **44** [1] 69–75 (1990).
- 32 K.K. Unger, *Porous Silica*. Elsevier Science, 1979.
- 33 H. Eckert, J.P. Yesinowski, and E.M. Stolper, "Quantitative NMR studies of water in silicate glasses", *Solid State Ionics*, **32** 298–313 (1989).
- 34 X. Xue and M. Kanzaki, "Proton Distributions and Hydrogen Bonding in Crystalline and Glassy Hydrous Silicates and Related Inorganic Materials: Insights from High-Resolution Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** [12] 2803–2830 (2009).
- 35 K. V Romanenko, O.B. Lapina, L.G. Simonova, and J. Fraissard, "1H and 29Si-MAS NMR characterization of silicate fiberglass supports", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** [12] 2686–2691 (2003).
- 36 P. Tekely, "Exploiting 1H → 29Si Cross-Polarization Features for Structural Characterization of Inorganic Materials"; pp. 197–203 in *Mod. Magn. Reson.* Edited by G.A. Webb. Springer Netherlands, Dordrecht, 2006.
- 37 G. Engelhardt and D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*. John Wiley & Sons Australia, Limited, 1987.
- 38 J.P. Rainho, J. Rocha, L.D. Carlos, and R.M. Almeida, "29Si nuclear-magnetic-resonance and vibrational spectroscopy studies of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> powders prepared by the sol-gel process", *J. Mater. Res.*, **16** [8] 2369–2376 (2001).
- 39 T. Hérisson de Beauvoir, "Approche bottom up pour l'élaboration de composites manganite isolant de type 0/3 pour des applications en spintronique"; Université de Bordeaux, 2014.
- 40 S. Faiz, A. Anis, M. Luqman, and S.M. Al Zahrani, "Studies on thermal, mechanical, morphological, and viscoelastic properties of polybenzimidazole fiber reinforced high density polyethylene composites", *Polym. Compos.*, **37** [1] 5–13 (2016).
- 41 G. Lefebvre, "Modification de surface de particules de talc par de la silice nanométrique hydrophobe (par enrobage à sec): influence sur leurs propriétés physico-chimiques et leur dispersibilité dans une phase aqueuse"; Université de Toulouse, 2014.
- 42 M.C. Fuerstenau, A. Lopez-Valdivieso, and D.W. Fuerstenau, "Role of hydrolyzed cations in the natural hydrophobicity of talc", *Int. J. Miner. Process.*, **23** [3] 161–170 (1988).
- 43 M.E. Schrader and S. Yariv, "Wettability of clay minerals", *J. Colloid Interface Sci.*, **136** [1] 85–94 (1990).
- 44 T.K. Mukhopadhyay, S. Ghatak, and H.S. Maiti, "Pyrophyllite as raw material for ceramic applications in the perspective of its pyro-chemical properties", *Ceram. Int.*, **36** [3] 909–916 (2010).
- 45 J.-C. Chervin, J. Peyronneau, and S. Mottin, *Technologie des Hautes Pressions*. MRCT-CNRS, 2005.
- 46 D. Sangeeta and J.R. LaGraff, *Inorganic Materials Chemistry Desk Reference, Second Edition*. CRC Press, Boca Raton, New York, 2004.
- 47 D. Bernache-Assollant, *Chimie-physique du frittage*. Hermès, 1993.
- 48 K. Yanagisawa, M. Nishioka, K. Ioku, and N. Yamasaki, "Neck formation of spherical silica particles by hydrothermal hot pressing", *J. Mater. Sci. Lett.*, **9** [1] 7–8 (1990).
- 49 J.-P. Gratier, D.K. Dysthe, and F. Renard, "The role of pressure solution creep in the ductility of the Earth's upper crust", *Adv. Geophys.*, **54** 47–179 (2013).
- 50 E.H. Rutter, "The influence of interstitial water on the rheological behaviour of calcite rocks", *Tectonophysics*, **14** [1] 13–33 (1972).
- 51 X. Zhang, C.J. Spiers, and C.J. Peach, "Compaction creep of wet granular calcite by pressure solution at 28°C to 150°C", *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **11** [1] 108–122 (2010).
- 52 J.-P. Gratier, R. Guiguet, F. Renard, L. Jenatton, and D. Bernard, "A pressure solution creep law for quartz from indentation experiments", *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **114** [B3] 1–16 (2009).

## Chapitre II – Rôle de l'eau sur la densification de nanoparticules de silice par frittage hydrothermal

- 53 J.-P. Gratier, F. Renard, and P. Labaume, "How pressure solution creep and fracturing processes interact in the upper crust to make it behave in both a brittle and viscous manner", *J. Struct. Geol.*, **21** [8] 1189–1197 (1999).
- 54 I. Shimizu, "Kinetics of pressure solution creep in quartz: theoretical considerations", *Tectonophysics*, **245** [3–4] 121–134 (1995).
- 55 G. Vigil, Z. Xu, S. Steinberg, and J. Israelachvili, "Interactions of Silica Surfaces", *J. Colloid Interface Sci.*, **165** [2] 367–385 (1994).
- 56 K. Kendall, *Molecular Adhesion and Its Applications: The Sticky Universe*. Springer US, 2007.
- 57 A. Opitz, S.I. Ahmed, J.A. Schaefer, and M. Scherge, "Nanofriction of silicon oxide surfaces covered with thin water films", *Wear* **254** (2003) 924–929.
- 58 D.H. Everett, "Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry", *Pure Appl. Chem.*, **31** [4] 577–638 (1972).
- 59 K. Hirao and M. Tomazawa, "Microhardness of SiO<sub>2</sub> Glass in Various Environments", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [7] 497–502 (1987).
- 60 A. Dutta, D. Penumadu, and B. Files, "Nanoindentation testing for evaluating modulus and hardness of single-walled carbon nanotube-reinforced epoxy composites", *J. Mater. Res.*, **19** 158–164 (2004).
- 61 F. Fröhlich, P. Grau, and W. Grellmann, "Performance and analysis of recording microhardness tests", *Phys. status solidi*, **42** [1] 79–89 (1977).
- 62 D. Jauffrès, C. Yacou, M. Verdier, R. Dendievel, and A. Ayrat, "Mechanical properties of hierarchical porous silica thin films: Experimental characterization by nanoindentation and Finite Element modeling", *Microporous Mesoporous Mater.*, **140** [1] 120–129 (2011).
- 63 A. Arora, D.B. Marshall, B.R. Lawn, and M. V Swain, "Indentation deformation/fracture of normal and anomalous glasses", *J. Non. Cryst. Solids*, **31** [3] 415–428 (1979).
- 64 M. Yamane and J.D. Mackenzie, "Vicker's Hardness of glass", *J. Non. Cryst. Solids*, **15** [2] 153–164 (1974).
- 65 A. Ndayishimiye, A. Largeteau, S. Mornet, M. Duttine, M.-A. Dourges, D. Denux, M. Verdier, M. Gouné, T.H. de Beauvoir, C. Elissalde, G. Goglio, "Hydrothermal Sintering for Densification of Silica. Evidence for the Role of Water", *J. Eur. Ceram. Soc.*, (2017), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.011>



**CHAPITRE III. INFLUENCE DES PARAMÈTRES  
EXPERIMENTAUX SUR LE FRITTAGE  
HYDROTHERMAL DE LA SILICE  
STÖBER**





Les mécanismes mis en œuvre au cours du frittage hydrothermal de la silice ont été identifiés dans le cadre du chapitre 2. Sur la base de ces connaissances, l'objectif du chapitre 3 est alors d'optimiser la densité relative optimale de la silice frittée. La méthodologie consiste à étudier l'influence de chacun des paramètres expérimentaux du frittage hydrothermal afin d'identifier les conditions optimales de densification.

Dans un premier temps, à l'instar de ce qui a été fait dans le cadre du chapitre 2, des nanoparticules de silice de taille et morphologie seront été synthétisées. La voie de synthèse choisie est le procédé Stöber, classiquement mis en œuvre dans la communauté scientifique. Ce choix a été motivé par la nécessité d'une cohérence entre les chapitres 3 et 4 de cette thèse. En effet, le dernier chapitre de ce manuscrit traitera du frittage de nanoparticules de type cœur@écorce (manganite@silice) dont l'écorce sera élaborée par le procédé Stöber. Il paraît donc opportun de s'assurer d'une réactivité comparable de la silice entre les deux systèmes pour favoriser le transfert de connaissances d'un système à l'autre.

Dans le chapitre précédent, la nécessité d'élaborer des crus de compacité optimale est apparue comme un levier pertinent pour améliorer la densité relative des céramiques et limiter l'hétérogénéité microstructurale et la présence de défauts (macropores, fissures) dans les matériaux frittés. Ainsi, une optimisation de la préparation des matériaux crus hydratés sera proposée.

Ces matériaux crus seront par la suite soumis au frittage hydrothermal. Une phase de développement technologique a préalablement été entreprise en réponse aux limitations du dispositif actuel. Ainsi, nous proposerons un nouveau dispositif de frittage hydrothermal beaucoup plus performant ( $T_{\max}$  de 500 °C,  $P_{\max}$  de 350 MPa et un diamètre de la chambre haute pression de 10 mm), permettant de surcroît de travailler sur des quantités de matière environ quatre fois plus faibles.<sup>1</sup> Enfin, nous évaluerons l'influence de chacun des paramètres expérimentaux (température, pression, rampe de montée en température, quantité et nature du solvant, agent minéralisateur) afin de définir les conditions menant à une meilleure densité relative.

Les techniques de caractérisation utilisées pour cette étude seront analogues à celles mises en œuvre dans le chapitre 2 :

- l'état de cristallinité sera caractérisé par diffraction des rayons X (DRX),
- l'analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse (ATG-SM) sera utilisée pour évaluer la teneur en eau ou autre espèce secondaire,
- la spectroscopie infrarouge (FTIR) permettra de suivre l'évolution chimique de la silice, et notamment des groupements silanols et siloxanes,
- la morphologie et la taille des nanoparticules seront caractérisées par microscopie électronique en transmission (MET) et l'utilisation du logiciel Image J<sup>2</sup> ; la microstructure des céramiques sera elle étudiée par microscopie électronique à balayage en haute résolution (MEB-HR),
- la surface spécifique sera déterminée par des mesures d'adsorption d'azote (BET),
- la masse volumique réelle sera mesurée par pycnométrie à hélium et la masse volumique apparente des céramiques sera mesurée par porosimétrie par intrusion de mercure. Cette technique sera aussi un atout précieux pour déterminer la distribution en taille des pores des matériaux crus et des céramiques frittées. La densité relative sera déterminée par le ratio « masse volumique apparente/masse volumique réelle ».

La séquence de caractérisation des céramiques frittées repose sur le caractère destructif ou non des techniques par rapport à l'échantillon, mais aussi par rapport à la disponibilité des appareils de mesure :

- dans un premier temps, les caractérisations non destructives disponibles à l'ICMCB seront mises en œuvre, à savoir la pycnométrie à hélium et la DRX
- dans un deuxième temps, les échantillons seront soumis aux caractérisations destructives disponibles à l'ICMCB, soit la FTIR, l'ATG-SM, la MEB-HR.
- enfin, seront réalisées à l'institut des Sciences Moléculaires à Bordeaux (ISM) les caractérisations par adsorption d'azote (non destructive) et porosimétrie par intrusion de mercure (destructive).

La Figure III-1 montre que les proportions massiques utilisées pour les différentes caractérisations sont, par rapport à la masse totale de l'échantillon, de : ~88 %, pour la porosimétrie par intrusion de mercure et l'adsorption d'azote, ~10% pour l'ATG-SM (précisément 40,0 mg par mesure) et d'environ 2 % pour la MEB-HR et le FTIR.

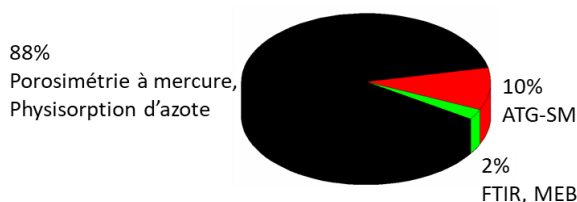


Figure III-1 Représentation graphique des proportions massiques de l'échantillon nécessaires pour réaliser les différentes caractérisations (~400 mg d'échantillon).

### III.1 Synthèse et caractérisation de la poudre de départ

Le procédé Stöber mis en œuvre dans cette partie permet de préparer par voie sol-gel de la silice colloïdale de très grande pureté (~99%), de morphologie sphérique et de taille contrôlée (50 à 2000 nm).<sup>3</sup> Ce procédé simple a fait l'objet de nombreuses études dans la communauté scientifique<sup>4-6</sup> et est utilisé dans l'industrie des pigments,<sup>7</sup> de l'électronique, pharmaceutique, et des céramiques<sup>8</sup> mais aussi dans les domaines de la catalyse,<sup>9</sup> du biomédical.<sup>10, 11</sup>

La synthèse de silice se fait selon le protocole III-1 qui a préalablement été optimisé, dans le cadre de cette thèse, pour obtenir une quantité importante (environ 1 gramme) de poudre de nanoparticules hydratées de 40-50 nm de diamètre, non agrégées et de morphologie régulière.

#### Protocole III-1

Dans un ballon de 2 L, 58,62 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28-30 %<sup>mass</sup>, Sigma Aldrich) sont ajoutés à 17,55 mL d'eau déionisée ultrapure (18,2 M $\Omega$ .cm produite par Millipore A10 Milli-Q) et 710,48 mL d'éthanol (Et-OH). Sous une agitation magnétique de 450 rpm, 5,71 mL de TEOS (99%, Sigma Aldrich) contenus dans 710,48 mL d'éthanol sont ajoutés assez rapidement (~30s) dans le ballon de 2L. La réaction se poursuit pendant 4h sous agitation et à température ambiante.

La suspension obtenue est ensuite séchée, dans un premier temps à l'aide d'un évaporateur rotatif afin de s'affranchir d'une grande partie de l'ammoniaque, de l'éthanol et de l'eau. Le séchage se poursuit dans une étuve à 70°C pendant 72h. La quantité de poudre de  $\text{SiO}_2$  obtenue pour cette synthèse est d'environ 1g.

La synthèse est répétée afin d'avoir une quantité de poudre suffisante pour réaliser les expériences de frittage (environ 500 mg par essai).

Comme le montre la Figure III-2, les nanoparticules obtenues ne sont pas agrégées et ont une taille moyenne de 50 nm, avec une déviation standard élevée de 7nm ( $50\pm 7$ nm). L'indice de polydispersité (PDI) de 1,04. La masse volumique réelle mesurée sur différents échantillons de poudre est de  $2,08\pm 0,02$  g.cm<sup>-3</sup>. La surface spécifique de la poudre s'élève à 147m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

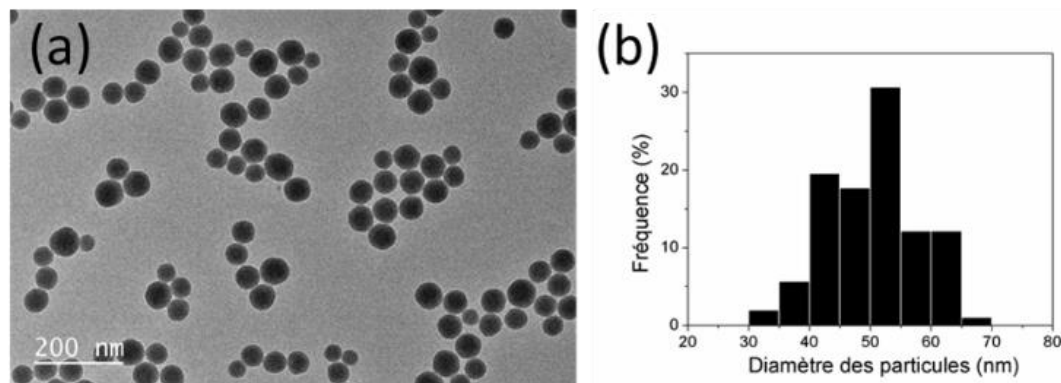
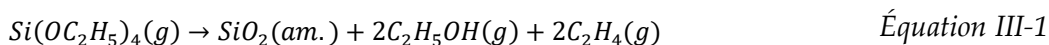


Figure III-2 (a) Micrographie TEM et (b) distribution en taille des nanoparticules de SiO<sub>2</sub> synthétisées par le procédé Stöber.

Le spectre infrarouge présenté à la Figure III-3a est caractéristique de la silice hydratée, comme discuté dans le chapitre 2 au paragraphe II.1.3. Notons notamment la présence de la bande à 980 cm<sup>-1</sup> caractéristique des groupements silanols.

Le diffractogramme (Figure III-3b) des nanoparticules se caractérise par l'absence de pics de diffraction, la présence d'un halo centré sur 25° confirmant la nature amorphe du matériau.

La teneur en eau du matériau a été déterminée par ATG-SM réalisée sous flux gazeux Ar/5% H<sub>2</sub>. La perte de masse totale est de 9,1%<sup>mass</sup> (Figure III-3c). Les molécules détectées par spectroscopie de masse sont l'eau (physisorbée et chimisorbée), de l'éthane, de l'éthène, de l'ammoniac, ainsi que du monoxyde de carbone (Figure III-3d). Ces résidus organiques proviennent essentiellement de la décomposition de la très faible quantité de TEOS n'ayant pas réagi et qui se décomposerait suivant les équations Équation III-1, Équation III-2 et Équation III-3,<sup>12</sup> ainsi que des solvants n'ayant pas totalement été évaporés lors de la synthèse et du séchage des particules de SiO<sub>2</sub>.



Les départs de matière organique et d'eau sont concomitants à partir de 250°C, il n'est donc pas possible d'évaluer par lecture directe la quantité d'eau contenue dans le matériau. Néanmoins, en procédant par déconvolution du signal et en combinant les analyses par spectrométrie de masse et par ATG, nous avons pu estimer la quantité d'eau à 8%<sup>mass</sup> et celle de matière organique à 1,1%<sup>mass</sup> (Figure III-3c). Ainsi, même si ces valeurs sont à considérer avec précaution, il apparaît que la silice Stöber est significativement plus hydratée que la silice L-arginine (procédé de Hartlen *et al.*<sup>13</sup>). De plus, on remarque que le départ d'eau chimisorbée est retardé puisque celui-ci s'amorce vers 200°C (150°C dans le cas de la silice L-arginine).

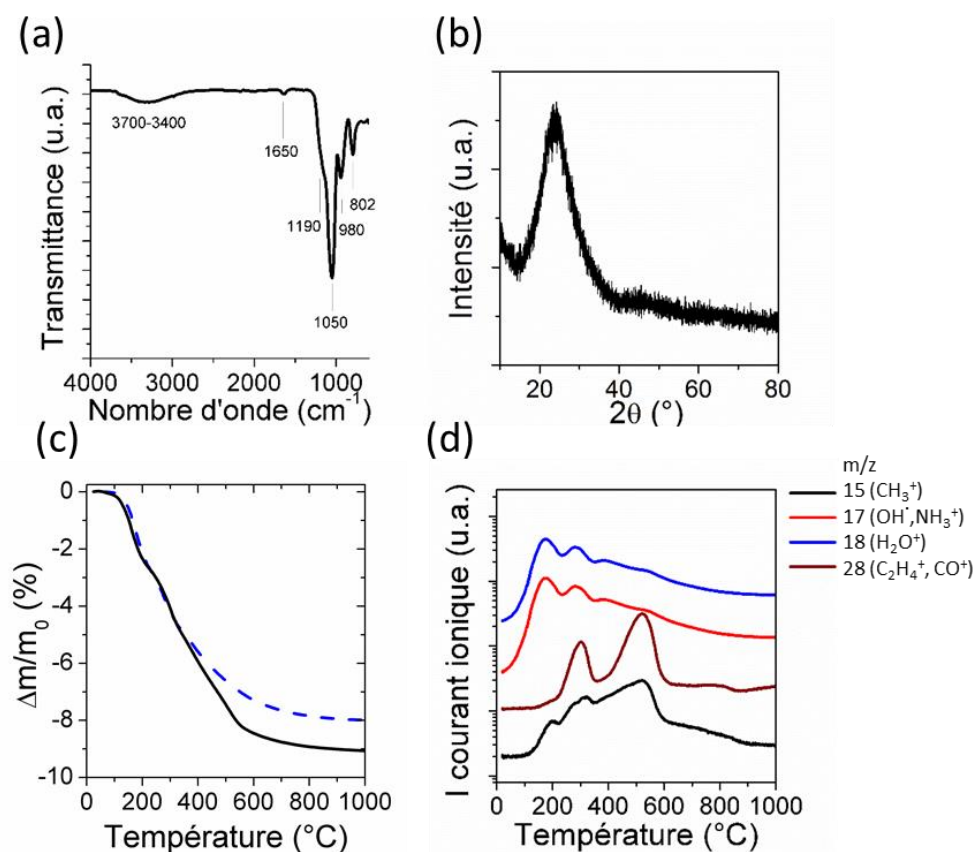


Figure III-3 (a) Spectre infrarouge, (b) Diffractogramme, (c) Courbe de perte de masse totale de la poudre (trait continu noir) et estimation de la perte de masse liée à l'eau (trait discontinu bleu) et (d) Spectre de masse de la poudre de silice synthétisée suivant le protocole III-1.

Enfin, la silice Stöber est potentiellement plus réactive que la silice L-arginine car les nanoparticules ont une plus grande surface spécifique. Cependant, leur distribution en taille est plus large, les réactions d'hydrolyse et de condensation étant plus difficiles à maîtriser sur des volumes de solution aussi grands.

## III.2 Préparation et optimisation des matériaux crus

La densité à cru du matériau est un élément clé de la densification. Lorsque celle-ci est faible, l'empilement des particules est peu compact et inhomogène, ce qui peut affecter la densification et conduire à un matériau comportant de nombreux défauts tels la porosité, des fissures et des gradients de densité. Les pores issus de ces défauts d'empilement sont souvent de grande taille et sont thermodynamiquement stables, ce qui rend leur élimination difficile même avec des procédés de frittage conventionnels.

Lorsque la densité à cru du matériau est élevée, la coordinence des particules devient plus importante et la taille des interstices de l'assemblage plus faible. Cette configuration favorise la densification car elle permet de jouer sur les champs de contrainte intragranulaires et de réduire les distances de diffusion d'espèces, ce qui est d'autant plus important lorsque le frittage se déroule avec un faible apport en énergie.

Les techniques classiquement utilisées pour augmenter la densité à cru des matériaux ayant des formes simples sont la compression en matrice (pastillage) et la compression isostatique à froid (Cold Isostatic Pressing – CIP).<sup>14</sup>

### III.2.1 Compression en matrice (Pastillage)

Cette technique est adaptée pour la fabrication de compacts à partir de poudres sèches, légèrement humides ou contenant des liants. Le traitement de compression en matrice se fait en trois étapes : 1) remplissage de la matrice avec de la poudre, 2) compression de la poudre suivant les conditions définies et 3) éjection du compact de la matrice de compression. Cette technique est simple d'un point de vue expérimental mais elle présente quelques inconvénients notamment la présence de gradients de densité et aussi des défauts de compaction dans les matériaux préparés, tels la délamination, le décalottage en forme de disque ou « end capping », le décalottage en forme d'anneau ou « ring capping » et les fissures verticales (Figure III-4).<sup>15</sup> La délamination apparaît lorsque des pressions excessives sont utilisées, le compact ayant alors une faible tenue mécanique. Le décalottage, lui, apparaît lorsque de fortes pressions sont utilisées et que la friction entre la poudre et les parois de la matrice de compaction devient très importante. L'importance du retour élastique (ou rebond) définit le type de décalottage rencontré. Les fissures verticales apparaissent lorsque des particules ou granulés de faible densité sont mis en œuvre à des pressions élevées ou à de hautes vitesses de mise sous charge.

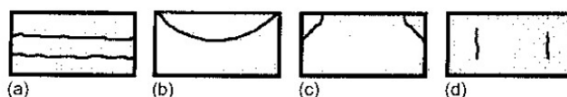


Figure III-4 Illustration des défauts liés à la compression en matrice d'une poudre sèche ou légèrement humide: (a) délamination, (b) décalottage en forme de disque ou "end capping", (c) décalottage en forme d'anneau ou "ring capping", et (d) fissures verticales.<sup>15</sup>

Lors de la compression d'une poudre de silice brute de synthèse sans eau ajoutée dans une matrice de compaction de 10 mm de diamètre, une pression uniaxiale de 382 MPa (soit une force appliquée de 30 kN) est appliquée afin d'avoir un matériau cru ayant une tenue mécanique suffisante pour être manipulé. L'utilisation d'une pression uniaxiale inférieure à 305 MPa (force appliquée de 24 kN) mène à un compact extrêmement friable.

Lorsque les compacts sont préparés à partir de poudres de silice humides, l'eau joue un rôle de lubrifiant et les nanoparticules deviennent plus mobiles. Il est alors indispensable de ne pas appliquer une pression supérieure à 190 MPa (force appliquée de 15 kN) afin d'éviter le départ de matière (nanoparticules et eau) vers l'extérieur de la matrice de compaction.

### III.2.2 Compression isostatique à froid (ou « Cold Isostatic Pressing » – CIP)

Lors de la compression isostatique, une poudre ou un compact de poudre est introduit(e) dans une enveloppe souple (élastomère ou métal mou). Celle-ci est tout d'abord obturée pour devenir étanche puis placée dans une enceinte remplie d'un fluide (huile ou solution aqueuse) mis progressivement sous pression jusqu'à atteindre la valeur souhaitée. L'appareil de compression isostatique à froid utilisé dans le cadre de ces travaux appartient à l'entreprise HP-Biotech à Pessac. Il permet d'atteindre une pression maximale  $P_{max}$  de 500 MPa. La pression du fluide est transférée à la poudre au travers des parois de l'enveloppe souple.

Cette technique a l'avantage d'améliorer la densité relative des matériaux crus et de pallier les principaux inconvénients de la compression en matrice. Elle limite, voire corrige les gradients de densité et les défauts liés à la compression des matériaux, suite à l'absence de frictions entre

la poudre et l'enveloppe souple mais aussi grâce à l'utilisation d'une pression isostatique élevée. Après la compression de compacts de silice humide, aucune trace d'eau n'est observée sur les enveloppes en élastomères, ce qui permet de confirmer le maintien dans la poudre de SiO<sub>2</sub> de toute l'eau initialement introduite.

### III.2.3 Optimisation des paramètres de fabrication des matériaux crus

La méthode que nous proposons pour préparer les matériaux crus destinés au frittage combine les deux techniques : la compression en matrice permet d'accéder à un matériau avec une tenue mécanique suffisante pour être manipulé. La densité relative du matériau cru est ensuite optimisée par compression isostatique à froid (CIP).

L'optimisation des matériaux crus est faite sur des poudres sèches et humides, respectivement selon les protocoles III-2 et III-3. La quantité de matière utilisée est de 500mg : elle a été déterminée suivant un rapport épaisseur/diamètre d'environ 0,5, optimal pour limiter la friction de la poudre de SiO<sub>2</sub> contre les parois de la matrice de compaction et les gradients de densité dans le matériau cru.<sup>16</sup>

#### **Protocole III-2**

*500 mg de poudre de SiO<sub>2</sub> synthétisée selon le protocole III-1 sont introduits dans une matrice de compression en acier de 10 mm de diamètre, puis compactés à l'aide d'une presse hydraulique Specac Atlas™ Manual 15T sous une pression de 380 MPa (30kN) pendant 5 min.*

*Après éjection, le compact formé est placé dans une enveloppe en élastomère scellée à l'aide d'un appareil de thermosoudure Fisherbrand™ Heat sealer with cutter. Afin de s'assurer d'une protection totale du compact, deux enveloppes supplémentaires en élastomère sont ajoutées et scellées à l'aide de l'appareil de thermosoudure.*

*L'échantillon placé dans les enveloppes en élastomère est ensuite placé dans l'enceinte haute pression du dispositif CIP où une pression P de 200, 350 ou 500 MPa est appliquée pendant 5 min par l'intermédiaire d'un fluide (huile), à température ambiante.*

#### **Protocole III-3**

*500 mg de poudre de SiO<sub>2</sub> synthétisée selon le protocole III-1 sont mélangés avec une certaine quantité d'eau (20 ou 33,3 %<sup>mass</sup>) à l'aide d'un pilon dans un mortier en agate placé dans un bain de glace afin de limiter l'évaporation d'eau et d'un pilon. La poudre humide est ensuite placée dans une matrice de compression en acier de 10 mm de diamètre, puis compactés à l'aide d'une presse hydraulique Specac Atlas™ Manual 15T sous une charge de 190 MPa (15kN) pendant 5 min.*

*Après éjection, le compact formé est par la suite placé dans une enveloppe en élastomère scellée à l'aide d'un appareil de thermosoudure Fisherbrand™ Heat sealer with cutter. Comme précédemment, deux enveloppes scellées supplémentaires en élastomère sont ajoutées.*

*L'échantillon placé dans les enveloppes en élastomère est ensuite placé dans le dispositif CIP, où une pression P de 200, 350 ou 500 MPa est appliquée pendant 5 min par l'intermédiaire d'un fluide (huile) à température ambiante.*

Les crus sont ensuite caractérisés par porosimétrie par intrusion de mercure et BET. Pour ce faire, une déshydratation préalable des échantillons est nécessaire car ces caractérisations se font sur des échantillons secs. L'eau contenue dans les pastilles est alors partiellement évaporée à 70°C dans une étuve pendant 72h. Puis, avant la mesure BET, les échantillons subissent une désorption thermique à 150°C et sous vide afin d'éliminer l'eau résiduelle présente dans les méso- et les micropores. Après les mesures BET, les échantillons sont caractérisés par porosimétrie par intrusion de mercure afin d'avoir la distribution en taille de

leurs pores ainsi que leur masse volumique apparente. Compte tenu de la forte réactivité de la silice, il n'est pas exclu que ce traitement thermique préalable influe sur la nature chimique des particules et favorise une polycondensation thermiquement induite au cours du processus de déshydratation. Dans ce cas, on peut s'attendre à une contraction des nanoparticules comme cela a été observé dans le cadre du chapitre 2. Les résultats suivants sont à interpréter à la lueur de cette observation. Toutefois, quelles que soient les conditions expérimentales, les crus obtenus peuvent être manipulés mais sont extrêmement friables.

Les Figure III-5a-c permettent de voir que l'eau ajoutée favorise le réarrangement des particules quelle que soit la pression de compaction à froid. Ceci s'observe essentiellement par une forte diminution de la proportion de macropores lorsque la quantité d'eau augmente, permettant à l'assemblage de nanoparticules de s'approcher au plus près d'une organisation compacte. Toutefois, à pression constante, on remarque une augmentation du volume poreux pour un ajout d'eau de 33%<sup>mass</sup> caractérisé par une augmentation de la taille des mésopores. Celle-ci peut être induite par un excès d'eau qui ne peut être accommodé dans le film intraparticulaire et se répartit dans les interstices de l'assemblage, générant une augmentation du volume des mésopores.

Les Figure III-5d-f permettent de mettre en évidence que le volume poreux total (déterminé à partir du volume d'intrusion de mercure) diminue significativement lorsqu'on augmente la pression utilisée pour le CIP. Ceci est observé quel que soit le volume d'eau ajouté considéré. A taux d'hydratation constant, le volume de macropores diminue systématiquement avec la pression CIP jusqu'à devenir nul sous 500 MPa dans le cas des échantillons hydratés. Ceci confirme l'effet bénéfique de l'hydratation et de la pression sur l'organisation des nanoparticules.

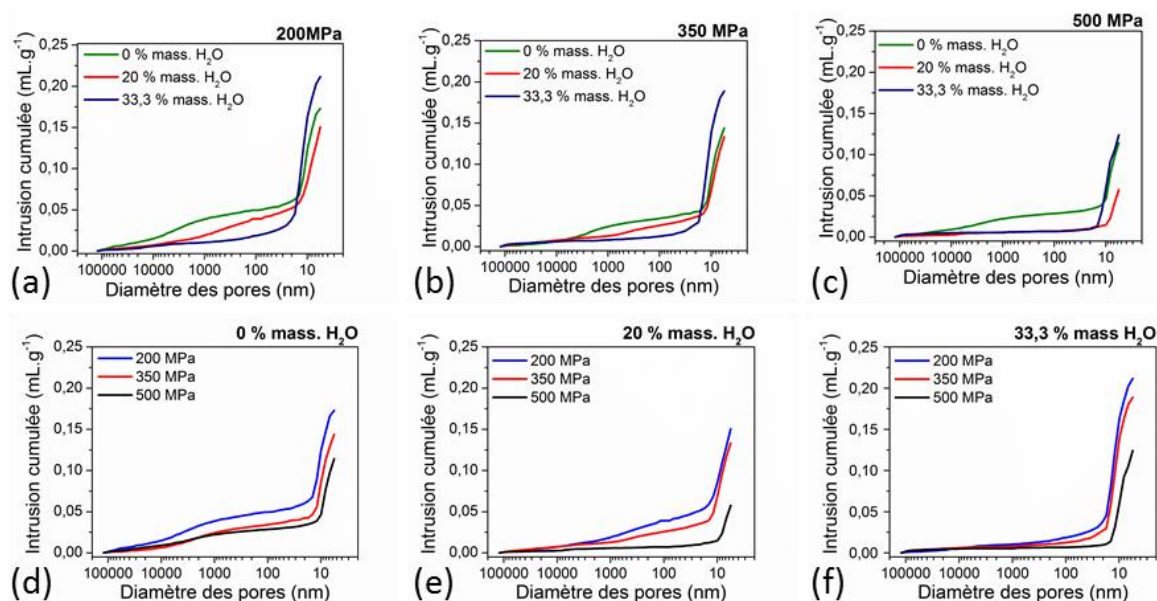


Figure III-5 Courbe cumulée des diamètres de pores des matériaux crus déshydratés (a-c) en fonction de la quantité d'eau ajoutée avant la mise en forme sous une pression constante et (d-f) en fonction de la pression CIP en présence d'une quantité d'eau fixe.

La Figure III-6 permet de mettre en évidence l'évolution des masses volumiques apparentes des matériaux crus (déterminées par porosimétrie par intrusion de mercure) en fonction de la pression isostatique appliquée à froid et de la quantité d'eau se trouvant dans la poudre pendant la mise en forme. L'augmentation de compacité à cru des matériaux en fonction de la



pression est ainsi confirmée, quelle que soit la teneur en eau. Néanmoins, dans le cas de l'échantillon sans eau ajoutée on observe qu'une pression de 500 MPa amène peu d'amélioration sur la masse volumique apparente par rapport à celle obtenue sous 350 MPa alors que l'augmentation de la masse volumique apparente des crus hydratés est remarquable sous 500 MPa (cette dernière est fortement impactée par la diminution en continu du volume macroporeux sous pression). De plus, on remarque que les crus préparés avec 33,3 %<sup>mass</sup> H<sub>2</sub>O ont une masse volumique apparente plus faible que celle de l'échantillon sans eau ou avec 20 %<sup>mass</sup> H<sub>2</sub>O, quelle que soit la pression CIP appliquée. Ceci est cohérent avec l'augmentation du volume principalement mésoporeux observé dans le cas de cet échantillon sous 200 et 350 MPa (Figure III-5a-c). Si l'on compare les crus obtenus sous 500 MPa sans eau ajoutée ou avec 33%<sup>mass</sup>, on observe des masses volumiques apparentes très proches : les volumes poreux sont équivalents mais sans eau ajoutée, le matériau est plutôt macroporeux alors qu'avec 33%<sup>mass</sup> d'eau ajoutée, le matériau est mésoporeux. Ainsi, l'échantillon qui présente la masse volumique apparente la plus élevée est celui obtenu sous 500MPa avec 20%<sup>mass</sup> H<sub>2</sub>O : la présence d'eau favorise le réarrangement des nanoparticules, ce qui permet de diminuer fortement le volume macroporeux. La quantité d'eau peut être accommodée par la microstructure du cru sans que le volume mésoporeux ne soit amené à augmenter.

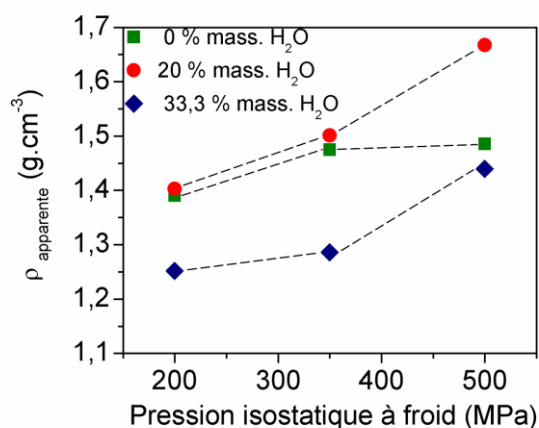


Figure III-6 Evolution de la masse volumique apparente en fonction des paramètres de préparation des matériaux crus.

La Figure III-7 présente l'évolution de la surface spécifique des crus déshydratés en fonction de la pression CIP et de l'ajout d'eau avant mise en forme.

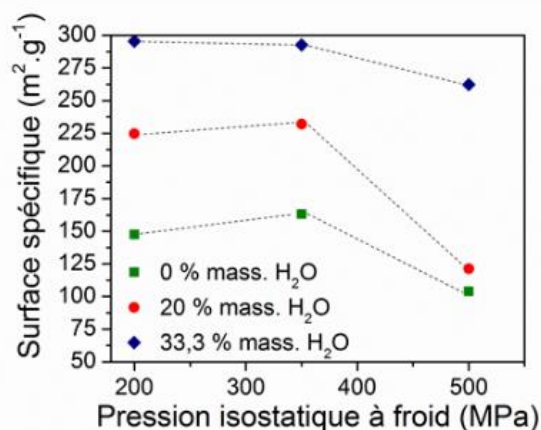


Figure III-7 Evolution de la surface spécifique selon les conditions de fabrication des matériaux crus.

On remarque que :

- les surfaces spécifiques restent élevées quelles que soient les conditions expérimentales, ce qui est cohérent dans le cas d'un système compacté non densifié ;
- à pression constante, la surface spécifique augmente fortement lorsque la quantité d'eau ajoutée avant la mise en forme augmente. Rappelons que la surface spécifique ( $S_{spé}$ ) d'un assemblage de particules sphériques est inversement proportionnelle à leur masse volumique réelle ( $\rho$ ) et à leur diamètre ( $d$ ) suivant la relation  $S_{spé} = 6/\rho d$ . Lorsque la quantité d'eau augmente, il est raisonnable de penser que la pression favorise l'hydroxylation des nanoparticules, d'autant plus que la quantité d'eau est élevée. Lorsque le matériau est soumis au traitement thermique sous vide, celui-ci favorise la polycondensation (perte d'eau chimisorbée) et donc une contraction des particules comme cela a été observé au chapitre 2, favorisant une augmentation de la surface spécifique d'autant plus prononcée que la surface spécifique est élevée.
- à teneur en eau ajoutée constante, la surface spécifique augmente sensiblement jusqu'à 350 MPa puis diminue fortement sous 500 MPa. La polycondensation est donc fortement exaltée pour les très fortes pressions. Il est important de remarquer que les valeurs élevées de surface spécifique semblent montrer que cette polycondensation demeure essentiellement intraparticulaire jusqu'à 350 MPa, néanmoins la diminution de la surface spécifique sous 500 MPa pourrait révéler les prémices d'une polycondensation interparticulaire, localisée aux points de contact entre particules adjacentes.

Sous 500 MPa dans le cas de l'échantillon avec 20%<sup>mass</sup> d'eau, il est intéressant de remarquer que :

- le cru ne contient plus de macropores et présente le plus faible volume de mésopores (le volume de mésopores est sensiblement plus élevé dans le cas de 33,3%<sup>mass</sup> d'eau en raison d'un excès d'eau que la microstructure doit accommoder),
- le volume d'intrusion de mercure est le plus faible, attestant d'une porosité minimale,
- il est raisonnable de penser que les nanoparticules ont été restructurées en surface *via* un mécanisme d'hydroxylation des surfaces libres, ce qui renforcera leur réactivité vis-à-vis du frittage hydrothermal.

Pour ces raisons, dans le cas des échantillons hydratés, une pression CIP de 500 MPa et un ajout de 20%<sup>mass</sup> H<sub>2</sub>O seront retenus pour la suite de l'étude. Dans le cas de l'échantillon non hydraté, la pression CIP retenue sera la pression maximale (500 MPa). Les protocoles III-4 et III-5 sont ainsi mis en place pour préparer les matériaux crus destinés au frittage hydrothermal, en partant respectivement d'une poudre sèche et une poudre humide.

#### **Protocole III-4**

*Le protocole III-2 est intégralement appliqué avec une pression isostatique à froid de 500 MPa. Cet échantillon sera ensuite soumis en l'état au frittage hydrothermal.*

#### **Protocole III-5**

*Le protocole III-3 est intégralement appliqué avec un ajout initial d'eau de 20%<sup>mass</sup> et une pression isostatique à froid de 500 MPa. Cet échantillon sera ensuite soumis en l'état au frittage hydrothermal.*

Aussi, afin d'évaluer la densité relative, nous avons mesuré la masse volumique apparente des matériaux crus hydratés par la méthode géométrique (rapport m/v du matériau à cru) et

déterminé leur masse volumique réelle en appliquant la loi des mélanges, pour enfin déduire leur densité relative (Équation III-4).

$$d_{rel}(\text{cru hydraté}) = \frac{\rho_{app.}}{\rho_{réelle}} = \frac{m_{cru}/V_{cru}}{[(1-x)\rho_{SiO_2} + x\rho_{H_2O}]} \quad \text{Équation III-4}$$

Où  $x$  est la proportion massique de l'eau ajoutée (elle est de 0,2 pour les crus préparés selon le protocole III-5),  $\rho_{SiO_2}$  et  $\rho_{H_2O}$ , respectivement masse volumique de la silice et masse volumique de l'eau, sont hypothétiquement évaluées à 2,2 g.cm<sup>-3</sup> et 1 g.cm<sup>-3</sup>.

La densité à cru des matériaux hydratés fabriqués selon le protocole III-5 est comprise entre 65 et 70%, ce qui est en accord avec les gammes de masse volumique apparente obtenues pour les crus préparés par CIP aux pressions élevées.

### III.3 Influence des paramètres expérimentaux sur la densification de la silice par frittage hydrothermal

L'objectif consiste ici à définir l'influence de la température, la pression, la durée de palier en pression-température, la rampe de montée en température, la nature du solvant et la présence d'un agent minéralisateur sur la densification de la silice par frittage hydrothermal. *In fine*, il s'agira de déterminer les paramètres permettant d'atteindre une densification optimale.

Les limitations en température et pression du dispositif de frittage présenté au chapitre 2 ainsi que les quantités de matière nécessaires pour chaque essai de frittage ont rendu nécessaire le dimensionnement et la conception d'un nouveau dispositif plus performant. Nous allons dans un premier temps décrire les évolutions technologiques qui nous ont permis d'accéder à un système de frittage plus versatile.

#### III.3.1 Nouveau dispositif de frittage hydrothermal

Le dispositif de frittage hydrothermal utilisé dans cette partie est basé sur le même principe d'utilisation que celui utilisé lors du chapitre précédent. Cependant, son nouveau design le rend beaucoup plus performant et plus économe en termes de quantité de matière à fritter pour chaque essai (ce qui est moins chronophage dans la mesure où toutes les poudres sont synthétisées dans le cadre de cette thèse) et de joints d'étanchéité. Les différentes améliorations apportées au dispositif, breveté par Goglio *et al.*,<sup>1</sup> sont :

- une chambre haute pression de 10 mm de diamètre, qui permet la consommation de peu de matière (quatre fois moins par rapport à l'ancien dispositif) et l'accès à des pressions plus élevées
- des performances exceptionnelles, notamment une pression et une température maximales de travail de 350 MPa et 500 °C respectivement, tout en garantissant l'étanchéité du système à l'aide de joints en composite téflon/verre
- les joints d'étanchéité sont maintenus à une température inférieure à 100°C grâce à un système de refroidissement à l'eau (Figure III-8a-3,13 et III-8b-14) et à l'air grâce à des ailettes de refroidissement (Figure III-8a-7). Ceci permet de limiter leur altération et d'allonger leur durée de vie à 5 cycles de frittage pour des conditions telles que T=300°C, P= 350 MPa et t=90min. Cette amélioration constitue une levée de verrou technologique très importante étant donné qu'elle permet l'utilisation de joints en

polymère à des températures allant jusqu'à 500°C et ce, en garantissant une bonne étanchéité dynamique au système

- l'utilisation de plusieurs thermocouples, notamment pour mesurer la température de l'eau servant au refroidissement des joints d'étanchéité (Figure III-8a-10) et aussi de la température au plus près de l'échantillon (Figure III-8a-12).

De plus, un système de régulation et d'affichage de température a été mis en place. La régulation de température est contrôlée par un Eurotherm. Le système d'affichage de température est géré par un multimètre Keithley® qui fait le lien entre les différents thermocouples et le moniteur de contrôle. Ces évolutions du dispositif ont été réalisées à l'aide du personnel technique du centre de ressources « Cristallogénèse, Hautes pressions, Frittage, Couches Minces et Interfaces » animé par Alain Largeteau.

Notons également que, pour limiter l'usure de la nouvelle chambre pression, les barrières poreuses en pyrophyllite utilisées lors du chapitre précédent - qui présentent une expansion thermique<sup>17</sup> et dont l'extraction post-frittage peut poser des difficultés - sont remplacées par des feuilles d'inconel, alliage à base de nickel et de chrome, qui se sont montrées performantes dans la mesure où elles permettent les départs d'eau mais évitent les départs de matière solide vers les réservoirs de stockage d'eau. L'utilisation des feuilles d'inconel nous a également permis de nous affranchir de l'utilisation du papyex®.

Par rapport au dispositif précédent, les protocoles de mise en place de l'échantillon et de montage du système restent inchangés à l'exception du branchement des thermocouples hauts et bas, ainsi que des tubes en polymères conduisant l'eau de refroidissement (Figure III-8b-14). La procédure d'éjection de l'échantillon reste, elle aussi, inchangée.

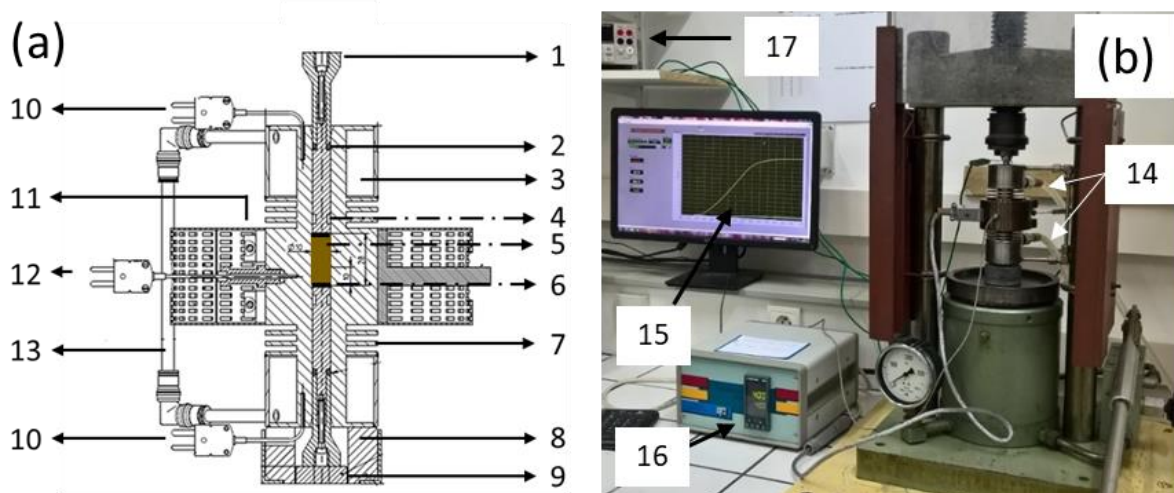


Figure III-8 (a) Nouveau dispositif de frittage solvothérmal: (1) Piston, (2) Joint d'étanchéité en PTFE/verre, (3) Espace pour la circulation d'eau de refroidissement des joints d'étanchéité, (4) Espace pour le retrait d'eau, (5) Echantillon, (6) Feuille en inconel, (7) Ailettes de refroidissement, (8) Matériau réfractaire perforé, (9) Cale, (10) Thermocouples des joints d'étanchéité hauts et bas, (11) Collier céramique, (12) Thermocouple central – Température de l'échantillon, (13) Tube de transfert d'eau; (b) Photographie de l'ensemble du montage du dispositif de frittage hydrothermal: (14) Tubes en polymère pour l'entrée et la sortie d'eau de refroidissement, (15) Moniteur de contrôle, (16) Régulateur de température, (17) Multimètre Keithley ®.

Les expériences de frittage hydrothermal seront effectuées selon le protocole III-6.

### Protocole III-6

Les crus sont portés à la température maximale choisie ( $T_{max}$ ) avec une rampe de montée définie ( $R$ ). Une pression initiale de 127 MPa est appliquée avant l'amorce du cycle thermique afin d'éviter une vaporisation prématurée de l'eau mélangée aux particules. La pression maximale ( $P_{max}$ ) est appliquée en quelques secondes lorsque la température atteint 150°C (avant que le départ d'eau chimisorbée ne s'amorce et ne favorise la formation des cous de frittage entre particules voisines par condensation), puis maintenue constante jusqu'à la fin du palier de température. La durée du palier à  $P_{max}$ - $T_{max}$  est  $t$ . La pression et la température sont ensuite naturellement relâchées.

Notons que la reproductibilité du frittage hydrothermal a été confirmée en frittant par voie hydrothermale plusieurs pastilles dans les mêmes conditions et en les soumettant à la même chaîne de caractérisation. Les résultats sont très reproductibles et attestent notamment de l'étanchéité du dispositif. De plus, de l'eau est recueillie systématiquement dans les réservoirs et aucun dépôt de matière n'est observé (voir exception au paragraphe III.4.6). D'une part ceci valide le design du dispositif qui permet les départs d'eau mais pas les départs de nanoparticules ; d'autre part cela montre que la précipitation a toujours lieu au cœur du matériau.

### III.3.2 Influence de la température

Les températures sélectionnées pour cette étude sont 150°C, 200°C, 300°C, 350°C et 420°C (Figure III-9). Le choix de celles-ci repose sur les analyses ATG-SM de la silice (Figure III-3c-d) ainsi que sur les propriétés de l'eau sous critique ( $T < 374,15^\circ\text{C}$ ) et supercritique ( $T > 374,15^\circ\text{C}$  et  $P > 22,12$  MPa). En effet, 150°C correspond à la température à laquelle un départ d'eau physisorbée est observé à pression ambiante ; les températures les plus élevées induisent un départ d'eau chimisorbée en milieu sous-critique à pression ambiante (200°C, 300°C, 350°C) ou supercritique (420°C).

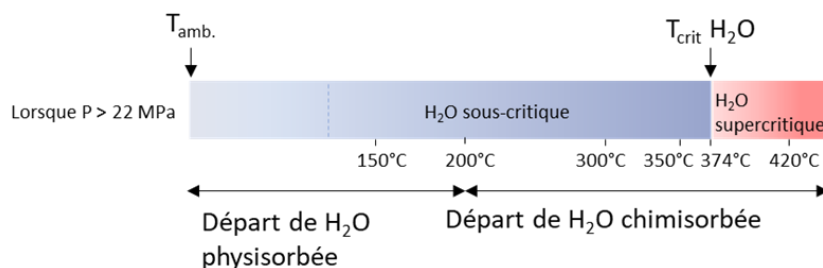


Figure III-9 Températures sélectionnées pour le frittage hydrothermal. La nature des différents départs d'eau se base sur les analyses par ATG-SM présentées aux Figure III-3c-d.

La dissolution de  $\text{SiO}_2$  étant endothermique,<sup>18-21</sup> une augmentation de la température entraîne une augmentation de la solubilité. Cependant, à partir de 330-340°C, à l'approche du point critique, celle-ci décroît, même sous une pression de plusieurs dizaines de MPa, c'est-à-dire à proximité de la pression critique (Figure III-10).<sup>19, 20</sup> En revanche pour les pressions les plus élevées de l'ordre de 100 MPa, bien au-delà de la pression critique de l'eau, la solubilité de la silice augmente avec la température. La littérature ne fait pas état de données de solubilités aux pressions les plus élevées telles que celles mises en œuvre dans le cadre de ce travail. Toutefois, il semble raisonnable de considérer que, sur la gamme de températures accessibles avec notre dispositif ( $T \leq 500^\circ\text{C}$ ), la solubilité, sous forte pression ( $\geq 100$  MPa) est une fonction croissante de la température.

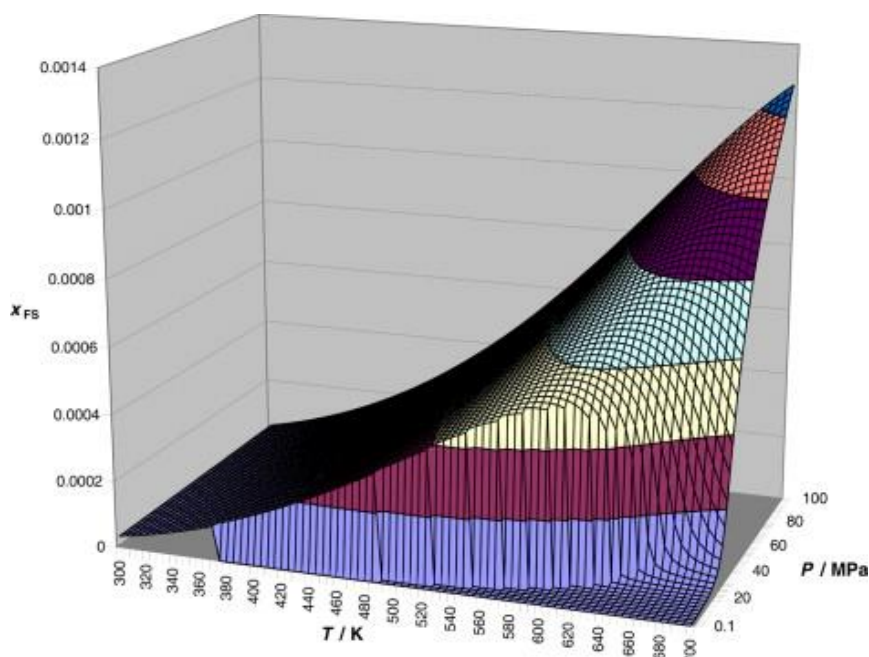


Figure III-10 Solubilité de la silice en fonction de la température et de la pression.<sup>20</sup>La concentration en soluté  $x_{FS}$  est exprimée en  $\text{mol.Kg}^{-1}$ . Les différentes couleurs permettant de distinguer plus aisément les différentes gammes de concentration  $x_{FS}$ .

Les matériaux crus sont préparés selon le protocole III-5 puis soumis au protocole de frittage hydrothermal III-6 avec  $P_{\text{max}} = 190 \text{ MPa}$ ,  $R = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $t = 90 \text{ min}$  (Figure III-11).

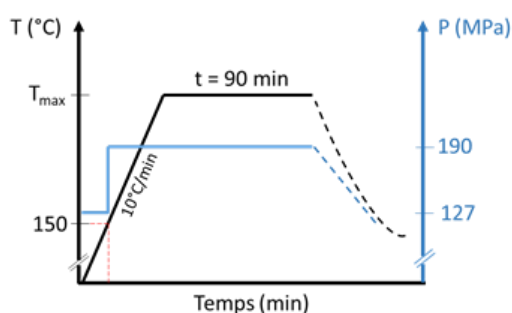


Figure III-11 Profil de température et de pression appliqué lors de l'étude de l'influence de la température sur le frittage hydrothermal.

Les noms donnés aux différents matériaux frittés sont présentés dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 Noms des différents échantillons obtenus par frittage hydrothermal à différentes températures, sous une pression de 190 MPa et une durée de 90 min.

T de frittage (°C)	Noms d'échantillons
150	P-T150
200	P-T200
300	P-T300
350	P-T350
420	P-T420

Tous les matériaux frittés conservent un caractère amorphe (Figure III-12).

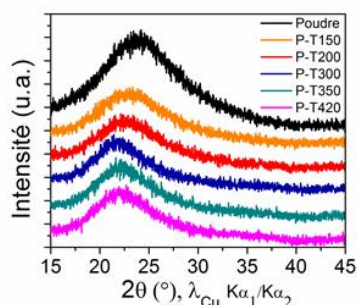


Figure III-12 Diffractogrammes de la poudre de silice et des matériaux frittés ( $T$ , 190 MPa, 90 min).

Les caractérisations par spectroscopie IR (Figure III-13) traduisent l'évolution de la nature chimique des pastilles frittées en fonction de la température de frittage  $T_{\max}$ . Plus  $T_{\max}$  augmente, plus nous observons une diminution progressive de l'intensité des bandes situées à  $980\text{ cm}^{-1}$ ,  $1650\text{ cm}^{-1}$  et  $3400\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ , respectivement attribuées aux modes d'élongation symétrique des groupements silanols, aux modes de vibrations de déformation et d'élongation de la molécule d'eau.<sup>22-28</sup> Comme discuté précédemment (Partie II.2.3), cette évolution met en évidence le fait que la densification de la silice s'accompagne de la formation de ponts siloxanes interparticulaires par condensation des groupements silanols de particules adjacentes, accompagnée d'un départ d'eau.<sup>29</sup> On remarque cependant que ces trois bandes conservent une intensité significative pour les matériaux P-T150 et P-T200, traduisant une moindre réactivité au frittage.

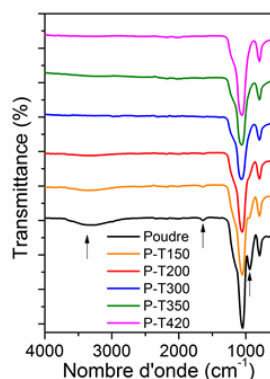


Figure III-13 Spectres IR de la poudre de silice et des matériaux frittés ( $T$ , 190 MPa, 90 min).

L'ATG couplée à la spectroscopie de masse, réalisée entre  $20^{\circ}\text{C}$  et  $800^{\circ}\text{C}$  (Figure III-14), a permis de suivre l'évolution de la perte de masse des différents matériaux frittés, ainsi que celle des espèces moléculaires secondaires. Au niveau des courbes de perte de masse (Figure III-14a), deux comportements distincts sont observés :

- Les matériaux P-T150 et P-T200 ont des profils de perte de masse similaires. Les pertes de masse s'amorcent vers  $75^{\circ}\text{C}$  (début de la perte d'eau physisorbée) et se poursuivent jusqu'à  $800^{\circ}\text{C}$  avec plusieurs points d'inflexion. Ils traduisent la complexité de la perte de masse liée simultanément aux départs d'eau et de résidus organiques (carbonés et azotés) confirmés par la présence de fragments de masse  $m/z$  égales à 15 ; 17 et 28 sur les spectres de masse présentés aux Figure III-14-b, c. Les pertes de masse totales des

matériaux P-T150 et P-T200 sont respectivement de 6 %<sup>mass</sup> et 4,2 %<sup>mass</sup> à 800°C. Sans chercher à évaluer de façon quantitative la quantité d'eau résiduelle, il est cependant évident qu'elle est nettement inférieure à la quantité d'eau introduite dans les crus avant frittage (20%<sup>mass</sup>). La perte d'eau pendant le traitement hydrothermal est donc manifeste et d'autant plus importante que la température de traitement hydrothermal est élevée.

- Pour les matériaux frittés à plus haute température, la perte de masse totale à 800 °C décroît avec la température de frittage, avec des valeurs de 6,2%<sup>mass</sup>, 3,7%<sup>mass</sup> et 2,1%<sup>mass</sup> pour les céramiques P-T300, P-T350 et P-T420. Les spectres de masse associés révèlent, sur le signal lié au courant ionique de l'eau, un épaulement à gauche attestant de la perte d'eau physisorbée et un pic principal à plus haute température caractéristique du départ d'eau chimisorbée. Les thermogrammes indiquent une diminution significative de la quantité d'eau physisorbée, cohérente avec l'appauvrissement des matériaux en groupements silanols (non détectés sur les spectres IR, Figure III-13). En effet, nous avons montré dans le chapitre 2, en nous appuyant sur le modèle de Zhuravlev, que les groupements Si-OH servent de point d'accroche à l'eau physisorbée.<sup>30</sup> La proportion des résidus organiques diminue avec la température de frittage, devenant quasi-nulle pour le matériau P-T420 (Figure III-14d-f), confirmant ainsi la capacité de l'eau supercritique à dissoudre les molécules organiques.<sup>31</sup> Cette perte de matière organique devient significative au-delà de 600°C, ce qui permet de déduire que les pertes de masse observées en deçà de 600°C sont liées à des départs d'eau. Il est alors possible de conclure que la quantité d'eau présente dans les échantillons frittés diminue fortement lorsque la température de frittage augmente. Elle est estimée (à 600°C) à 5,5%, 3% et 1,5% pour P-T300, P-T350 et P-T420, respectivement. De la même façon, il est possible de conclure que le frittage hydrothermal favorise le départ d'eau initialement présente dans les crus, d'autant plus que la température de frittage est élevée.

Si l'on s'intéresse à la perte de masse jusqu'à 600°C des échantillons P-T200 (départ d'eau et de matière organique) et P-T300 (départ d'eau), alors on remarque que l'échantillon P-T300 contient beaucoup plus d'eau. Ce point sera commenté lors de la discussion sur l'évolution de la microstructure.

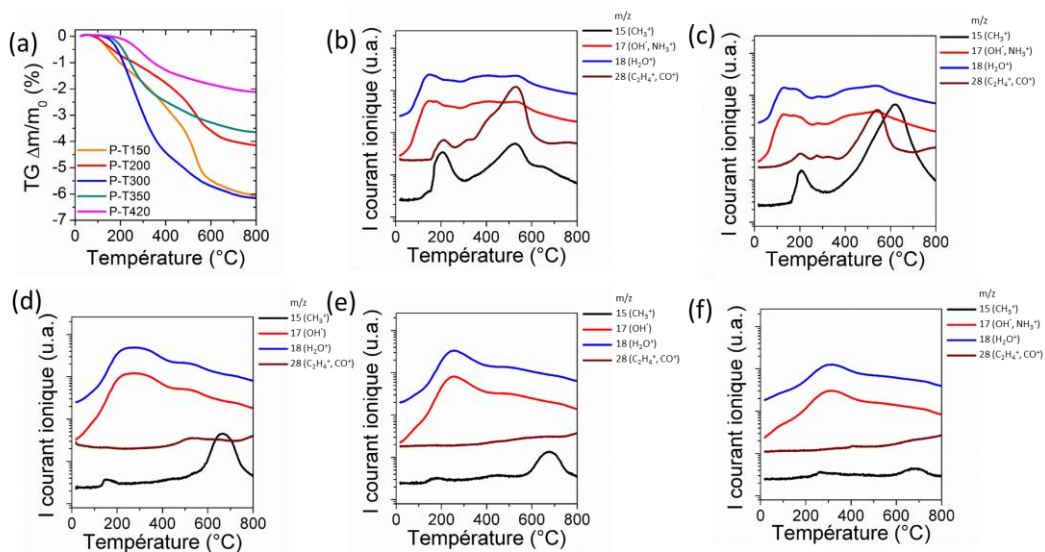


Figure III-14 (a) Mesures de perte de masse des différentes céramiques de silice. Spectroscopie de masse des matériaux (b) P-T 150, (c) P-T200, (d) P-T300, (e) P-T350 et (f) P-T420.



Les matériaux frittés ont été caractérisés par MEB-HR sur des faciès de rupture afin d'étudier l'évolution de la microstructure en fonction de la température de frittage (Figure III-15). Les observations sont à corrélérer avec les caractérisations des céramiques par pycnométrie hélium et porosimétrie par intrusion de mercure et BET (Figure III-16).

Quelle que soit la température de frittage, la masse volumique réelle mesurée par pycnométrie hélium évolue peu. Celle-ci varie entre 2,06 et 2,11 g.cm<sup>-3</sup> (Figure III-16a). Cette variation n'est pas significative compte tenu de la résolution de l'ordre de 10<sup>-1</sup> g.cm<sup>-3</sup>. Notons cependant que des différences du même ordre de grandeur avaient déjà été observées par C.J. Brinker *et al.* lors de la calcination de gels de silice pour fabriquer des verres.<sup>32</sup> Ceux-ci l'attribuent à la désorption plus ou moins importante d'eau physisorbée et autres solvants à la surface des matériaux. La masse volumique apparente est, elle, déterminée par porosimétrie par intrusion de mercure. Elle est de l'ordre de 1,40-1,55 g.cm<sup>-3</sup> et ne suit pas d'évolution monotone. La densité relative (Figure III-16b) varie alors entre 66 et 73%. Concernant ces échantillons, il est difficile, sur la base de ces mesures de tirer une conclusion concernant l'évolution de la porosité sur un plan quantitatif. Nous nous sommes donc limités à ce stade, à partir des mesures de porosimétrie, à commenter la distribution en taille des pores.

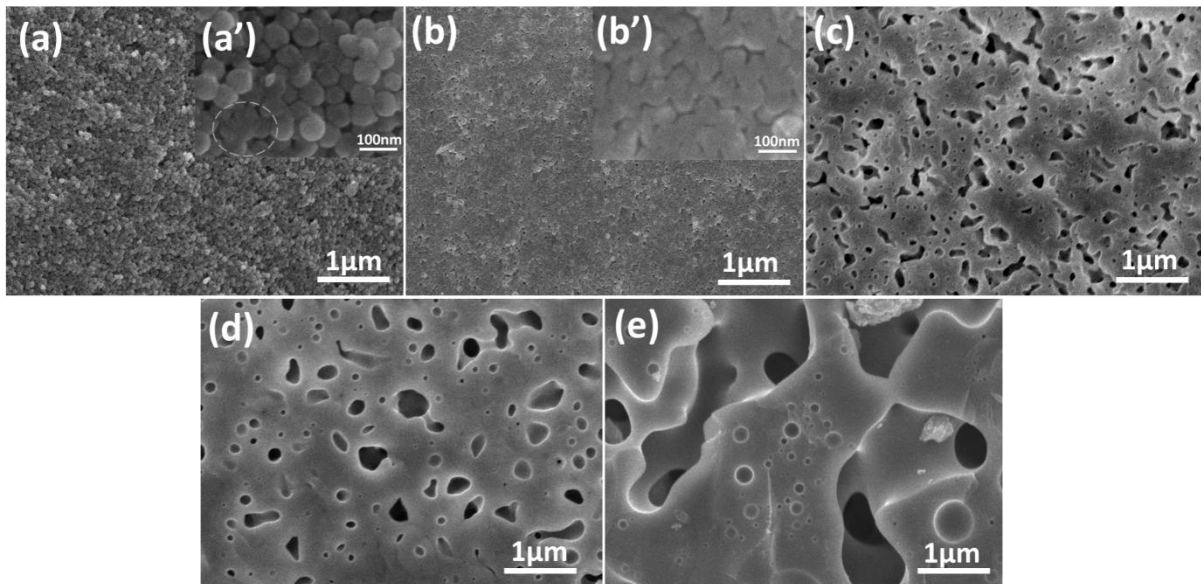


Figure III-15 - Micrographies obtenues par MEB-HR de faciès de rupture des échantillons (a-a') P-T150, (b-b') P-T200, (c) P-T300, (d) P-T350 et (e) P-T420. Sur la fig. a', le cercle en traits discontinus entoure une zone où des cous de frittage sont visibles.

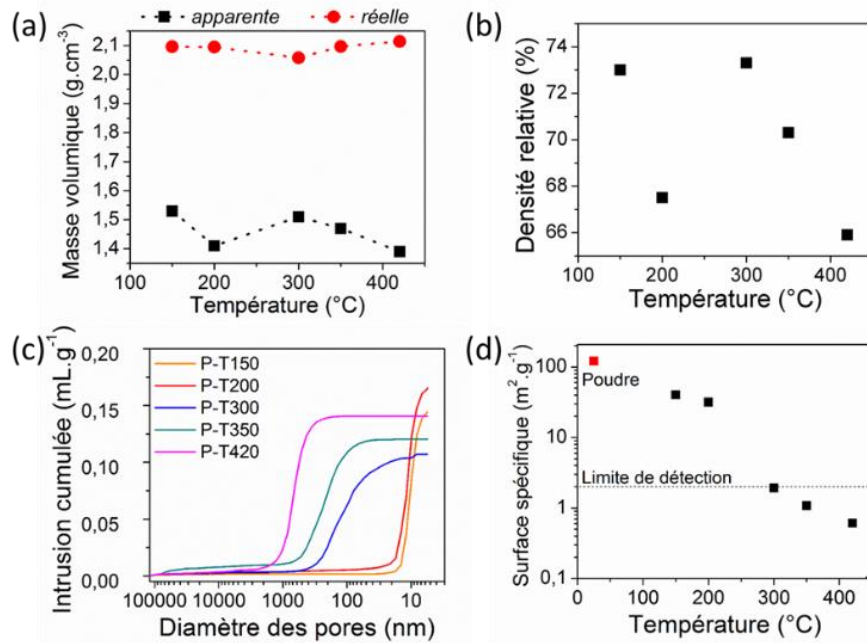


Figure III-16 Influence de la température de frittage sur la (a) masse volumique apparente et réelle, (b) densité relative, (c) courbes cumulées des diamètres de pores, (d) surface spécifique des matériaux frittés.

Dans le cas du matériau P-T150 (Figure III-15a-a'), on observe un assemblage constitué de particules sphériques compactées dans lequel quelques cous de frittage, peu nombreux, se forment, et où les contacts entre les particules sont aplatis. De plus les interstices de cet arrangement compact à courte distance des nanoparticules constituent des mésopores (Figure III-15a'). Il est intéressant de remarquer que l'ajout d'eau n'a pas induit les turbulences suggérées dans le cadre du chapitre 2, la préparation des crus hydratés s'avérant donc efficace en dépit d'une distribution en taille des nanoparticules plutôt large ; la densité relative atteint presque la valeur attendue dans le cas d'un assemblage compact de nanoparticules monodisperses (73% au lieu de 74%). Cette microstructure est cohérente avec la distribution en taille des pores présentée à la Figure III-16c. Dans ce matériau, la porosité se décrit par des petits mésopores sans que la présence de macropores ne soit significative. Ainsi, à cette température, la solubilité de la silice dans l'eau est trop faible pour activer la densification par dissolution-précipitation.

La microstructure du matériau P-T200 a évolué (Figure III-15b). Les particules sont liées entre elles par des cous de frittage (Figure III-15b') ; on distingue encore leurs contours alors que leur forme s'éloigne sensiblement de la sphéricité. Cet assemblage plus cohésif ménage des mésopores dont la présence est confirmée à la Figure III-16c. En effet, outre l'absence de macropores, on remarque, comme précédemment, la présence de petits mésopores de tailles sensiblement plus élevées que celles de l'échantillon P-T150. Ainsi, la température de frittage de 200°C permet d'accéder à une solubilité de la silice dans l'eau suffisante pour amorcer la dissolution sous contrainte. Cependant, parce que le transport de matière est initié à la fois par le gradient de contraintes intraparticulaire et par la sursaturation, il se fait sur une courte distance en raison d'une sursaturation assez faible. En conséquence la précipitation a lieu majoritairement à proximité de la zone de dissolution. La conséquence est une microstructure mésoporeuse, très homogène mais avec des mésopores de formes complexes. L'évolution des contours des nanoparticules et de la forme des mésopores induit une légère diminution de la densité apparente en dépit d'une densification plus avancée qu'à 150°C.

Entre les matériaux P-T200 et P-T300, un changement de régime poreux est observé, passant respectivement d'un réseau mésoporeux à un réseau essentiellement macroporeux (Figure III-16c). En effet, après frittage à 300°C, le matériau contient principalement des macropores mais quelques mésopores subsistent (Figure III-15). Lorsque la température de frittage augmente au-delà de 300°C, les mésopores disparaissent, le réseau devient exclusivement macroporeux avec des tailles de pores qui augmentent avec la température. Dans le cas de l'échantillon fritté à 420°C, la microstructure comporte de larges cavités micrométriques. Il est cependant intéressant de constater qu'à partir de 300°C ces macropores sont distribués dans une matrice dense de silice qui ne laisse apparaître aucune trace des morphologies nanoparticulaires et avec un taux de mésopores très faible (300°C) voire nul (350°C et 420°C). Cela implique que le phénomène de dissolution-précipitation a bien été activé dans les conditions mises en œuvre, la solubilité étant alors suffisante pour induire de fortes sursaturations. Les mésopores se ferment par précipitation, expulsant l'eau lorsque la densification se propage. Si la densification est très rapide, alors l'eau est expulsée plus rapidement de la zone densifiée. Il en résulte que la microstructure doit accommoder ce départ d'eau d'autant plus massif et rapide que la température augmente *via* la formation de macropores dont la taille augmente avec la température. Lorsque la température augmente, les transports de matière dits « diffusifs », parce qu'ils sont thermiquement activés, sont favorisés et engendrent une précipitation sur de plus longues distances (pouvant aller jusqu'à une dizaine de  $\mu\text{m}$ ), induisant de fait des hétérogénéités microstructurales.<sup>33</sup> Notons, de plus, que le volume molaire de l'eau augmente significativement avec la température<sup>34</sup> (Figure III-17), ce qui contribue aussi à augmenter la taille des macropores. Précisons enfin que l'évolution microstructurale entre 300 et 420°C est monotone et cohérente avec notre hypothèse selon laquelle la solubilité augmente avec la température au-delà de la température critique pour les fortes pressions (pas de diminution de la solubilité dans le domaine supercritique).

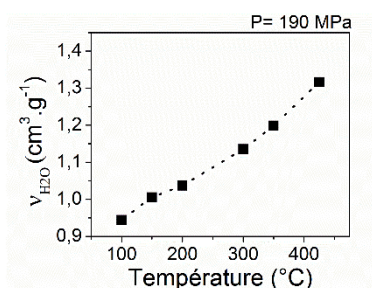


Figure III-17 Evolution du volume molaire de l'eau ( $v_{\text{H}_2\text{O}}$ ) entre 100 et 425°C pour une pression de 190 MPa. Ce graphique a été tracé en complétant les données de Tanishita et al.<sup>34</sup> par un point à 350°C par extrapolation à 190 MPa (à partir l'équation d'une courbe de tendance polynomiale d'ordre 5) de l'évolution du volume molaire de l'eau entre 39 et 163 MPa.

L'évolution de la densification a été appréhendée par des mesures de surface spécifique. La Figure III-16d confirme :

- des surfaces spécifiques assez élevées dans le cas les matériaux P-T150 ( $40 \pm 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et P-T200 ( $32 \pm 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Ces valeurs sont cohérentes avec l'analyse microstructurale dans la mesure où elles mettent en évidence des interfaces solide-gaz n'ayant pas été remplacées par des interfaces des interfaces solide-solide lors du frittage hydrothermal. L'évolution de la surface spécifique traduit donc l'initiation de la formation des cous dans les matériaux, d'autant plus prononcée que la température augmente.

- à partir de 300 °C, les surfaces spécifiques sont en deçà du seuil de détection ce qui est cohérent avec la densification de la matrice de silice.

Nous avons observé par analyse thermogravimétrique que le matériau P-T300 contient plus d'eau que le matériau P-T200. Notre hypothèse est que la teneur en eau résiduelle est liée aux cinétiques respectives de densification et d'évacuation d'eau. Lorsque la température de frittage est de 200°C, la cinétique de densification est faible, ce qui est favorable à une évacuation lente de l'eau du système ; tandis que pour une température de 300°C, la cinétique de densification devient élevée mais le transport de matière encore trop lent, ceci augmente le risque d'emprisonner une certaine quantité d'eau dans les pores qui se forment lors du frittage hydrothermal. Dès 350°C, la densification progresse de plus en plus rapidement, à l'instar de l'expulsion d'eau hors des zones densifiées. Cependant, l'augmentation de la température favorise le transport de matière diffusif et donc la mobilité de l'eau au cœur de la microstructure qui s'accommode de ce départ d'eau massif *via* la formation de macropores de plus en plus gros.

Il est intéressant de comparer la microstructure obtenue sur les nanoparticules Stöber avec 20%<sup>mass</sup> H<sub>2</sub>O avec celle obtenue à partir de la silice L-arginine avec 35-42%<sup>mass</sup> H<sub>2</sub>O dans les mêmes conditions de température (300°C) et de pression (190 MPa), à durée et rampe de montée en température équivalentes. Dans le cas de la silice Stöber, le matériau contient essentiellement des macropores de taille inférieure à 500 nm et quelques mésopores ; la densité relative est de 73%. Dans le cas de la silice L-arginine, le matériau ne contient que de très gros macropores de quelques centaines de nm, la densité relative maximale est de 73,6%. Ainsi, l'ajout d'eau dans le système favorise la fermeture des mésopores mais entraîne une macroporosité un peu plus importante. A noter que la mise en forme du cru semble ne pas avoir, dans ce cas-là, d'influence majeure, le désordre macroporeux étant lié à la présence de l'eau.

Nous avons cherché à comprendre l'influence de la température sur le frittage hydrothermal de la silice sans ajout d'eau.

Les matériaux crus sont alors préparés suivant le protocole III-4, le frittage se déroule aux températures sélectionnées, sous une pression de 190 MPa et une durée de 90 min, cela en suivant le profil de température et de pression présenté à la Figure III-11.

Nous observons une diminution de la densité relative entre 200 et 300 °C, un maximum de densité relative à 300°C (76%), puis une diminution de celle-ci à plus haute température (Figure III-18a). Ceci permet entre autres de confirmer que la diminution de densité relative observée lors du frittage hydrothermal de nanoparticules mélangées avec de l'eau n'est pas un artefact (Figure III-16-b). La seule différence entre ces deux séries de mesure est la quantité d'eau dans le milieu. Les tendances sont similaires (évolution d'un milieu mésoporeux à basse température vers un milieu macroporeux à haute température) ce qui montre le rôle clé joué par la température. Lorsque l'eau n'est pas ajoutée dans le milieu, à 300°C et 350°C, on observe toutefois encore des mésopores résiduels ce qui montre que la fermeture de ces mésopores par précipitation à courte distance n'est pas optimale. Lorsque de l'eau est ajoutée, les mécanismes de dissolution précipitation ont été suffisamment activés pour que ces mésopores se ferment lors de la précipitation. Cela indique de surcroît qu'une quantité minimale d'eau est nécessaire, à température et pression fixées pour assurer une densification efficace.

Pour les matériaux frittés sans ajout d'eau, la distribution en taille des pores présentée à la Figure III-18b permet de mettre en évidence une augmentation de la taille des mésopores entre

150°C et 200°C, une transition mésopores-macropores entre 200°C et 300°C et une augmentation progressive du volume poreux total et de la taille des macropores avec la température entre 300 et 420°C. A très haute température, le matériau est quasi-totalement constitué de macropores (Figure III-18b, Tableau III-2).

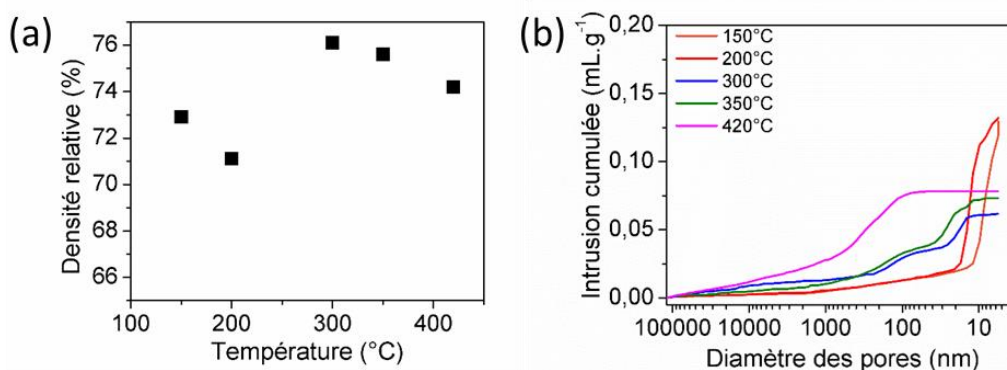


Figure III-18 Influence de la température de frittage sur la (a) densité relative, (b) distribution en taille des pores des pastilles de silice frittées, à  $P=190$  MPa et  $t=90$  min, sans eau ajoutée.

Tableau III-2 Proportion de macropores et de mésopores dans les matériaux obtenus par frittage hydrothermal de silice sans eau ajoutée à différentes températures, à  $P=190$  MPa et à  $t=90$  min.

Température (°C)	% <sup>vol</sup> macropores	% <sup>vol</sup> mésopores
150	13	87
200	12	88
300	55	45
350	51	49
420	99,7	0,3

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus dans le chapitre 2 sur la silice L-arginine brute de synthèse (sans déshydratation). Dans ce cas, la quantité d'eau est plus faible (5%<sup>mass</sup>) et il n'y a pas eu de mise en forme du cru. On remarque que l'évolution des diamètres de pores présente des allures comparables (Figure II.28 et Figure III-18b), une distribution macropores-mésopores proche (pour rappel, 45 % macropores et 55 % mésopores dans la silice L-arginine) et une densité relative proche (rappel : 67,1% pour la silice L-arginine). Ainsi la teneur en eau sensiblement plus importante dans le cas de la silice Stöber a permis de promouvoir la densification au cœur du matériau en conservant une précipitation majoritairement à courte distance. Notons que la mise en forme du matériau cru peut aussi avoir une influence. Néanmoins, compte tenu de la tendance naturelle à l'autoorganisation des particules brutes de synthèse, nous pensons que ce paramètre a une influence mineure dans ce cas spécifique.

Ces études montrent que la température a une influence importante sur le frittage hydrothermal des matériaux. Pour la silice Stöber, avec 20%<sup>mass</sup> H<sub>2</sub>O, nous avons observé que sous une pression de 190MPa, des cous de frittage se forment entre les particules voisines à partir de 200°C et qu'une densité relative maximale de l'ordre de 73% est obtenue à 300°C. Le contrôle microstructural se dégrade de manière significative à partir de 350°C. En effet, à ces températures, les mécanismes de densification et le transport de matière trop rapides génèrent

de forts départs d'eau au cœur de la microstructure accommodés par la formation de macropores. Les résidus organiques, eux, sont progressivement éliminés des matériaux avec la température.

Il est remarquable de constater que cette transition d'un régime mésoporeux vers un régime macroporeux est observée de la même façon entre 200°C et 300°C lorsque les échantillons sont frittés sans ajout d'eau.

Il apparait donc clairement qu'un compromis doit être trouvé entre cinétique de densification et cinétique de départ d'eau.

### III.3.3 Influence de la rampe de montée en température

L'influence de la rampe de montée en température sur l'évolution de la densification par frittage hydrothermal est étudiée, la rampe la plus rapide étant la limite de notre système, faute de puissance électrique supportée par le collier chauffant.

Les matériaux crus contenant 20 %<sup>mass</sup> H<sub>2</sub>O sont préparés suivant le protocole III-5 puis frittés selon le protocole III.6 avec T<sub>max</sub> = 300°C, P<sub>max</sub> = 190 MPa, t = 90 min pour R = 1,5°C/min ou 10°C/min (Figure III-19).

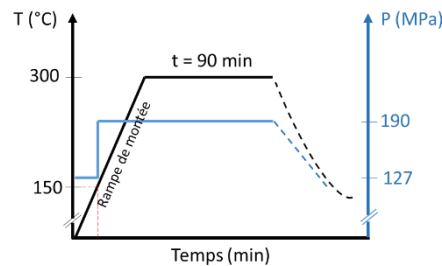


Figure III-19 Profil de température et de pression appliqué lors de l'étude de l'influence de la rampe de montée sur le frittage hydrothermal.

Les échantillons frittés avec une rampe de montée en température de 1,5°C/min et 10°C/min sont respectivement nommés P-RM1.5 et P-RM10.

Les matériaux P-RM1.5 et P-RM10 conservent un caractère amorphe (Figure III-20a). Les spectres infrarouge révèlent une diminution de la quantité de groupements silanols après frittage. En revanche, le changement de rampe n'induit aucune modification significative.

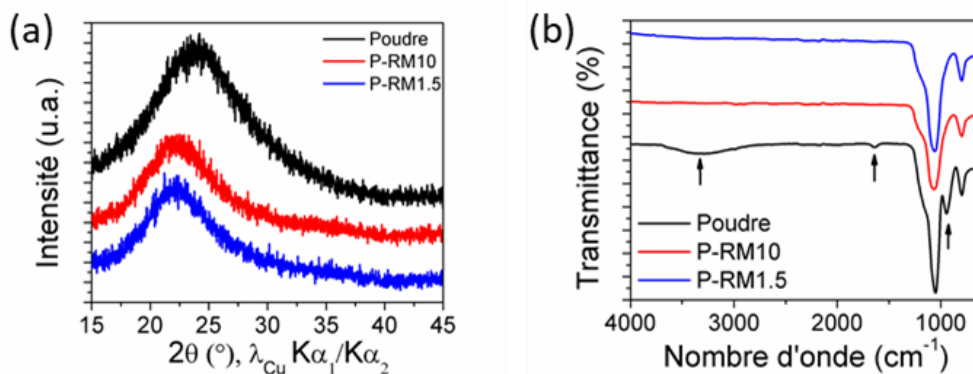


Figure III-20 a) Diffractogrammes et b) spectres infrarouge de la poudre de départ et des matériaux P-RM1.5 et P-RM10.

Les micrographies MEB-HR révèlent des microstructures très proches entre les deux échantillons (Figure III-21). Dans les deux cas, une matrice de silice dense est traversée par un réseau poreux ouvert relativement hétérogène en taille, plutôt caractérisé par de la macroporosité.

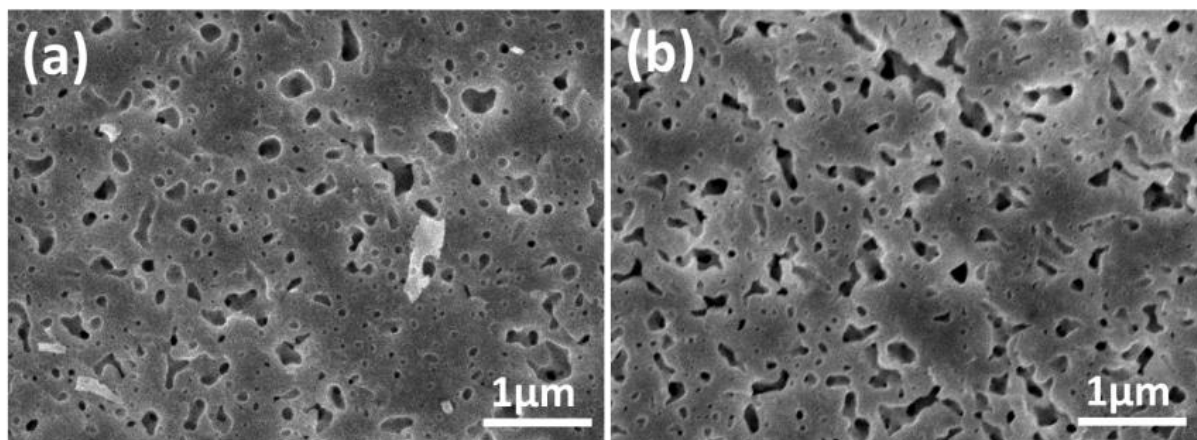


Figure III-21 Micrographies obtenues par MEB-HR sur des faciès de rupture des échantillons (a) P-RM1.5 et (b) P-RM10.

Les analyses par porosimétrie par intrusion de mercure (Figure III-22) révèlent un volume poreux équivalent mais quelques différences sur la distribution en taille : pour la rampe la plus faible, le matériau ne contient plus de mésopores, les tailles de macropores varient de 50 à 500 nm alors que pour la rampe la plus rapide, les mésopores sont minoritaires et les macropores sensiblement plus petits.

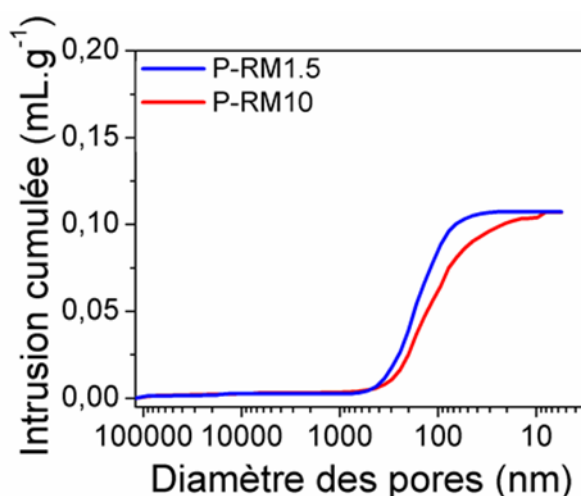


Figure III-22 Courbes cumulées des diamètres de pores en fonction de la rampe de montée en température.

L'ATG couplée à la spectroscopie de masse réalisée entre 20°C et 800°C met en évidence que la perte de masse totale (et notamment, jusqu'à 600°C, la perte en eau) diminue lorsque la montée en température est plus lente : 3,6 %<sup>mass</sup> et 6,2 %<sup>mass</sup> respectivement pour P-RM1.5 et P-RM10 (Figure III-23). Ainsi, l'utilisation d'une rampe de montée en température très rapide gêne le départ d'eau de matériau.

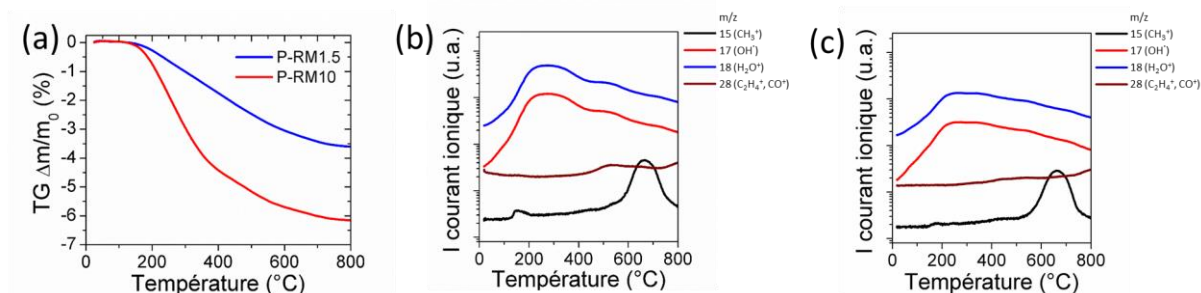


Figure III-23 (a) Mesures de perte de masse des matériaux frittés P-RM1.5 et P-RM10. Spectroscopie de masse des matériaux (b) P-RM10 et (c) P-RM1.5.

Les échantillons P-RM1.5 et P-RM10 ont des masses volumiques réelles équivalentes (2,10 et 2,06  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  respectivement, Tableau III-3), à l'instar de leurs masses volumiques apparentes (1,52 et 1,51  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). En conséquence, les deux matériaux présentent des densités relatives proches, de l'ordre de 72-73% (Tableau III-2). Enfin, les surfaces spécifiques des deux pastilles de silice (Tableau III-3) restent en deçà de la limite de détection de l'appareil témoignant de la densification du matériau.

Tableau III-3 Surface spécifique, masses volumiques réelles et apparentes et densités relatives des échantillons P-RM1.5 et P-RM10.

Rampe de montée en T	P-RM1.5	P-RM10
Surface spécifique ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	1,9±0,1	1,9±0,1
$\rho_{\text{réelle}}$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	2,10	2,06
$\rho_{\text{app.}}$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	1,52	1,51
$d_{\text{rel.}}$ (%)	72,3	73,3

Ainsi, la rampe de montée en température n'a pas d'impact majeur sur la densification et la microstructure des matériaux. Toutefois, les rampes les plus faibles pourraient être privilégiées car elles facilitent le départ d'eau. Cependant, afin de mener à bien le plan d'expérience de cette thèse dans le temps imparti, la rampe la plus rapide a été conservée.

### III.3.4 Influence de la pression

Les matériaux crus contenant 20 %<sup>mass</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  sont préparés suivant le protocole III-5 puis frittés selon le protocole III-6 avec  $T_{\text{max}} = 300^\circ\text{C}$ ,  $t = 90$  min,  $R = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  (Figure III-24) et  $P_{\text{max}} = 100, 200, 300$  et  $350$  MPa (pression maximale du dispositif de frittage). La température de  $300^\circ\text{C}$  a été choisie car elle permet, sous 190 MPa, d'atteindre une densification optimale.

Dans le cas de l'échantillon fritté sous 100 MPa, le protocole est sensiblement modifié dans la mesure où la pression de 100 MPa est appliquée dès le début et maintenue constante jusqu'à la fin du palier de température.



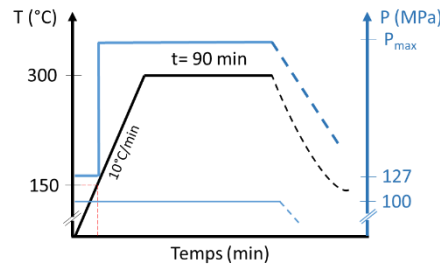


Figure III-24 Profil de température et de pression appliqué lors de l'étude de la pression sur le frittage hydrothermal si  $P_{max} \geq 200$  MPa et  $P_{max} = 100$  MPa.

Les noms donnés aux différents matériaux frittés sont présentés dans le Tableau III-4.

Tableau III-4 Noms des différents échantillons obtenus par frittage hydrothermal à une température de 300 °C, une durée de 90 min et sous différentes pressions.

Pression (MPa)	Noms d'échantillons
100	P-P100
190	P-P190
300	P-P300
350	P-P350

Quelle que soit la pression appliquée, les échantillons sont amorphes et présentent des spectres infrarouge équivalents (Figure III-25 a et b).

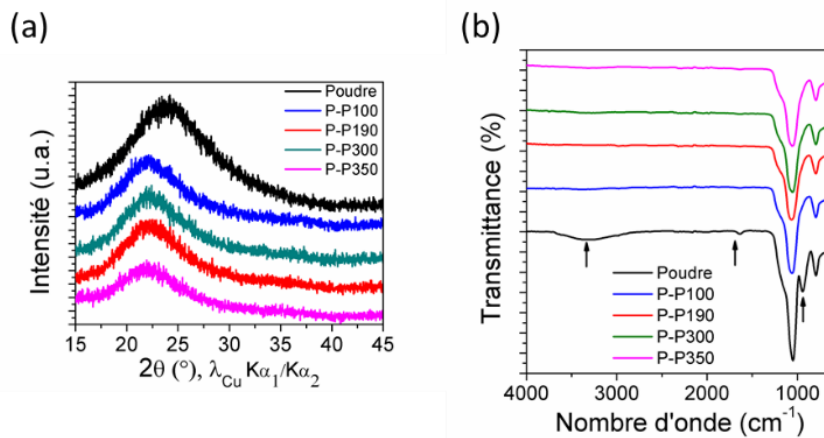


Figure III-25 a) Diffractogrammes et b) spectres infrarouge de la poudre de départ et des pastilles obtenues par frittage hydrothermal sous différentes pressions.

La caractérisation des microstructures par MEB-HR (Figure III-26) a été corrélée à celle de la porosité par porosimétrie par intrusion de mercure, des masses volumiques réelles et apparentes et de la surface spécifique (Figure III-27).

On remarque tout d'abord que les masses volumiques réelles des matériaux sont équivalentes pour tous les échantillons alors que les masses volumiques apparentes, à l'instar des densités relatives, augmentent rapidement avec la pression (Figure III-27 a et b).

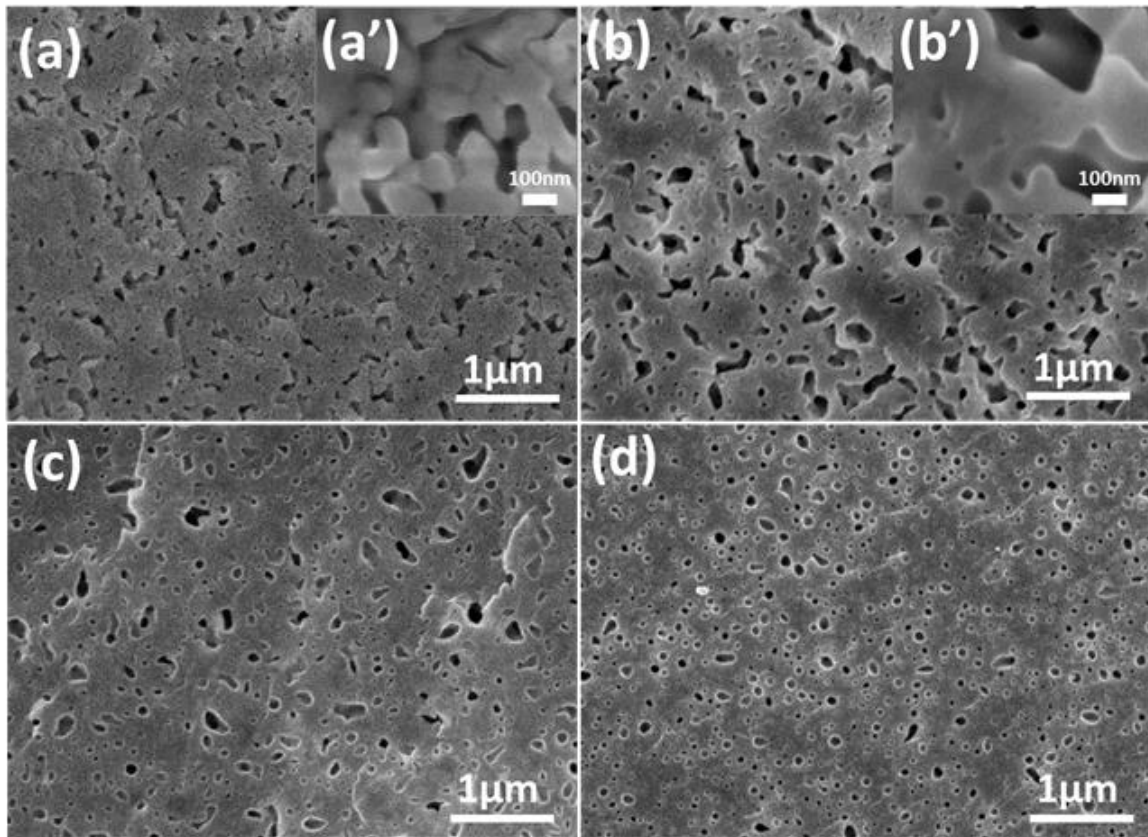


Figure III-26 Micrographies obtenues par MEB-HR de faciès de rupture des matériaux (a-a') P-P100, (b-b') P-P190, (c) P-P300 et (d) P-P350.

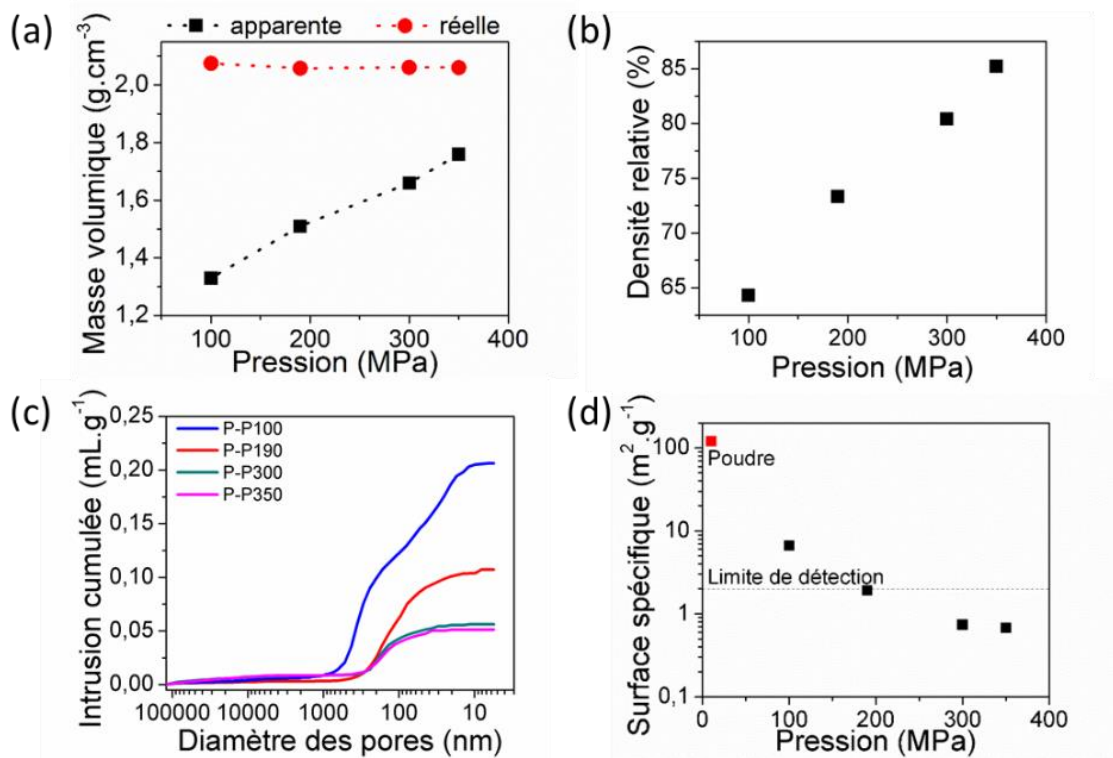


Figure III-27 Influence de la pression sur la (a) masse volumique apparente et réelle, (b) densité relative, (c) distribution en taille des pores, (d) surface spécifique des pastilles de silice frittées

Le matériau P-P100 a une microstructure relativement poreuse (Figure III-26-a). A plus fort grossissement (Figure III-26-a'), nous observons que les particules, déformées, sont liées entre elles par des cous de frittage. Ce réseau des nanoparticules liées les unes aux autres induit des pores de petite taille (mésopores) et de grande taille (macropores). Cette morphologie est cohérente avec une précipitation dans le proche voisinage de la zone de dissolution.

On observe que plus la pression augmente, plus la densification progresse, la densité relative atteignant 85% dans le cas de l'échantillon P-P350, lorsque la pression est la plus élevée. L'augmentation de pression induit d'une part une augmentation de la solubilité de la silice et d'autre part une évolution des gradients de contrainte intraparticulaires.<sup>15, 35, 36</sup> En conséquence, les mécanismes de dissolution-précipitation sont activés et la densification promue. Les interactions particules-particules se trouvent également renforcées, favorisant la formation des ponts siloxane. De plus, l'augmentation de la pression induit une diminution du volume molaire de l'eau<sup>34</sup> et de l'épaisseur du film aqueux interparticulaire, ce qui entraîne une diminution de la taille des pores (Figure III-27c) ainsi qu'une évolution de leur morphologie vers des formes de plus en plus isotropes (Figure III-26).

La forte diminution de la surface spécifique (Figure III-27d) à pression croissante, en deçà des seuils de détection et ce dès 190 MPa, est cohérente avec l'évolution de la densité relative.

La pression est donc un levier prépondérant pour améliorer la densification par frittage hydrothermal. Si l'évolution de la température n'est pas monotone en raison des différents phénomènes en compétition que celle-ci peut exalter ou freiner (mécanismes de densification, départ d'eau), l'augmentation de la pression favorise la densification et gêne la formation de macropores. Les différents dispositifs de frittage hydrothermal utilisés jusqu'à aujourd'hui pour fritter de la silice (universités japonaises) peuvent atteindre au maximum une pression de 220 MPa. Les densités relatives obtenues ne dépassent pas 74% (voir chapitre 2). L'utilisation d'un dispositif de frittage présentant de plus hautes performances (Figure III-8) ainsi que l'optimisation de la préparation des matériaux crus (Protocole III-5) permettent d'atteindre une densité relative de 85%. Celle-ci est donc nettement plus élevée par rapport à ce qui se trouve actuellement dans la littérature.

A ce stade de l'étude, le couple 300°C-350 MPa semble être le meilleur compromis pour atteindre un maximum de densification.

### III.3.5 Influence du temps

Les temps de palier choisis pour étudier l'influence de ce paramètre sur le frittage sont: 90, 180, 360 et 600 min. Des temps plus courts n'ont pas été choisis car des études préliminaires avaient montré que, dans le cas de la silice, la densification était alors moins avancée (tous les autres paramètres restant par ailleurs constants).

Les matériaux crus contenant 20 %<sup>mass</sup> H<sub>2</sub>O sont préparés suivant le protocole III-5 puis frittés selon le protocole III-6 avec T<sub>max</sub>= 300°C, P<sub>max</sub> = 350 MPa, R = 10°C/min et t= 90, 180, 360 et 600 min (Figure III-28).

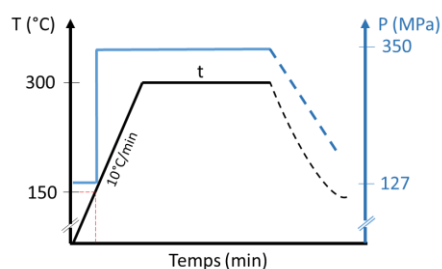


Figure III-28 Profil de température et de pression appliqués lors de l'étude de l'influence du temps sur le frittage hydrothermal.

Les différents matériaux frittés obtenus sont présentés dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 Noms des différents échantillons obtenus par frittage hydrothermal à une température de 300 °C, une pression de 350 MPa et avec différentes durées.

Temps (min)	Noms d'échantillons
90	P-t90
180	P-t180
360	P-t360
600	P-t600

Les matériaux P-t90, P-t180, P-t360 et P-t600 conservent un caractère amorphe et présentent des spectres infrarouge équivalents (Figure III-29a et b).

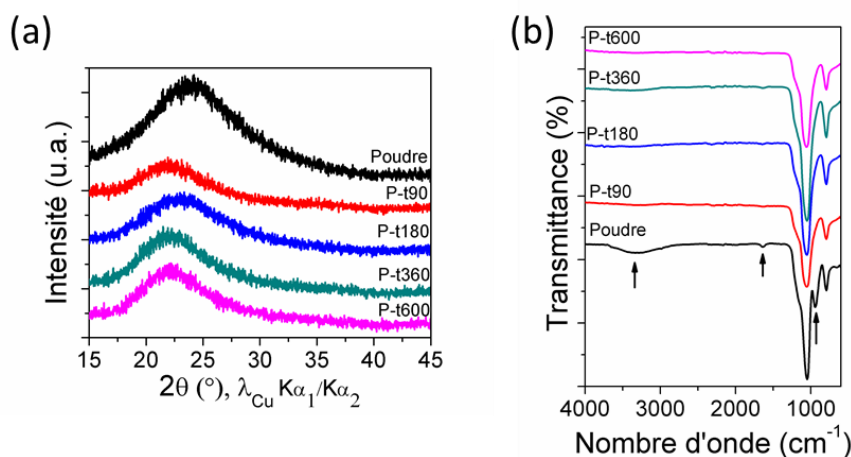


Figure III-29 a) Diffractogrammes et b) spectres infrarouge de la poudre et des matériaux frittés P-t90, P-t180, P-t360 et P-t600.

La microstructure des échantillons est caractérisée par MEB-HR (Figure III-30) et complétée par une analyse de la porosité par porosimétrie par intrusion de mercure, des mesures de surface spécifique et de masses volumiques réelles et apparentes (Figure III-31).

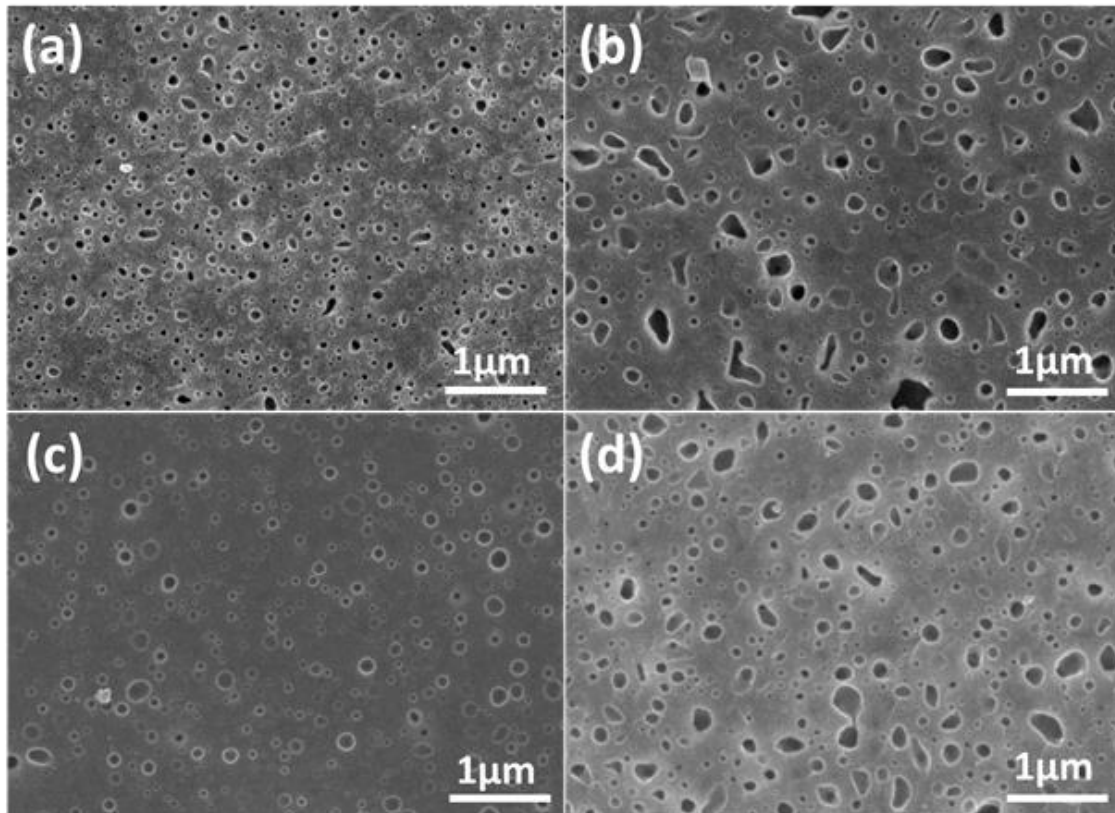


Figure III-30 Micrographies obtenues par MEB-HR de faciès de rupture des échantillons (a) P-t90, (b) P-t180, (c) P-t360 et (d) P-t600.

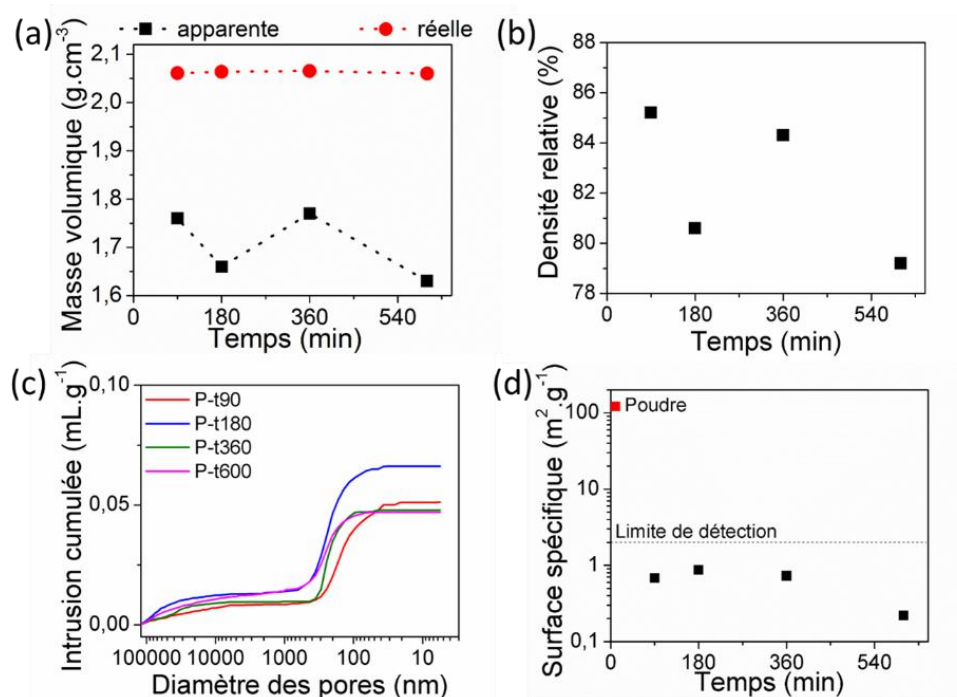


Figure III-31 Influence du temps sur la (a) masse volumique apparente et réelle, (b) densité relative, (c) distribution en taille des pores, (d) surface spécifique des pastilles de silice frittés.

Quelle que soit la durée de frittage, les échantillons sont constitués d'une matrice densifiée de silice qui coexiste avec la présence de nombreux macropores. Il est difficile de commenter l'évolution de la densité relative mais les courbes cumulées de diamètres de pores montrent

une forte évolution pour un temps de frittage de 180 min. Dans ce cas, le volume poreux est beaucoup plus important, il est caractérisé par des macropores de plus grande taille. A 360 min, le volume poreux diminue, la taille des macropores diminue sensiblement. A 600 min, même si l'évolution est moins marquée que précédemment, le volume poreux reste constant mais la distribution en taille évolue, avec des macropores un peu plus grands. Ainsi, les évolutions observées ne sont pas monotones. Quelle que soit la durée de frittage, la surface spécifique est en deçà des seuils de détection, ce qui est cohérent avec l'état densifié de la matrice. Ces résultats semblent indiquer que la durée de 90 min est la plus efficace vis-à-vis de la densification.

L'influence du temps a aussi été étudiée lors du frittage de la silice Stöber sans eau ajoutée. Les matériaux crus sont alors préparés suivant le protocole III-4, puis frittés selon le protocole III-6 avec  $T_{\max} = 300^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\max} = 350 \text{ MPa}$ ,  $R = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et  $t = 90, 180$  et  $360$  min, cela en suivant le profil de température et de pression présenté à la Figure III-28.

La densité relative des matériaux frittés augmente avec le temps (Figure III-32a), jusqu'à atteindre 87,5% lorsque  $t = 360$  min. En utilisant l'eau naturellement présente dans les particules, les effets mécano-chimiques qui contribuent au frittage permettent une dissolution suivie d'une précipitation localisée au voisinage de la zone de dissolution, ce qui limite l'accroissement de la proportion des macropores (Figure III-32b). Les effets chimiques sont probablement favorisés avec le temps, permettant une diminution progressive du volume poreux total avec une élimination des macropores et d'une petite fraction de mésopores entre 180 et 360 min.

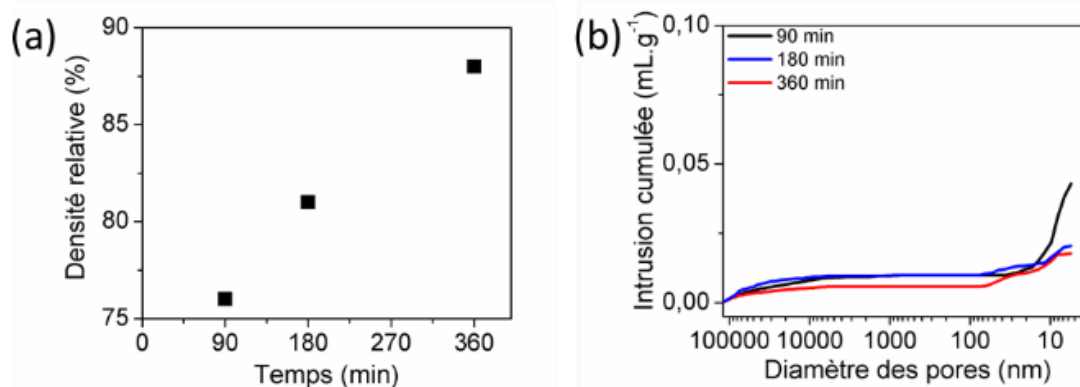


Figure III-32 Influence du temps de frittage sur la (a) densité relative, (b) distribution en taille des pores des pastilles de silice frittées à  $T=300^{\circ}\text{C}$  et  $P=350 \text{ MPa}$ .

Notons que cette tendance est différente de celle observée lorsque de l'eau est ajoutée dans le système (Figure III-31b) ce qui semble corroborer l'hypothèse selon laquelle les évolutions observées sont liées à une action de l'excès d'eau au cours du temps.

La micrographie à la Figure III-33 est celle du matériau obtenu par frittage hydrothermal pendant 360 min. Sa microstructure est homogène et la présence d'un réseau mésoporeux et d'une faible fraction de macropores est cohérente avec les analyses par porosimétrie par intrusion de mercure (Figure III-32b).

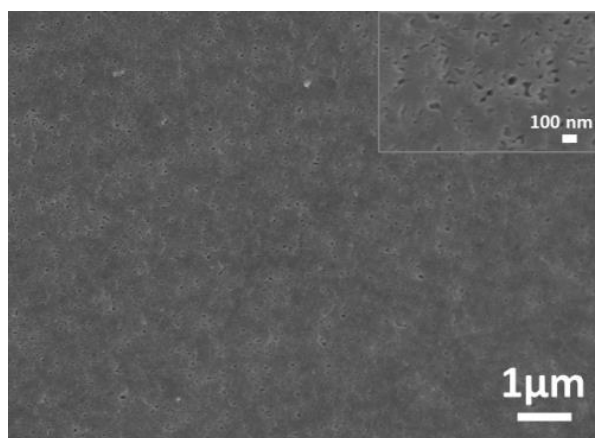


Figure III-33 Micrographie MEB d'un échantillon de silice frittée à  $T=300^{\circ}\text{C}$ ,  $P=350\text{ MPa}$  et  $t=90\text{ min}$ .

Les mécanismes de grossissement/retrait des pores observés en fonction du temps et en présence d'eau ajoutée demeurent complexes à expliquer en raison du fait que l'eau poursuit ses interactions avec la matière au cours du temps. L'étude de ce paramètre nécessiterait un plan d'expérience plus complet. Néanmoins il est intéressant de constater qu'en optimisant la température, la pression et la durée de palier, l'hydratation naturelle des pastilles permet d'aboutir à une forte densification, la formation de macropores étant quasiment évitée car les dépôts d'eau sont moindres.

### III.3.6 Influence du co-solvant (éthanol)

Nous nous sommes inspirés des travaux menés dans le groupe « Fluides Supercritiques » et avons cherché à moduler la solubilité de la silice en utilisant un co-solvant. Le mélange eau-éthanol demeure également un système extrêmement complexe, tant à température ambiante<sup>37</sup> qu'à température et pression élevées.<sup>38</sup> L'éthanol est un solvant dont le point critique est  $T_c = 243^{\circ}\text{C}$ ,  $P_c = 6,39\text{ MPa}$ .<sup>39</sup> Suite au caractère polaire des deux solvants, leur interaction par des ponts hydrogène (Figure III-34) permet par exemple de modifier les propriétés thermodynamiques du solvant,<sup>38</sup> mais aussi d'autres caractéristiques telles que la compressibilité qui est plus importante pour l'éthanol ( $k=110.10^{-11}\text{ Pa}^{-1}$  à  $25^{\circ}\text{C}$ ) que pour l'eau ( $k=45.8.10^{-11}\text{ Pa}^{-1}$ ). L'utilisation du co-solvant éthanol doit permettre d'influencer les étapes de dissolution et de précipitation.

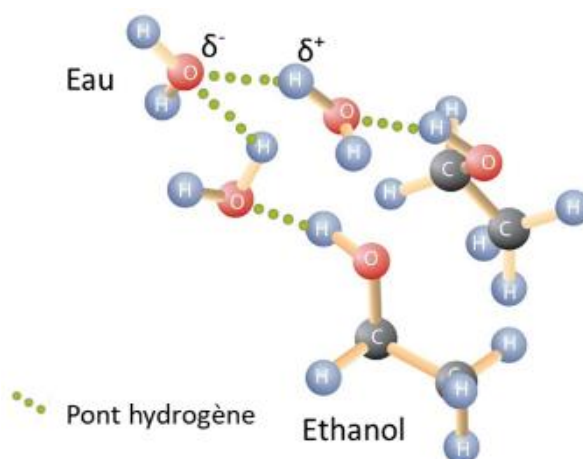


Figure III-34 Interactions entre des molécules d'eau et d'éthanol par des ponts hydrogène.<sup>40</sup>

Notons que, dans un mélange éthanol-eau, la température critique et la pression critique diminuent d'autant plus que le mélange est riche en éthanol (Figure III-32).<sup>38</sup>

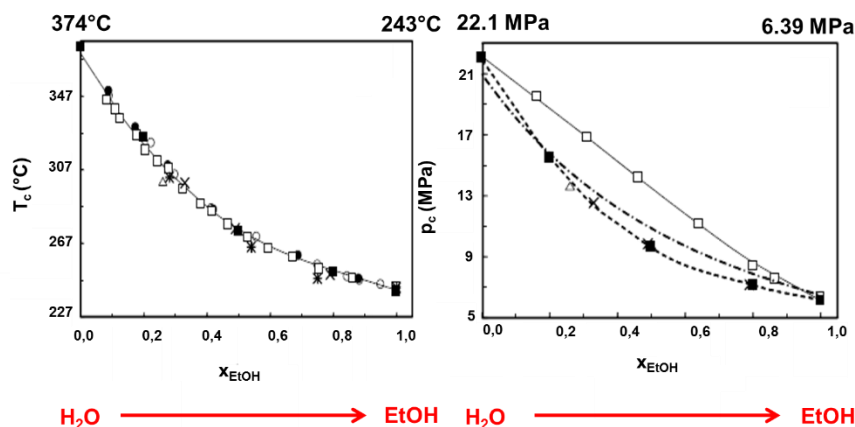


Figure III-35 Evolution du point critique du mélange éthanol-eau.<sup>38</sup>

Les matériaux crus destinés au frittage (Tableau III-6) ont été préparés suivant le protocole III - 5. Les solvants destinés à la fabrication des matériaux crus E25H75, E50H50 et E75H25 ont été préparés suivant le protocole III-7.

Tableau III-6 Fraction volumique de l'eau et de l'éthanol destinés à la préparation des différents matériaux crus composés de 125 $\mu$ L de solvant et 500mg de poudre de SiO<sub>2</sub>. Les fractions molaires, données à titre informatif, sont calculées à partir des masses volumiques et molaires des deux solvants à 20°C :  $\rho_{\text{EtOH}} = 0,789 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,998 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $M_{\text{EtOH}} = 46,068 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,015 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Matériaux crus	% vol EtOH	% vol H <sub>2</sub> O	% mol EtOH	% mol H <sub>2</sub> O
E0H100	0	100	0	100
E25H75	25	75	9	91
E50H50	50	50	24	76
E75H25	75	25	48	52
E100H0	100	0	100	0

### Protocole III-7

250 $\mu$ L d'un mélange eau (18,2 M $\Omega$ .cm produite par Millipore A10 Milli-Q) - éthanol sont préparés dans un tube eppendorf® de 1mL plongé dans un bain de glace afin d'éviter toute évaporation de solvant. Les deux liquides introduits dans les proportions désirées sont mélangés pendant ~20s. Une fois le mélange eau-éthanol préparé, 125 $\mu$ L de celui-ci sont prélevés à l'aide d'une micropipette de 1mL puis mélangés à 500 mg de SiO<sub>2</sub> obtenus par la procédé Stöber.

Les matériaux crus sont frittés selon le protocole III-6 avec T<sub>max</sub> = 300°C, P<sub>max</sub> = 350 MPa, t = 90 min, R = 10°C/min (Figure III-36).



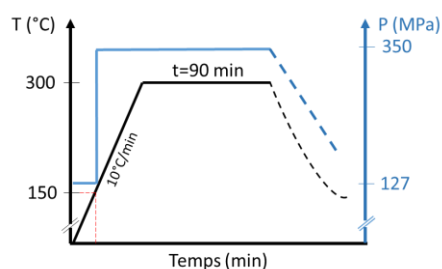


Figure III-36 Profil de température et de pression appliqué lors de l'étude de l'influence d'un co-solvant sur le frittage hydrothermal de la silice.

Les noms donnés aux différents matériaux frittés obtenus sont présentés dans le Tableau III-7.

Tableau III-7 Noms des différents échantillons densifiés par frittage hydrothermal à 300°C, sous 350 MPa pendant 90 min en présence de l'éthanol comme co-solvant.

Matériaux frittés	% vol EtOH	% vol H <sub>2</sub> O
P-E0H100	0	100
P-E25H75	25	75
P-E50H50	50	50
P-E75H25	75	25
P-E100H0	100	0

Aucune évolution n'est observée sur les spectres infrarouge (non présentés ici) en revanche la présence de co-solvant impacte la nature des phases précipitées (Figure III-37). Les diffractogrammes révèlent la présence d'un pic caractéristique de la réflexion (101) du quartz lorsque l'éthanol est utilisé comme co-solvant, y compris en faible quantité. La faible intensité de ce pic, quelle que soit la concentration en éthanol, indique que ce polymorphe cristallisé est présent en faible quantité. La présence de cristallites de molybdate de sodium Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> au sein d'un précipité majoritaire amorphe avait déjà été observé par Randall *et al.* lors du frittage par CSP de ce matériau.<sup>41</sup>

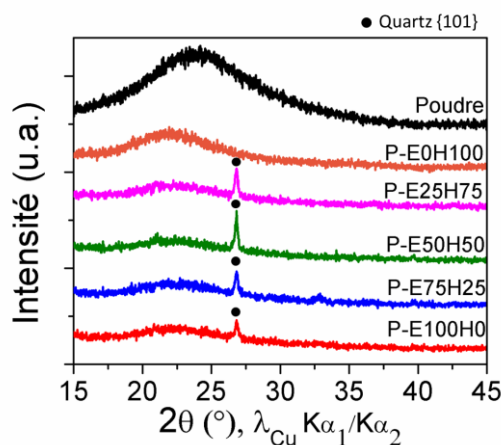


Figure III-37 Diffractogrammes de la poudre de SiO<sub>2</sub> et des matériaux P-E0H100, P-E25H75, P-E50H50, P-E75H25 et P-E100H0.

Les matériaux ont été soumis à la série classique de caractérisations (Figure III-38 et Figure III-39).

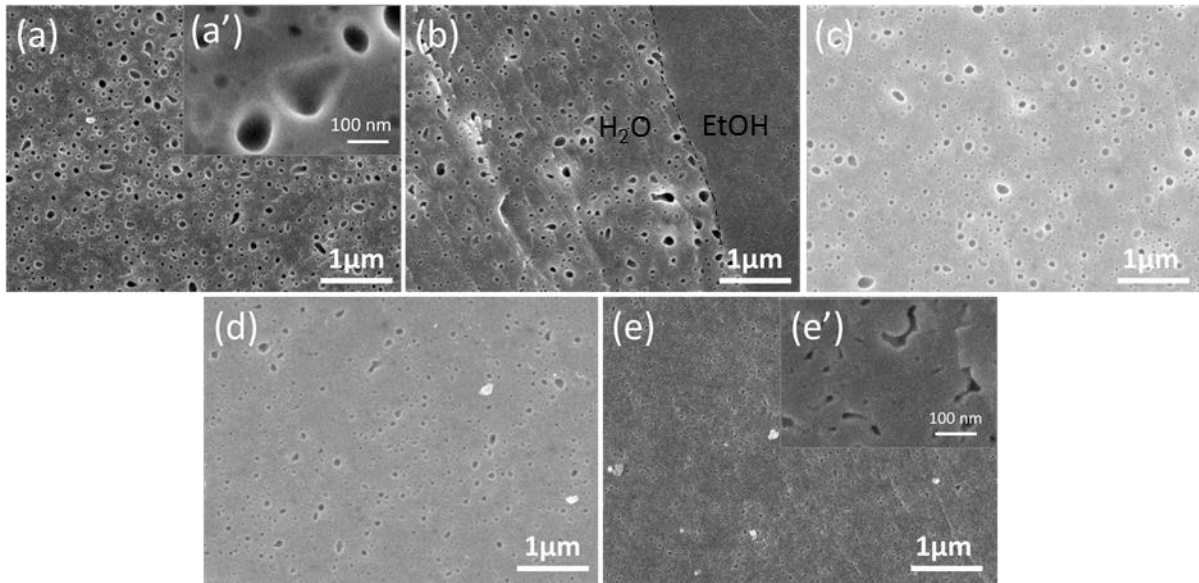


Figure III-38 Micrographies obtenues par MEB-HR de faciès de rupture des échantillons (a-a') P-E0H100, (b) P-E25H75, (c) P-E50H50, (d) P-E75H25 et (e-e') P-E100H0.

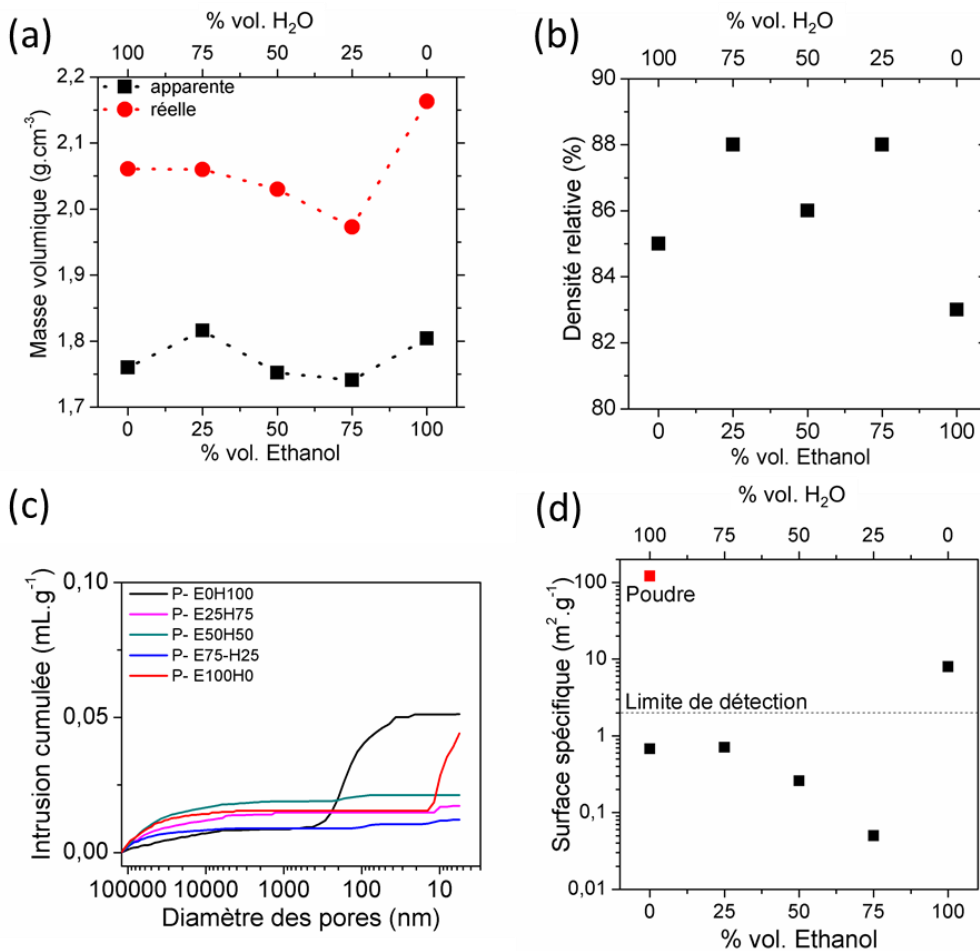


Figure III-39 Influence du co-solvant sur la (a) masse volumique apparente et réelle, (b) densité relative, (c) distribution en taille des pores, (d) surface spécifique des pastilles de silice frittées à  $T=300^{\circ}\text{C}$ ,  $P=350\text{ MPa}$  et  $t=90\text{ min}$ .

Les micrographies mettent en évidence la grande différence microstructurale qu'il y a entre le matériau P-E0H100 (Figure III-38a-a') et le matériau P-E100H0 (Figure III-38e-e'). Dans les deux cas, les matériaux sont densifiés. Le volume poreux est important lorsque le solvant est l'eau et la porosité est liée à la présence de macropores (Figure III-38a' et Figure III-39c). Pour le solvant éthanol, en sus de quelques macropores, la matrice contient des petits mésopores (Figure III-38e' et Figure III-39c). La solubilité et la cinétique de dissolution de la silice sont beaucoup plus faibles dans l'éthanol que dans l'eau car l'alcool est un solvant moins polaire.<sup>42</sup> Ainsi, la précipitation opère dans le proche voisinage de la zone de dissolution. Notons toutefois que la condensation des groupements silanols libère des molécules d'eau, le solvant n'étant localement plus l'éthanol pur. La microstructure présentée à la Figure III-38b indique que le matériau P-E25H75 présente une hétérogénéité microstructurale, avec d'un côté une microstructure cohérente avec un frittage hydrothermal contrôlé par l'eau et de l'autre côté une microstructure avec un frittage solvothermal contrôlé par l'éthanol. Cette observation permet d'affirmer qu'il n'est pas exclu qu'un mélange de solvants, même avec deux phases miscibles, peut subir une démixtion au cours du frittage solvothermal. Ce point reste à approfondir. Contrairement au matériau P-E25H75, la microstructure des matériaux P-E50H50 (Figure III-38c) et P-E75H25 (Figure III-38d) est plus homogène et la taille des pores diminue avec la proportion d'éthanol. Cette évolution serait liée d'une part à l'influence de la compressibilité du solvant sur la taille des macropores et d'autre part sur la diminution de la solubilité de la silice quand le taux d'éthanol dans le mélange eau-éthanol augmente, favorisant une précipitation à courte distance.

L'ATG couplée à la spectroscopie de masse réalisée entre 20°C et 800°C met en évidence que la perte de masse totale diminue lorsque la quantité d'éthanol dans le mélange augmente (Figure III-40). La courbe de l'échantillon P-E25H75 ne doit pas être prise en compte étant donné qu'elle comporte une perte de masse liée à l'éjection d'une partie de l'échantillon hors du creuset vers 600°C. Les pertes de masse totales des échantillons P-E0H100 et P-E100H0 sont respectivement de 7,5 % et 4,6 %. Pour le premier, la perte de masse est liée à l'eau vu la très faible intensité des courants ioniques d'espèces organiques (Figure III-40b) ; tandis que pour le deuxième, la contribution des espèces organiques à la perte de masse n'est pas négligeable (Figure III-40f). En effet, à partir de 400 °C, il y a l'amorce d'un départ simultané de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et d'H<sub>2</sub>O, cohérent avec l'Équation III-2 qui décrit la décomposition de l'éthanol. Cette décomposition est par la suite suivie (~550°C) par la fragmentation de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> pour former des molécules monocarbonées mises en évidence à m/z=15. Pour les matériaux P-E25H75, P-E50H50 et P-E75H25 obtenus par frittage en présence d'un mélange de solvants, les spectres de masse mettent en évidence des différences de cinétique de départ d'eau selon la composition du solvant (Figure III-40c-e).

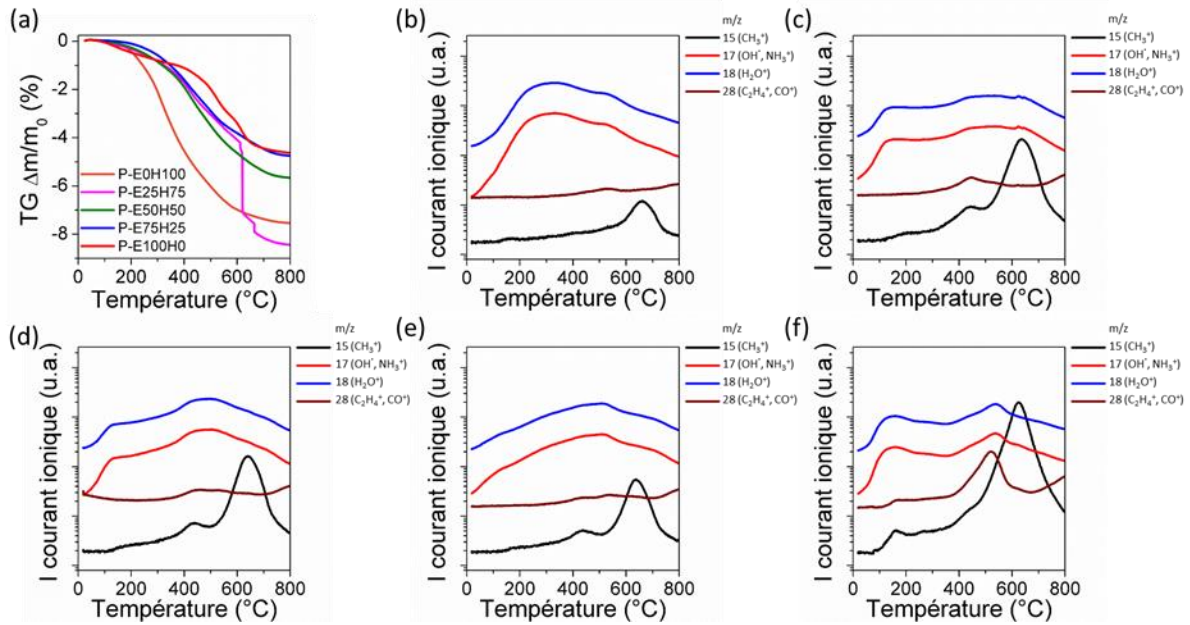


Figure III-40 (a) Mesures ATG des différentes pastilles de silice. Spectroscopie de masse des matériaux (b) P-E0H100, (c) P-E25H75, (d) P-E50H50, (e) P-E75H25 et (f) P-E100H0.

La masse volumique réelle évolue de manière significative selon la composition du solvant utilisé lors du frittage. Celle-ci diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur minimale de  $1,97 \text{ g.cm}^{-3}$  pour l'échantillon P-E75H25, puis augmente de manière importante à une valeur maximale de  $2,16 \text{ g.cm}^{-3}$  pour l'échantillon P-E100H0 (100% d'éthanol) (Figure III-39a). Sachant que l'utilisation d'un mélange de solvant eau-éthanol peut avoir un impact sur la coagulation de la silice en raison de la polarité du solvant,<sup>43</sup> cette diminution de la masse volumique de la matrice de silice est probablement liée aux pores fermés présents dans les agrégats, qui ne pourraient être éliminés lors du frittage solvothérmal. De plus, Zhukov *et al.*<sup>43</sup> montrent que le degré d'agglomération des particules de silice dans de l'éthanol pur est très faible, ce qui expliquerait une masse volumique réelle plus importante pour l'échantillon P-E100H0.

L'évolution de masse volumique apparente en fonction de la proportion volumique du co-solvant ne suit pas de tendance claire (Figure III-39a). La Figure III-39b met en évidence que l'évolution de la densité relative ne suit pas une évolution monotone en fonction du taux d'éthanol dans le solvant. Il est important de souligner que les masses volumiques les moins importantes sont obtenues lorsque des solvants purs sont utilisés. Les matériaux P-E0H100 et P-E100H0 ont respectivement une densité relative de 85% et de 83%. La distribution en taille des pores diffère également : le matériau P-E0H100 étant essentiellement composé de macropores (en raison d'une forte solubilité qui entraîne de forts gradients de concentration, la densification est favorisée, l'eau moins compressible est expulsée rapidement) et le matériau P-E100H0 essentiellement composé de mésopores (la densification progresse moins facilement en raison d'une plus faible solubilité, l'éthanol, de surcroît plus compressible, est expulsé plus lentement). Les matériaux ayant été frittés avec le mélange eau-éthanol contiennent essentiellement des macropores mais ils sont mieux densifiés. La densité relative la plus élevée, s'élevant à 88%, est obtenue pour les matériaux P-E25H75 et P-E75H25. Pour ces concentrations intermédiaires en éthanol, on passe d'un régime de forte solubilité vers un régime de solubilité plus faible, la solubilité étant alors suffisante pour promouvoir une densification efficace avec un départ de solvant mieux contrôlé, celui-ci étant de surcroît plus

compressible ce qui limite la formation de macroporosités lors de son évacuation au cours de la densification.

Nous notons aussi que tous les échantillons frittés en présence d'eau ont une surface spécifique en dessous de la limite de détection de l'appareil ( $< 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et que l'échantillon P-E100H0 a une surface spécifique de  $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Figure III-39d). Ceci est conforme avec l'analyse microstructurale par MEB-HR (Figure III-38e') étant donné qu'au voisinage des pores, le contour de certaines particules peut encore être deviné en raison de la plus faible dissolution de la silice dans de l'éthanol.

Ces différentes expériences ont permis de mettre en évidence que l'utilisation d'un co-solvant comme l'éthanol pouvait être un levier pour améliorer la densification par frittage hydrothermal. Cependant, disposant de très peu de données sur le comportement de la silice avec différents mélanges eau-éthanol dans nos conditions expérimentales, la corrélation entre la composition du solvant et la microstructure obtenue reste complexe à expliquer.

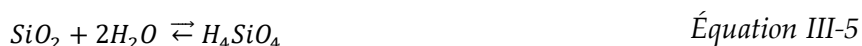
Toutefois, en comparant l'effet de ces deux solvants à température et pression constantes, il est alors possible de discriminer les effets liés à la solubilité et à la compressibilité du solvant qui joue un rôle lors de son élimination du matériau pour aller vers un meilleur contrôle de la microstructure.

Ainsi, l'utilisation d'un co-solvant moins polaire est une solution efficace pour aller vers un régime plus équilibré entre progression de la densification et cinétique d'évacuation de l'eau. La densité relative obtenue dans le mélange eau-éthanol est la valeur la plus élevée obtenue à ce jour sur la silice (88%).

### III.3.7 Influence du minéralisateur

D'après Iler,<sup>18</sup> dans les conditions naturelles de température et de pression, la vitesse de dissolution de la silice augmente avec le pH, et par conséquent avec l'augmentation de la concentration de NaOH. Les mécanismes qui régissent la dissolution de la silice sont de deux nature :

- Lorsque  $\text{pH} < 11$ , la dissolution suit l'Équation II-1



- Lorsque  $\text{pH} > 11$ , les ions  $\text{OH}^-$  attaquent la silice suivant le mécanisme présenté à la, puis l'acide silicique formé tend à se dissocier pour former successivement  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  suivant les Équation III-6 et Équation III-7:



Plus le pH augmente, plus il y aura d'ions  $\text{OH}^-$ , et ceci entraîne une augmentation importante de la dissolution de silice (Figure III-41) par déplacement des équilibres.

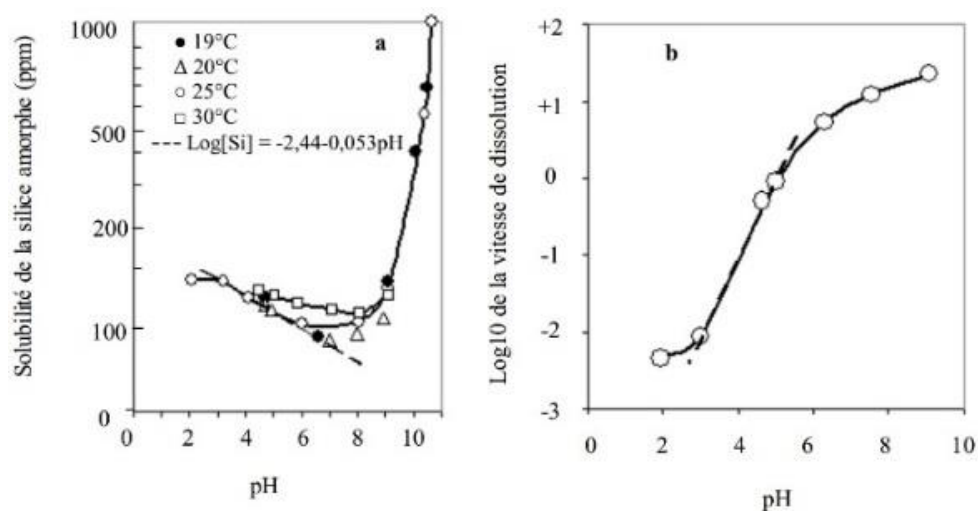


Figure III-41 (a) Solubilité et (b) vitesse de dissolution de la silice amorphe en fonction du pH.<sup>44</sup>

Notre objectif a alors été d'évaluer l'apport d'un agent minéralisateur (NaOH) en conditions hydrothermales et son impact sur la solubilité de la silice. Six lots de matériaux crus sont alors préparés suivant le protocole III-5, mais avec, en guise de solvant, des solutions aqueuses de NaOH à différentes concentrations : 0M (eau pure) ; 0,2M ; 0,7M ; 1M ; 2M et 5M. Les matériaux crus sont frittés selon le protocole III-6 avec  $T_{\text{max}} = 300^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{max}} = 350 \text{ MPa}$ ,  $t = 90 \text{ min}$ ,  $R = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (Figure III-36). Les noms donnés aux différents matériaux frittés sont présentés dans le Tableau III-8.

Tableau III-8 Noms des différents échantillons obtenus par frittage hydrothermal à une température de  $300^{\circ}\text{C}$ , une durée de 90 min et avec différentes concentrations de NaOH.

[NaOH] (M)	0	0,2	0,7	1	2	5
Noms d'échantillons	P-0NaOH	P-0.2NaOH	P-0.7NaOH	P-1NaOH	P-2NaOH	P-5NaOH

Les céramiques ont été caractérisées par diffraction des rayons X (Figure III-42). Les matériaux P-0NaOH et P-0.2NaOH restent amorphes, ce qui met en évidence le fait que le réseau siliceux de départ est préservé pendant le frittage, la nature de la phase précipitée étant identique à celle de la phase dissoute.

Dans le cas du matériau P-0.7NaOH, la phase amorphe est toujours détectée, mais le diffractogramme met en évidence la formation du quartz  $\alpha$  et d'un autre polymorphe cristallisé, la kèatite. La kèatite a été découverte par P.P. Keat dans les années 50 en traitant en conditions hydrothermales ( $380\text{-}580^{\circ}\text{C}$ ,  $35\text{-}124 \text{ MPa}$ ) un gel de silice en présence de NaOH  $0,01\text{M}$ .<sup>45</sup>

Lorsque la concentration en NaOH varie entre 1 et 5M, les matériaux P-1NaOH, P-2NaOH, P-5NaOH obtenus sont cristallisés. Les fonds continus très plats permettent d'exclure la présence de silice en quantité significative. Les diffractogrammes de ces matériaux indiquent que le système est monophasé et constitué uniquement de quartz  $\alpha$ . Les paramètres de maille des différents matériaux, évalués dans un but comparatif à partir d'un compteur de routine, sont présentés dans le Tableau III-9. Ceux-ci sont cohérents avec les valeurs proposées dans la littérature ( $a = 4,913(2) \text{ \AA}$  and  $c = 5,404(2) \text{ \AA}$ , groupe d'espace  $P3_221$ ).<sup>46</sup>

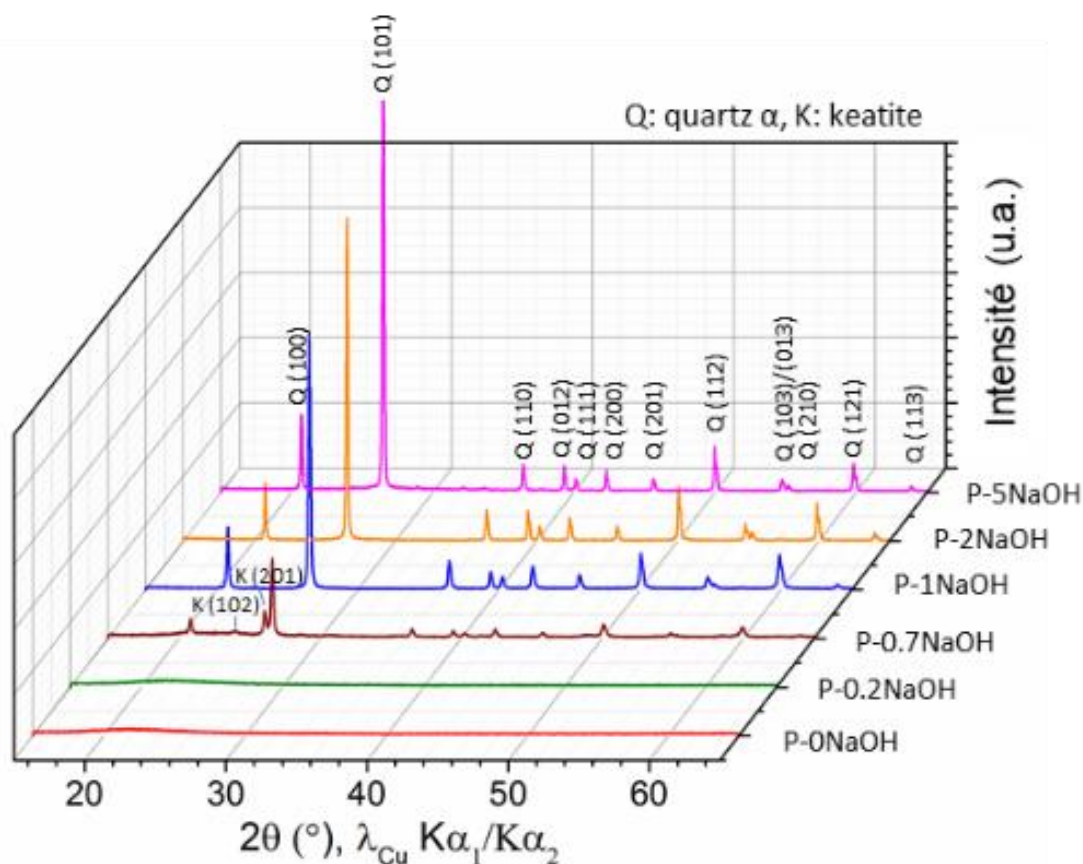


Figure III-42 Diffractogrammes des matériaux obtenus par frittage hydrothermal à  $T=300^{\circ}\text{C}$   $P=350\text{MPa}$  et  $t=90\text{min}$ , en fonction de la concentration en NaOH (Tableau III-8).

Tableau III-9 Paramètres de maille, volume d'une maille et taille de cristallite du quartz obtenu après frittage hydrothermal. La taille de cristallites est évaluée en utilisant la fonction pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings à l'aide du logiciel FULLPROF.

Quartz $\alpha$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	Taille des cristallites (nm)
P-0.7NaOH	4,917(1)	4,917(1)	5,407(2)	113,3(1)	55
P-1NaOH	4,915(1)	4,915(1)	5,406(1)	113.1(1)	74
P-2NaOH	4,914(1)	4,914(1)	5,405(1)	113.0(1)	152
P-5NaOH	4,912(1)	4,912(1)	5,403(1)	112.9(1)	188

Il est intéressant de remarquer que les paramètres de maille n'augmentent pas lorsque la concentration en NaOH augmente. Ceci semble indiquer qu'il n'y a pas d'insertion significative de sodium (beaucoup plus gros que le silicium) dans la matrice, même pour les concentrations en minéralisateur très élevées.

On remarque de plus, une augmentation de la taille des cristallites avec la concentration en soude, cohérente avec une augmentation de la cinétique de dissolution-précipitation induite par une plus grande solubilité.

L'analyse par spectroscopie IR (Figure III-43) permet de mettre en évidence qu'entre la poudre de départ et les échantillons P-0NaOH et P-0.2NaOH, il y a une diminution de l'intensité des bandes situées à  $980\text{ cm}^{-1}$ ,  $1650\text{ cm}^{-1}$  et  $3400\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ , respectivement attribuées aux modes d'élongation symétrique des groupements silanols, aux modes de vibrations de déformation et d'élongation de la molécule d'eau. <sup>22-28</sup> Comme nous l'avons précédemment expliqué, cette évolution confirme la condensation, au cours du frittage, des groupements silanols entre particules adjacentes, qui induit des cous de frittage par formation de ponts siloxane. <sup>29</sup> Ces bandes disparaissent à partir de 0,7 M. On observe alors une augmentation de l'intensité des bandes à  $1053\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$  (élongation asymétrique Si-O-Si) et  $670\text{ cm}^{-1}$  (siloxane).

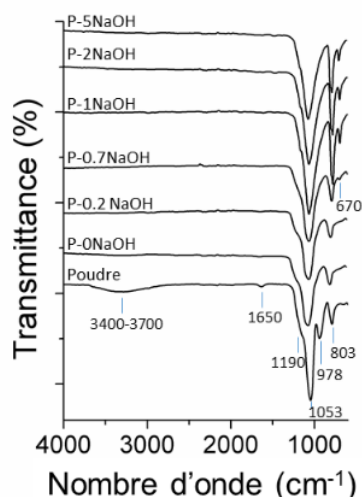


Figure III-43 Spectres IR de la poudre de  $\text{SiO}_2$  de départ et des matériaux densifiés par frittage hydrothermal à  $T=300^\circ\text{C}$ ,  $P=350\text{MPa}$  et  $t=90\text{min}$  en présence d'un solvant à différentes concentrations de NaOH.

Les matériaux ont été soumis à la chaîne de caractérisations microstructurales (Figure III-44 et Figure III-45, Tableau III-10).

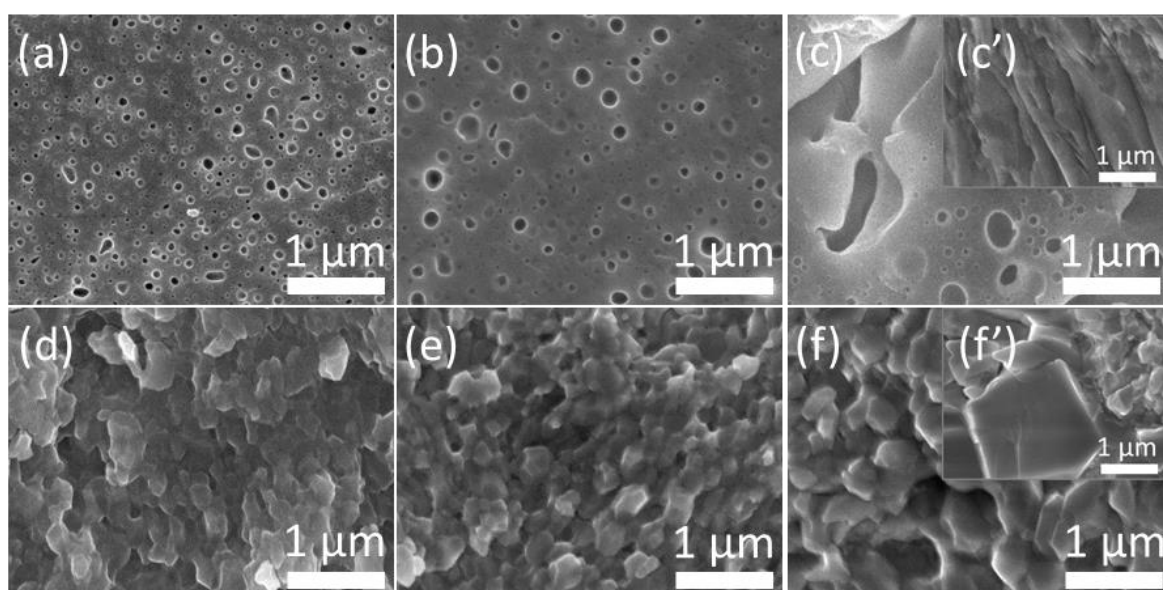


Figure III-44 Micrographies obtenues par MEB-HR de faciès de rupture des échantillons (a) P-0NaOH, (b) P-0.2NaOH, (c-c') P-0.7NaOH, (d) P-1NaOH, (e) P-2NaOH et (f-f') P-5NaOH.



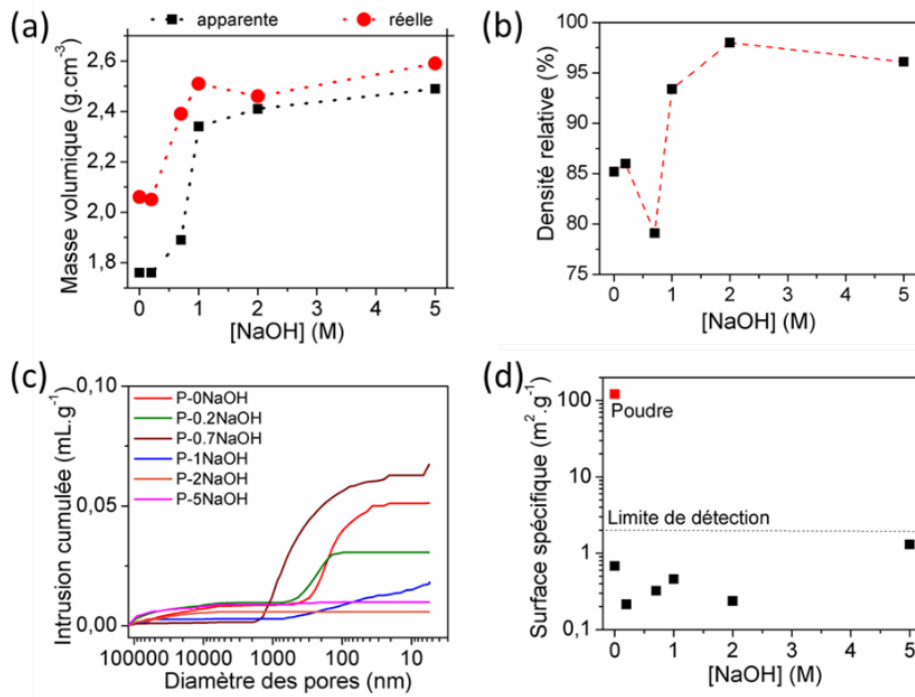


Figure III-45 Influence de la concentration de NaOH sur la (a) masse volumique apparente et réelle, (b) densité relative, (c) distribution en taille des pores, (d) surface spécifique des pastilles de silice frittées à  $T=300^{\circ}\text{C}$ ,  $P=350$  et  $t=90\text{min}$ .

Tableau III-10 Proportion de macropores et de mésopores dans les matériaux densifiés par frittage hydrothermal en présence de solvants à différentes concentrations de NaOH.

Matériau	[NaOH] (M)	%vol. macropores	%vol. mésopores
P-0NaOH	0	90	10
P-0.2NaOH	0,2	100	0
P-0.7NaOH	0,7	88	12
P-1NaOH	1	60	40
P-2NaOH	2	100	0
P-5NaOH	5	100	0

Le matériau P-0NaOH (Figure III-44 a, Tableau III-10) se caractérise par une matrice de silice qui inclut un réseau essentiellement constitué de macropores (90%) et de quelques mésopores (10%). Le matériau P-0.2NaOH (Figure III-44b) présente une meilleure densification, les pores sont moins nombreux mais sensiblement plus grands, les plus petits d'entre eux disparaissent totalement. La disparition des petits pores est liée à l'activation du processus de dissolution-précipitation induit par une plus forte solubilité, l'augmentation de la taille des macropores est due à une expulsion d'eau hors de la zone densifiée plus importante et plus rapide. Ceci permet de mettre en évidence l'apport que peut avoir l'ajout d'une faible quantité de NaOH sur la densification de la silice lors du frittage hydrothermal en augmentant la solubilité de la silice. Les courbes cumulées de diamètre des pores montrent une réelle diminution du volume poreux lorsque la concentration en NaOH augmente de 0 à 0,2M. Les surfaces spécifiques sont en deçà des seuils de détection et la densité relative atteint 86% lorsque la concentration de NaOH est de 0,2 M. La masse volumique réelle reste quasi constante à  $\sim 2,06 \text{ g.cm}^{-3}$  pour les

matériaux frittés en présence d'eau pure et de NaOH 0,2M, ce qui est cohérent avec les observations précédentes (Figure III-45a).

La microstructure du matériau P-0.7NaOH est fortement perturbée comme le montre la Figure III-44c. Il est clair que, contrairement aux matériaux P-0NaOH et P-0.2NaOH, celui-ci présente une forte hétérogénéité microstructurale. En effet, nous observons une matrice amorphe de silice globalement macroporeuse qui coexiste avec des zones très denses caractéristiques de phases cristallines étant donné qu'elles présentent des arêtes saillantes (Figure III-44c'). La densité relative observée pour le matériau P-0.7NaOH diminue fortement (79%) en raison de l'augmentation très marquée de la taille des pores (88% de macropores et de 12% de mésopores) ainsi que du volume poreux total (Figure III-45c, Tableau III-10). Nous pensons que la forte perturbation microstructurale observée (Figure III-44c) pour la concentration de 0,7M NaOH pourrait être liée à la difficulté pour la microstructure d'accommoder la coexistence simultanée de trois polymorphes de SiO<sub>2</sub>.

Pour les matériaux P-1NaOH, P-2NaOH et P-5NaOH, la microstructure peut être décrite comme étant constituée de grains facettés liés les uns aux autres par des joints de grains. Il n'est pas exclu que ces grains soient recouverts d'une gangue de silice. La taille des grains augmente avec la concentration de NaOH, à l'instar de la taille des cristallites. La distribution en taille des grains est étroite pour les matériaux P-1NaOH et P-2NaOH, et clairement hétérogène pour le matériau P-5NaOH (Figure III-44f') suite à un transport de matière diffusif complexe à contrôler. La cinétique de dissolution augmente fortement avec la concentration de NaOH, jusqu'à faire de la précipitation le facteur limitant du fluage par dissolution sous contrainte. En effet, lors du frittage de silice en présence de NaOH 5M (échantillon P-5NaOH), une fraction de la matière dissoute passe à travers le jeu entre les pistons et la chambre haute pression pour aller précipiter dans l'espace de retrait de l'eau sous forme de quartz- $\alpha$  (Figure III-46), suite à une faible cinétique de précipitation au cœur du matériau.

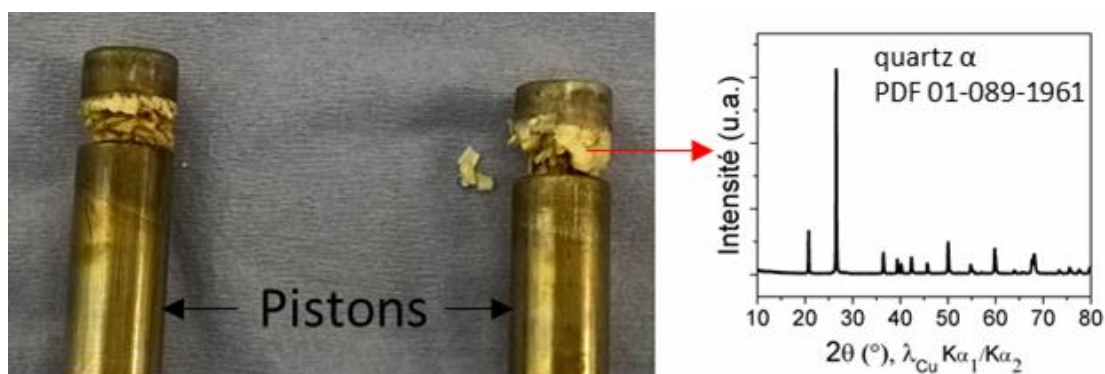


Figure III-46 Illustration de la précipitation du quartz  $\alpha$  dans l'espace de retrait d'eau.

Notons aussi que pour des concentrations importantes de NaOH (à partir de 1M), quelques cristaux sous forme d'aiguilles (Figure III-47) peuvent être observés dans les matériaux. Ceux-ci avaient déjà été observés par Yanagisawa *et al.*,<sup>47</sup> et indentifiés comme étant du trisilicate de disodium (Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>). Dans nos matériaux, le Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub> est probablement présent en quantité infime étant donné que cette phase n'est pas détectée par diffraction des rayons X (Figure III-42).

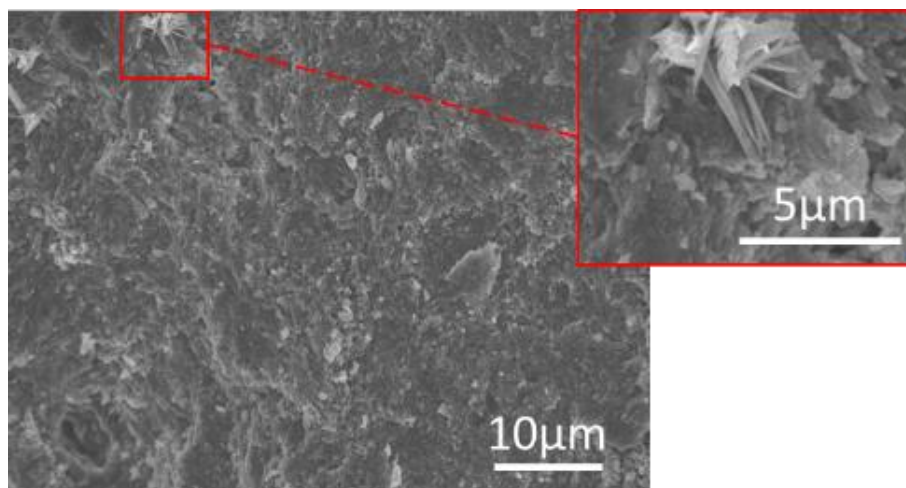


Figure III-47 Micrographie MEB illustrant la présence de cristaux de  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  sous forme d'aiguilles.

La masse volumique réelle des matériaux évolue de manière significative avec la concentration de NaOH (Figure III-45a). Lorsque les matériaux commencent à cristalliser (à 0,7M NaOH), la masse volumique réelle augmente de manière importante à  $2.39 \text{ g.cm}^{-3}$ . Par la suite, celle-ci continue d'augmenter progressivement entre 1 et 5 M NaOH jusqu'à atteindre une valeur de  $2.59 \text{ g.cm}^{-3}$ , proche de la masse volumique réelle théorique du quartz  $\alpha$  qui est de  $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$ . Ceci tend à indiquer la présence de silice comme phase secondaire aux joints de grain si la concentration en soude est inférieure à 5 M notamment pour 1 M où la gangue autour des particules facettées semble plus présente.

La masse volumique apparente des matériaux augmente avec la concentration en NaOH (Figure III-45a). Les évolutions les plus significatives sont observées lors des transitions de phase : entre P-0.2NaOH et P-0.7NaOH, également entre P-0.7NaOH et P-1NaOH, étant donné que l'on passe d'un polymorphe de  $\text{SiO}_2$  peu dense à un polymorphe dense.

Le volume poreux diminue lorsque la concentration de NaOH varie de 1M à 5M (Figure III-45c). La porosité du matériau P-1NaOH est constituée de 60 % de macropores et 40 % de mésopores, alors que les matériaux P-2NaOH et P-5NaOH ont un volume poreux très faible (Figure III-45c). Leurs densités relatives sont très élevées (>90 % dans tous les cas), avec un maximum pour P-2NaOH qui est à 98%.

Les mesures de surface spécifique (Figure III-45d) sont toutes en deçà du seuil de détection, ce qui est cohérent avec les microstructures observées.

Nous avons pu voir que la densification de silice est fortement impactée par la concentration en NaOH. Dans le domaine de concentration en NaOH entre 0 et 0,2M, un matériau amorphe, densifié (~85-86% de densité relative) et essentiellement macroporeux est obtenu. A partir de 0,7M NaOH, l'augmentation de la solubilité favorise le mécanisme de dissolution-précipitation. Cependant, la diminution de la densité relative suite à une forte augmentation du volume poreux et les forts changements microstructuraux laissent penser que la transition de phase qui mène à la coexistence de trois polymorphes de  $\text{SiO}_2$  est mal accommodée par le matériau. La densité relative est améliorée pour des concentrations supérieures à 1M NaOH. Lorsque la concentration de NaOH est très élevée, la précipitation peut devenir le facteur limitant : par exemple, en utilisant 5M NaOH, le fait d'avoir une cinétique de dissolution beaucoup plus importante que celle de la précipitation, a conduit non seulement une partie de la matière dissoute hors du système de frittage, mais aussi à la

formation de grains avec une grande distribution en taille. Avec NaOH 2 M, on observe un meilleur équilibre des cinétiques de dissolution, de précipitation et de départ d'eau, ce qui mène à une distribution en taille de grains plus étroite, mais aussi à un matériau *quasi*-totalement densifié (98 %). La densification de quartz- $\alpha$  massif polycristallin n'avait à ce jour jamais été reportée dans la littérature.<sup>48</sup>

Ainsi l'ajout d'un minéralisateur permet non seulement de moduler la solubilité et donc la microstructure mais aussi de jouer sur la nature des phases qui précipitent.

### III.4 Conclusion

Dans cette étude de frittage de la silice Stöber par voie hydrothermale, il a été mis en évidence l'importance que peut avoir la préparation des matériaux crus afin d'améliorer la densification des matériaux. En effet une augmentation de la compacité des crus permet de favoriser les zones de contact interparticulaires, et par la même le mécanisme de dissolution-précipitation dont la force motrice est liée aux gradients de contraintes intraparticulaires sous l'effet d'une pression uniaxiale.

L'influence des différents paramètres physiques de frittage a été mise en évidence :

- La température a une importante influence sur le frittage des matériaux en conditions hydrothermales. La densité relative maximale est observée lorsque la température est de 300°C. En deçà de cette température, la densification est limitée par la dissolution car la solubilité de la silice dans l'eau est trop faible. On observe alors des réseaux essentiellement mésoporeux. La densification s'amorce vers 200°C. *A contrario*, le contrôle microstructural se dégrade de manière significative lorsque la température augmente au-delà de 300°C car les départs d'eau induits par la propagation de la densification sont de plus en plus rapides et importants. La microstructure s'accommode alors de ces départs *via* la formation de macropores. Les résidus organiques, eux, sont progressivement éliminés des matériaux avec la température.
- La pression est un levier très important pour améliorer la densification par frittage hydrothermal. L'utilisation d'un appareil de frittage de hautes performances a permis d'atteindre une densité relative de 85%, très élevé en comparaison avec les données de la littérature. Outre le fait d'accélérer les cinétiques de dissolution, la pression permet aussi de réguler le passage de l'eau dans la microstructure ce qui freine alors la propagation des macroporosités.
- Nous avons observé que la quantité d'eau influe sur la dissolution. A température et pression fixée, les mésopores persisteront si la quantité d'eau est trop faible. En revanche un excès d'eau pourra générer de la macroporosité.
- La rampe de montée en température (dans la gamme étudiée) n'a pas d'impact majeur sur la densification et la microstructure des matériaux. Toutefois, il a été observé que les rampes les plus faibles permettent d'obtenir des céramiques plus déshydratées.
- L'influence du temps est différente selon les cas de figure : en présence d'eau ajoutée, le temps influe sur la microstructure avec des phénomènes de grossissements de pores mais influe peu sur la densification. Dans le système sans eau ajoutée, le temps améliore la densification.
- L'utilisation d'un co-solvant comme l'éthanol peut être un levier pour améliorer la densification par frittage solvothermal. L'utilisation de ce co-solvant, moins polaire et plus compressible que l'eau, permet de jouer sur la cinétique de dissolution et de départ de solvant et d'avoir un meilleur contrôle de la microstructure.

- L'utilisation d'un agent minéralisateur permet non seulement d'impacter les cinétiques de dissolution mais aussi la nature de la phase précipitée. L'ajout de soude dans le solvant nous a permis d'obtenir pour la première fois du quartz- $\alpha$  polycristallin densifié (98% de compacité).

On comprend alors l'intérêt de travailler avec des systèmes riches en eau, à plus haute température ( $T > 350$  °C) et plus basse pression (100 MPa), afin d'élaborer des céramiques de silice à macroporosité contrôlée. L'obtention de céramiques denses sera plutôt à rechercher avec des températures de l'ordre de 300°, des fortes pressions (350 MPa) et une quantité d'eau optimisée. L'utilisation d'un co-solvant polaire pourra être un levier avantageux pour atteindre les compacités les plus élevées.

## Bibliographie

- 1 G. Goglio, A. Largeteau, A. Ndayishimiye, and M. Prakasam, Procédé et dispositif de densification des matériaux ou de consolidation d'un assemblage de matériaux par frittage hydrothermal ou solvothermal; submission number 1000405429, 2017.
- 2 J.M.M. Pérez and J. Pascau, *Image Processing with ImageJ*. Packt Publishing, 2013.
- 3 W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range", *J. Colloid Interface Sci.*, **26** [1] 62–69 (1968).
- 4 S.L. Greasley, S.J. Page, S. Sirovica, S. Chen, R.A. Martin, A. Riveiro, J. V Hanna, A.E. Porter, *et al.*, "Controlling particle size in the Stöber process and incorporation of calcium", *J. Colloid Interface Sci.*, **469** [Supplement C] 213–223 (2016).
- 5 K. Nozawa, H. Gailhanou, L. Raison, P. Panizza, H. Ushiki, E. Sellier, J.P. Delville, and M.H. Delville, "Smart Control of Monodisperse Stöber Silica Particles: Effect of Reactant Addition Rate on Growth Process", *Langmuir*, **21** [4] 1516–1523 (2005).
- 6 M.G. Devi and S. Balachandran, "A Review on synthesis, characterization and applications of silica particles", *Int. J. Adv. Eng. Res. Technol.*, **4** [7] 249–255 (2016).
- 7 H. Wang, K. Schaefer, and M. Möller, "Coloured and fluorescent silica nanoparticles as potential pigments for textiles", in 33rd Aachen Textile Conference, 2006.
- 8 H.E. Bergna, "Colloid Chemistry of Silica"; pp. 1–47 in *Colloid Chem. Silica*, American Chemical Society, 1994
- 9 L.F. Giraldo, B.L. López, L. Pérez, S. Urrego, L. Sierra, and M. Mesa, "Mesoporous Silica Applications", *Macromol. Symp.*, **258** [1] 129–141 (2007).
- 10 V.K. Thakur and M.K. Thakur, *Handbook of Polymers for Pharmaceutical Technologies, Bioactive and Compatible Synthetic/Hybrid Polymers*. Wiley, 2015.
- 11 L. Adumeau, C. Genevois, L. Roudier, C. Schatz, F. Couillaud, and S. Mornet, "Impact of surface grafting density of PEG macromolecules on dually fluorescent silica nanoparticles used for the in vivo imaging of subcutaneous tumors", *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.*, (2017).
- 12 M.G.M. Van Der Vis, E.H.P. Cordfunke, and R.J.M. Konings, "The thermodynamic properties of tetraethoxysilane (TEOS) and an infrared study of its thermal decomposition", *Le J. Phys. IV*, **3** [C3] 75–82 (1993).
- 13 K.D. Hartlen, A.P.T. Athanasopoulos, and V. Kitaev, "Facile Preparation of Highly Monodisperse Small Silica Spheres (15 to > 200 nm) Suitable for Colloidal Templating and Formation of Ordered Arrays", *Langmuir*, **24** 1714–1720 (2008).
- 14 F. Kennard, "Cold isostatic pressing", *ASM Int. Eng. Mater. Handbook*, **4** 147–152 (1991).
- 15 M.N. Rahaman and L.C. De Jonghe, "Sintering of Ceramics"; pp. 187–264 in *Handb. Adv. Ceram. Mater. Appl. Process. Prop.* 2003.
- 16 S.J. Glass, K.G. Ewsuk, and F.M. Mahoney, "Ceramic Powder Compaction"; pp. 1–16 in *Am. Ceram. Soc. Int. Symp. Manuf. Pract. Technol.* New Orleans, 1995.
- 17 T.K. Mukhopadhyay, S. Ghatak, and H.S. Maiti, "Pyrophyllite as raw material for ceramic applications in the perspective of its pyro-chemical properties", *Ceram. Int.*, **36** [3] 909–916 (2010).
- 18 K.R. ILER, "The Chemistry of Silica", *Solubility, Polym. Colloid Surf. Prop. Biochem. Silica*, (1979).
- 19 R.O. Fournier and J.J. Rowe, "The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressures", *Am. Mineral.*, **62** [9–10] 1052 LP-1056 (1977).
- 20 P. Karásek, L. Šťavíková, J. Planeta, B. Hohnová, and M. Roth, "Solubility of fused silica in sub- and supercritical water: Estimation from a thermodynamic model", *J. Supercrit. Fluids*, **83** 72–77 (2013).
- 21 G.C. Kennedy, "A portion of the system silica-water", *Econ. Geol.*, **45** [7] 629–653 (1950).
- 22 T.G. Mayerhöfer, Z. Shen, E. Leonova, M. Edén, A. Kriltz, and J. Popp, "Consolidated silica glass from nanoparticles", *J. Solid State Chem.*, **181** [9] 2442–2447 (2008).
- 23 J.R. Martinez, F. Ruiz, Y. V. Vorobiev, F. Perez-Robles, and J. Gonzalez-Hernandez, "Infrared spectroscopy analysis of the local atomic structure in silica prepared by sol-gel", *J. Chem. Phys.*, **109** [17] 7511–7514 (1998).
- 24 S.L. Dean, J.J. Stapleton, and C.D. Keating, "Organically Modified Silicas on Metal Nanowires", *Langmuir*, **26** [18] 14861–14870 (2010).
- 25 N. Pijarn, A. Jaroenworoluck, W. Sunsaneeyametha, and R. Stevens, "Synthesis and characterization of nanosized-silica gels formed under controlled conditions", *Powder Technol.*, **203** [3] 462–468 (2010).
- 26 R.H. Stolen and G.E. Walrafen, "Water and its relation to broken bond defects in fused silica", *J. Chem. Phys.*, **64** [6] 2623–2631 (1976).

### Chapitre III – Influence des paramètres expérimentaux sur le frittage hydrothermal de la silice Stöber

- 27 J.B. Bates, R.W. Hendricks, and L.B. Shatter, "Neutron irradiation effects and structure of noncrystalline SiO<sub>2</sub>", *J. Chem. Phys.*, **61** [10] 4163–4176 (1974).
- 28 X. Chen, J. Jiang, F. Yan, S. Tian, and K. Li, "A novel low temperature vapor phase hydrolysis method for the production of nano-structured silica materials using silicon tetrachloride", *RSC Adv.*, **4** [17] 8703–8710 (2014).
- 29 G. Vigil, Z. Xu, S. Steinberg, and J. Israelachvili, "Interactions of Silica Surfaces", *J. Colloid Interface Sci.*, **165** [2] 367–385 (1994).
- 30 L.T. Zhuravlev, "The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **173** [1–3] 1–38 (2000).
- 31 G.H. Vogel, "Supercritical Water. A Green Solvent: Properties and Uses. Edited by Yizhak Marcus.", *Angew. Chemie Int. Ed.*, **52** [8] 2158 (2013).
- 32 C.J. Brinker, E.P. Roth, G.W. Scherer, and D.R. Tallant, "Structural evolution during the gel to glass conversion", *J. Non. Cryst. Solids*, **71** [1–3] 171–185 (1985).
- 33 E. Gundersen, F. Renard, D.K. Dysthe, K. Bjørlykke, and B. Jamtveit, "Coupling between pressure solution creep and diffusive mass transport in porous rocks", *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **107** [B11] ECV 19-1–ECV 19-19 (2002).
- 34 I. Tanishita, K. Watanabe, J. Kijima, H. Ishii, K. Oguchi, and M. Uematsu, "Experimental study of the p, V, T properties of water for temperatures in the range 323.15 to 773.15 K and pressures up to 200 MPa", *J. Chem. Thermodyn.*, **8** [1] 1–20 (1976).
- 35 W.D. Kingery, J.M. Woulbroun, and F.R. Charvat, "Effects of Applied Pressure on Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase", *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** [8] 391–395 (1963).
- 36 R.M. German, "Chapter Ten - Sintering With External Pressure"; pp. 305–354 in *Sinter. from Empir. Obs. to Sci. Princ.* Edited by R.M. German. Butterworth-Heinemann, Boston, 2014.
- 37 O. Gereben and L. Pusztai, "Investigation of the Structure of Ethanol–Water Mixtures by Molecular Dynamics Simulation I: Analyses Concerning the Hydrogen-Bonded Pairs", *J. Phys. Chem. B*, **119** [7] 3070–3084 (2015).
- 38 A.R. Bazaev, I.M. Abdulagatov, E.A. Bazaev, and A. Abdurashidova, "(p, v, T, x) Measurements of {(1 - x)H<sub>2</sub>O + xC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH} mixtures in the near-critical and supercritical regions", *J. Chem. Thermodyn.*, **39** [3] 385–411 (2007).
- 39 R. Miao, Q. Zhang, Y. Shi, J. Gu, P. Ning, and Q. Guan, "Liquefaction of lignite with a Ru/C catalyst in supercritical ethanol", *RSC Adv.*, **7** [9] 5402–5411 (2017).
- 40 D.W. Ball, J.W. Hill, and R.J. Scott, *The basics of general, organic and biological chemistry*, Saylor Fou. 2011.
- 41 J. Guo, H. Guo, A.L. Baker, M.T. Lanagan, E.R. Kupp, G.L. Messing, and C.A. Randall, "Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics", *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **55** [38] 11457–11461 (2016).
- 42 S. Jana and S. Jana, *Particulate Technology for Delivery of Therapeutics*. Springer Singapore, 2017.
- 43 A.N. Zhukov, L.I. Zavarovskaya, and Y.M. Chernoberezhskii, "The effect of composition of water-ethanol solutions on coagulation kinetics of amorphous monodisperse silica suspensions", *Colloid J.*, **67** [4] 427–430 (2005).
- 44 M.T. Tognonvi, "Physico-chimie de la gélification du silicate de sodium en milieu basique"; Université de Limoges, 2009.
- 45 P.P. Keat, "A New Crystalline Silica", *Science*, **120** 328–330 (1954).
- 46 Y. Le Page and G. Donnay, "Refinement of the crystal structure of low-quartz", *Acta Crystallogr. Sect. B*, **32** [8] 2456–2459 (1976).
- 47 K. Yanagisawa, M. Nishioka, K. Ioku, and N. Yamasaki, "Densification of silica gels by hydrothermal hot-pressing", *J. Mater. Sci. Lett.*, **12** [14] 1073–1075 (1993).
- 48 A. Ndayishimiye, A. Largeteau, M. Prakasam, S. Pechev, M.-A. Dourges, and G. Goglio, "Low temperature hydrothermal sintering process for the quasi -complete densification of nanometric  $\alpha$ -quartz", *Scr. Mater.*, **145** 118–121 (2018).

**CHAPITRE IV. VERS L'ÉLABORATION D'UN  
COMPOSITE NANOSTRUCTURÉ  
 $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3/\text{SiO}_2$  DE TYPE 0-3**





Les deux chapitres précédents ont été consacrés au frittage hydrothermal de nanoparticules de silice avec pour objectifs la compréhension des mécanismes mis en œuvre et l'optimisation de la densification de la silice. Forts de ces acquis, nous avons souhaité transférer ces savoirs et savoir-faire vers des matériaux plus complexes, les composites nanostructurés de type 0-3. La stratégie repose sur une approche de type bottom up multi-étapes visant à disperser des nanoparticules (dimension 0) dans une matrice dense (dimension 3). Ce chapitre vise donc à évaluer la faisabilité d'élaborer par frittage hydrothermal des nanocomposites de type 0-3. Le système pérovskite de manganèse/silice a été sélectionné pour cette étude.

## IV.1 Intérêt des nanocomposites de type 0-3 $La_{1-x}Sr_xMnO_3/SiO_2$

L'électronique de spin (autrement appelée spintronique) repose sur l'idée de ne pas restreindre l'électron à sa charge mais à considérer aussi sa propriété quantique de spin, discriminant de ce fait les populations d'électrons spin up et spin down.<sup>1</sup> Dans l'optique de réaliser des dispositifs de type capteurs de champs magnétiques ultrasensibles ou mémoires non volatiles de type MRAM, des effets de magnétorésistance significatifs doivent être générés sous champs faibles (inférieurs à 0,1 T). Parce que dans les pérovskites de manganèse de type  $TR_{1-x}AT_xMnO_3$  (TR : terre rare, AT : alcalino-terreux), l'électron  $e_g$  est à la fois porteur de charge et porteur de spins, ces oxydes apparaissent comme de bons candidats potentiels pour des applications en électronique de spin. La découverte du phénomène de magnétorésistance colossale (CMR) a certes remis en lumière ces matériaux mais, cette propriété intrinsèque tributaire du dopage par trous, de la structure cristalline et des ordres/désordres cationiques ne leur confère qu'un intérêt modeste en raison du fait que de forts champs magnétiques (plusieurs teslas) sont indispensables pour induire une chute significative de la résistivité et ce dans une gamme de température étroite à proximité de la température d'ordre magnétique.<sup>2-4</sup> En revanche, une magnétorésistance à bas champ (LFMR : Low Field MagnetoResistance) est observée dans les échantillons polycristallins dans le régime métallique ferromagnétique profond sous des champs magnétiques faibles. Notons qu'il est aussi possible d'appréhender cette propriété par une mesure de magnétoconductance, on s'intéressera alors à la LFMC (Low Field MagnetoConductance). Cette LFMR est généralement interprétée en termes d'effet tunnel polarisé en spin au passage des barrières tunnels (isolantes) constituées par les joints de grain. Il en résulte que les joints de grains tant par leur nature chimique, que par leur quantité et leur épaisseur, semblent être un levier majeur pour un contrôle de la LFMR.

Actuellement, concernant les matériaux massifs, deux stratégies sont reportées dans la littérature pour comprendre et moduler les propriétés de magnétotransport à bas champ : les études portent d'une part sur l'influence de la taille des nanoparticules de manganites dans des systèmes monophasés densifiés, et d'autre part sur des systèmes composites élaborés par densification d'un mélange de particules micrométriques de manganites et de particules micrométriques de matériaux isolants. L'intérêt des systèmes composites est qu'ils offrent la possibilité de moduler la nature chimique de la barrière tunnel entre les grains ferromagnétiques de manganites. Si les manganites retenus sont les lanthanides de strontium  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ou de calcium  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  en raison de leur température de Curie élevée, la littérature fait état de choix multiples de phases minoritaires isolantes telles que  $SrTiO_3$ ,  $Al_2O_3$  ou même des polymères. L'introduction dans le système de cette seconde phase a pour effet de faire augmenter la résistivité sous champ nul, d'abaisser la température de transition métal-isolant et d'exalter la magnétorésistance dans les régimes basse et haute températures.

Cependant, compte tenu des voies d'élaboration, le contrôle de la microstructure de ces composites est très délicat (Figure IV-1), une ségrégation aux joints de grains de la phase isolante étant communément observée.<sup>5-7</sup>

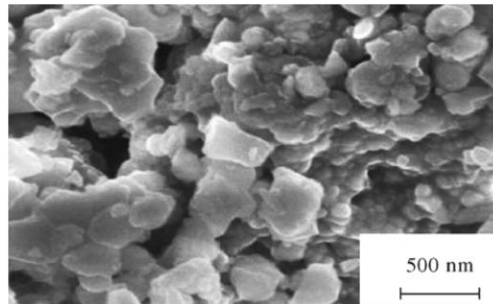


Figure IV-1 Micrographie MEB d'un composite  $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3/ZrO_2$  obtenu par consolidation d'un mélange de poudres.<sup>6</sup>

Notons également que les hautes températures nécessaires à l'élaboration de ces matériaux composites (souvent  $T > 900^\circ C$  pour induire la densification) génèrent une modification de la chimie des pérovskites de manganèse (le manganèse se réduit à ces températures, impactant de fait la valence mixte et les propriétés magnétiques), le grossissement des grains (donc une modification de la quantité de barrière tunnel), mais également la formation fréquente d'une interphase à l'interface entre la pérovskite et le matériau isolant, ce qui impacte, *de facto*, la LFMR. A titre d'exemple, Yadav *et al.*<sup>8</sup> montrent que la taille des grains et des cristallites augmente de manière importante lorsque des particules de  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  sont frittées à une température supérieure à  $900^\circ C$  (Figure IV-2).

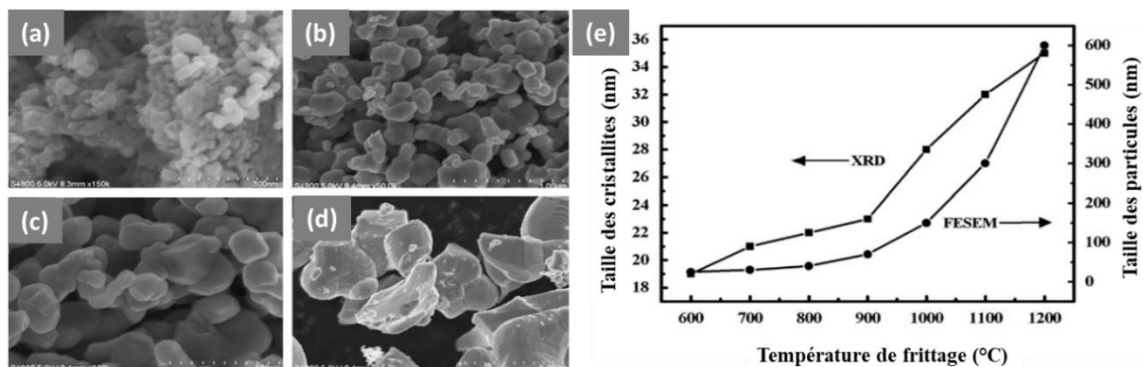


Figure IV-2 Micrographies MEB de particules de  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  frittées à (a)  $700^\circ C$ , (b)  $800^\circ C$ , (c)  $1000^\circ C$  et (d)  $1200^\circ C$ . La figure (e) montre l'évolution de la taille des particules et des cristallites avec la température de frittage.<sup>8</sup>

Néanmoins l'un des points remarquables de ces études est d'avoir pu montrer d'une part la potentialité de ces systèmes pour des applications en spintronique et d'autre part le fait qu'une densification optimale du matériau n'était pas nécessaire pour exalter la LFMR.

Dans ce contexte, le concept de composite manganite/isolant de type 0 (*nanoparticule de dimension 0*) - 3 (*matrice de dimension 3*) semble prometteur. En effet, ce type d'architecture apparaît comme une voie séduisante pour contrôler en même temps les aspects complémentaires de taille et nature chimique des barrières tunnels.<sup>9</sup>

Cependant, si la stratégie de nanostructuration apporte une réponse à la nécessité de contrôler finement la microstructure, elle doit s'appuyer sur des procédés de frittage basse température afin d'éviter les modulations de valence du manganèse, l'évolution de la taille des particules

et la formation d'interphases entre le cœur et l'écorce. Aussi, parce qu'il est basé sur des réactions de dissolution-précipitation aux interfaces solide/solide *via* le solvant, le frittage hydrothermal apparait comme une solution élégante pour assurer la consolidation de ces assemblages.

Ainsi, l'approche multi-étape mise en œuvre (Figure IV-3) consiste à :

- élaborer des manganites nanométriques de type  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  riches en trous (l'objectif est d'atteindre un taux de  $Mn^{4+}$  de l'ordre de 35% afin d'optimiser le double échange, *i.e.* augmenter l'aimantation à saturation et la température de Curie – voir paragraphe IV.2.1). Il conviendra de cibler des tailles supérieures à 20 nm afin de s'affranchir du comportement superparamagnétique des nanoparticules.

- encapsuler ces nanoparticules de manganite dans une écorce de silice d'épaisseur définie dans une gamme de 1 à 5 nm (l'effet tunnel polarisé en spin a été observé pour des distances interparticulaires allant jusqu'à 4 nm).

- élaborer les composites de type 0-3 par frittage hydrothermal.

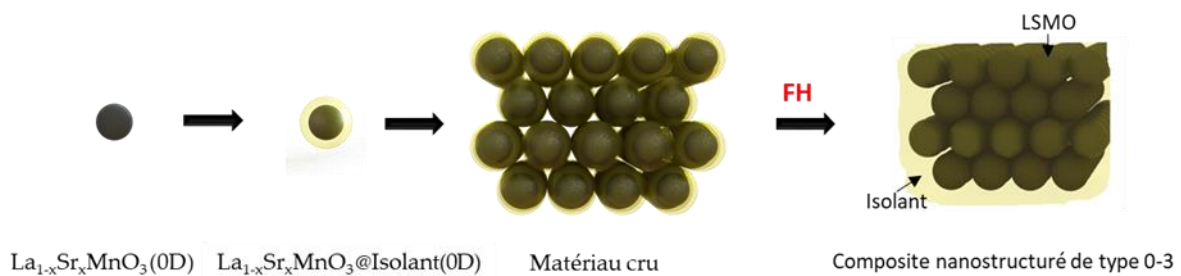


Figure IV-3 Stratégie d'élaboration d'un composite nanostructuré. FH : Frittage Hydrothermal.

Les composites obtenus ont été soumis à la chaîne de caractérisation présentée dans le chapitre 3 complétée par une évaluation préliminaire des propriétés électriques, magnétiques et de magnéto-transport. Ces mesures physiques ont été réalisées à l'Institut de Physique de Prague dans le cadre d'une collaboration avec Ondřej Kaman.

Notons que ce chapitre n'a pas l'ambition de proposer une étude rationalisée de l'évolution de la magnéto-résistance à bas champ en fonction de la microstructure des composites. Celle-ci eut été d'un intérêt manifeste mais n'a pu être développée dans le cadre de cette thèse, faute de temps. Notre objectif est de montrer que le frittage hydrothermal est un procédé adapté pour l'élaboration de composites de type 0-3, dans le strict respect du cahier des charges préalablement établi, à savoir qu'il est nécessaire d'éviter :

- la formation d'interphases entre le cœur et l'écorce,
- la variation de la valence du manganèse au cours du frittage,
- la croissance granulaire.

Nous nous limiterons donc à un cœur de composition et taille fixes ( $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ , 30-40 nm de taille) et une écorce de silice d'épaisseur 4-5 nm. Les nanoparticules cœur@écorce seront ensuite soumises au frittage hydrothermal dans les conditions de frittage optimales mises en évidence dans le chapitre 3.

## IV.2 Synthèse des poudres de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

### IV.2.1 Rappels sur les manganites de lanthane et de strontium ( $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ )

Les manganites de type pérovskite ont pour formule générale  $ABO_3$ . Le site A, le plus volumineux, est souvent occupé par un élément trivalent de la famille des terres rares (par exemple  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,...) ou par un alcalino-terreux ( $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,...). Le site B, moins volumineux, est généralement occupé par un (des) cation(s) de métal(aux) de transition (Mn, Cr, Ru, Ti, Ni...). Idéalement, la structure pérovskite est de symétrie cubique avec un groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . Les cations A occupent les sommets de la maille cubique, les cations B occupent le centre du cube et les ions oxygène  $O^{2-}$  occupent le milieu des six faces du cube (Figure IV-4 a). La structure pérovskite peut également être représentée sous la forme d'un empilement d'octaèdres  $BO_6$  liés entre eux par leurs sommets dans les trois directions de l'espace, l'élément A dans occupant les cavités cuboctaédriques (Figure IV-4b).

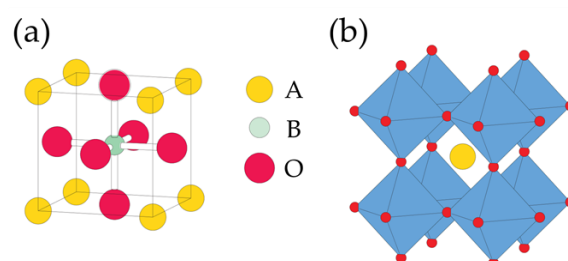


Figure IV-4 La structure pérovskite  $ABO_3$  (a) Représentation de la maille cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ , (b) Structure pérovskite sous la forme d'un empilement d'octaèdres  $BO_6$ .<sup>10</sup>

Selon la composition chimique, les pérovskites de manganèse peuvent être stabilisées dans une structure cubique, rhomboédrique, orthorhombique ou hexagonale (Figure IV-5). Le facteur de tolérance  $t$  (Équation IV-1), défini par Goldschmidt<sup>11</sup> et basé sur les relations de tangence cation-anion dans la maille, permet de définir la distorsion de la maille par rapport à la symétrie cubique idéale. Cette distorsion d'origine géométrique est induite par les différentes de tailles cationiques sur les sites A et B (Figure IV-5, Tableau IV-1).<sup>12-14</sup>

$$t = \frac{d_{\langle A-O \rangle}}{\sqrt{2}d_{\langle Mn-O \rangle}} = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_{Mn} \rangle + r_O)} \quad \text{Équation IV-1}$$

où  $d_{\langle A-O \rangle}$  et  $d_{\langle Mn-O \rangle}$  sont les longueurs moyennes des liaisons A-O et Mn-O ;  $r_O$  est le rayon ionique de l'oxygène,  $\langle r_A \rangle$  et  $\langle r_{Mn} \rangle$  sont respectivement les rayons ioniques moyens des cations sur présents les sites A et B (ions Mn).

Tableau IV-1 Symétrie des pérovskites selon les différents facteurs de tolérance  $t$ .

Facteur de Goldschmidt $t$	Symétrie de la pérovskite
$t < 0,96$	Orthorhombique
$0,96 < t < 1$	Rhomboédrique
$t = 1$	Cubique
$1 < t < 1,06$	Hexagonale

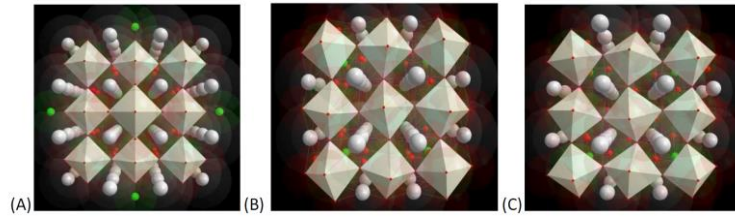


Figure IV-5 Charpente tridimensionnelle d'une structure pérovskite (A) cubique, (B) rhomboédrique, (C) orthorhombique.<sup>14</sup>

Des distorsions de nature électronique sont également rencontrées dans les pérovskites de manganèse. En champ octaédrique, les orbitales d du manganèse se séparent en un niveau de plus basse énergie triplement dégénéré (noté  $t_{2g}$ ) et un niveau de plus haute énergie doublement dégénéré (noté  $e_g$ ). Le remplissage de ces orbitales se fait en respectant la première règle de Hund : afin de minimiser l'énergie de répulsion coulombienne, les électrons vont adopter l'état donnant le spin maximal entraînant un fort couplage ferromagnétique intraatomique. Ainsi les 3 électrons d du manganèse +IV se répartissent sur les 3 niveaux dégénérés  $t_{2g}$ . Cependant, lorsque l'occupation des orbitales d est asymétrique, comme c'est le cas pour l'ion  $d^4 Mn^{3+}$  de configuration  $t_{2g}^3 e_g^1$ , le théorème de Jahn-Teller<sup>15</sup> stipule que les systèmes électroniques dégénérés sont instables et transitent vers des états de plus basse symétrie et de moindre énergie ce qui entraîne la levée de leur dégénérescence (Figure IV-6a). Ceci se traduit par une distorsion des octaèdres  $MnO_6$  (Figure IV-6b). On parle de distorsion Jahn-Teller.

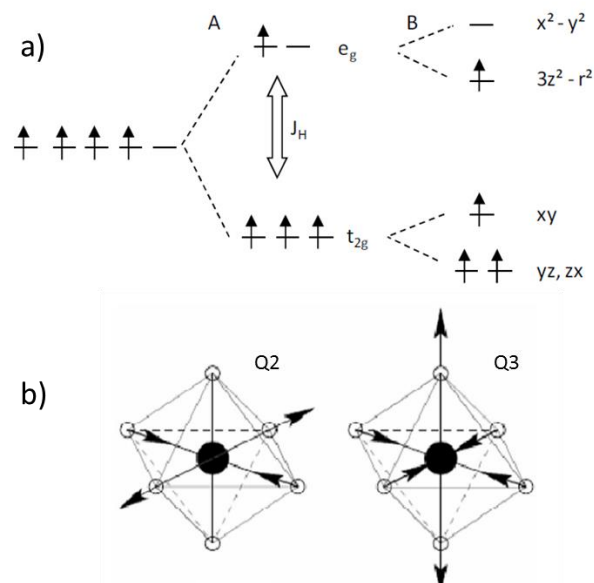


Figure IV-6 a) Représentation de la levée de dégénérescence des orbitales 3d du  $Mn^{3+}$  selon A) la théorie du champ cristallin et B) après la distorsion Jahn-Teller. b) Représentation schématique de la déformation Jahn-Teller de l'octaèdre  $MnO_6$  selon les modes de déformation  $Q_2$  et  $Q_3$ . En pratique, les modes  $Q_2$  et  $Q_3$  contribuent simultanément à la déformation du réseau.

La distorsion structurale, résultante des distorsions d'origines géométrique et électronique, va impacter notamment les angles de liaison Mn-O-Mn et donc les interactions magnétiques au cœur du matériau. Ces interactions magnétiques sont de deux types :

- interactions de super-échange : dans les oxydes magnétiques, les cations magnétiques sont séparés par des anions  $O^{2-}$  non magnétiques. Ils sont situés à une distance telle que les fonctions d'onde 3d des électrons appartenant à des cations voisins ne se recouvrent pas. L'interaction d'échange se fait donc par l'intermédiaire de l'anion  $O^{2-}$ , le recouvrement entre les orbitales 3d et 2p étant important. Ce modèle permet donc de prévoir, en fonction des orbitales cationiques d situées de part et d'autre de l'ion oxygène, la nature des interactions magnétiques entre cations. Le modèle de super échange a été proposé par Kramers,<sup>16</sup> repris par Anderson,<sup>17</sup> puis Goodenough<sup>18</sup> et affiné par Kanamori<sup>19</sup>. En résultent trois règles d'échange magnétique appelées règles de super échange de Goodenough-Kanamori présentées à la Figure IV-7.

cas	Configuration orbitale	Couplage par super échange	Description	
1		Couplage antiferromagnétique fort	Cation	<b>Mn<sup>3+</sup></b> Orbitales $t_{2g}$ à demi-remplies et une orbitale $e_g$ à demi remplie pointant dans la direction de l'anion
2		Couplage antiferromagnétique faible		<b>Mn<sup>4+</sup></b> Orbitales $t_{2g}$ à demi-remplies et une orbitale $e_g$ vide pointant dans la direction de l'anion
3		Couplage ferromagnétique faible	Anion	<b>O<sup>2-</sup></b> Orbitale $2p$ pleine

Figure IV-7 Règles de Goodenough-Kanamori permettant de connaître la nature de l'interaction magnétique de super échange.<sup>13</sup>

- interactions de double échange : les pérovskites de manganèse à valence mixte présentent la particularité de pouvoir présenter un comportement métallique dans leur état ferromagnétique. Le mécanisme de double échange proposé par Zener<sup>2</sup> repose sur un réel processus de transfert de charge qui associe la délocalisation des électrons  $e_g$  de  $Mn^{3+}$  vers  $Mn^{4+}$  à l'apparition d'une interaction ferromagnétique entre les spins de cœur localisés  $t_{2g}$  de  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  (Figure IV-8a).<sup>2,20,21</sup> Cette particularité a pour origine le fort couplage intraatomique de Hund qui impose un alignement parallèle entre le spin de l'électron  $e_g$  et le spin de cœur localisé  $t_{2g}$ . En conséquence, le transfert d'un électron de spin donné d'un manganèse à un autre devient plus facile quand l'orientation des spins de cœur  $t_{2g}$  de deux sites voisins est parallèle au spin porté par cet électron. Ainsi, les électrons  $e_g$  ont la particularité d'être à la fois « porteurs de spins » et « porteurs de charges ». En 1955, Anderson et Hasegawa généralisent ce modèle de double échange de Zener au cas des spins non colinéaires en traitant le spin de cœur ( $t_{2g}$ ) selon la physique classique et l'électron mobile ( $e_g$ ) selon la mécanique quantique.<sup>21</sup> Ils montrent que l'intégrale de transfert  $t_{eff}$  d'un électron entre deux ions Mn voisins sur des sites i et j dépend de l'angle  $\Theta_{ij}$  entre les directions des moments localisés sur chacun des deux sites d'après la relation :  $t_{eff} = t \cos(\Theta_{ij}/2)$  (Figure IV-8b). La probabilité de transfert est maximale pour  $\Theta_{ij} = 0$  (spins de cœur parallèles) et nulle pour  $\Theta_{ij} = 180^\circ$  (spins de cœur antiparallèles). L'énergie d'échange est donc plus faible quand le spin de l'électron itinérant ( $e_g$ ) est parallèle au spin de cœur de tous les manganèses.

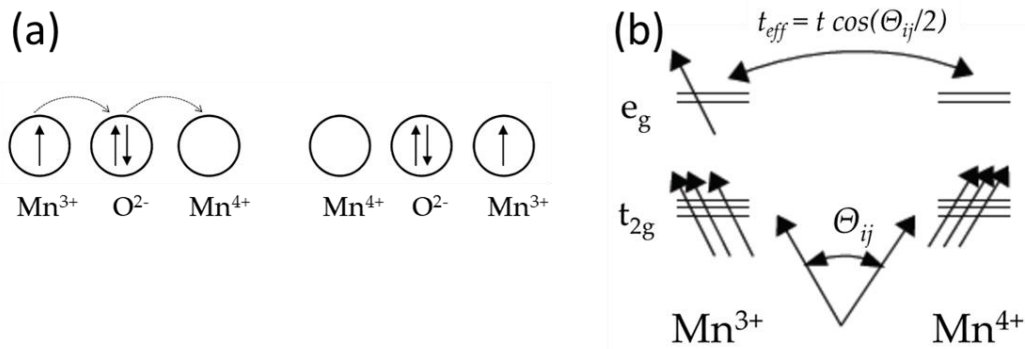


Figure IV-8 (a) Mécanisme de double échange par un transfert simultané de l'électron d'un ion  $Mn^{3+}$  vers un ion  $Mn^{4+}$  via l'oxygène.<sup>13,22</sup> (b) Interaction de double échange entre un ion  $Mn^{3+}$  et un ion  $Mn^{4+}$  dont les spins de cœur font un angle  $\Theta_{ij}$  entre eux.<sup>13</sup>

Ainsi, les manganites à valence mixte sont des matériaux dont le comportement magnétique est particulièrement complexe en raison d'une compétition entre des interactions magnétiques qui induisent une localisation électronique (super échange) et des interactions magnétiques qui favorisent la délocalisation des électrons (double échange). On comprend aisément que la distorsion structurale impacte fortement cette compétition, l'écart à l'idéalité de l'angle Mn-O-Mn défavorisant fortement le double échange. Cette compétition est aussi particulièrement sensible à la valence du manganèse. Dans les pérovskites  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , il a été montré que le double échange est prédominant pour une concentration en ions  $Mn^{4+}$  de l'ordre de 30 à 35 %. Au-delà de cette concentration, la distorsion structurale diminue (moins d'ions Jahn-Teller  $Mn^{3+}$ ) mais le double échange entre en compétition avec les interactions  $Mn^{4+}$ -O- $Mn^{4+}$  antiferromagnétiques par super échange.

De plus, ces matériaux sont le siège d'autres effets qui perturbent leur comportement : formation de polarons magnétiques liés à l'interaction électron-phonon, inhomogénéités de valence au cœur du matériau... En résultent des diagrammes de phase magnétiques très complexes, à l'image de celui de la solution solide  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (Figure IV-9).<sup>23</sup> Ainsi, dans la solution solide  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , les manganites sont ferromagnétiques lorsque  $x$  est compris entre 0,10 et 0,49. L'état de métal ferromagnétique apparaît pour des valeurs de  $x$  supérieures à 0,17, grâce à la prédominance des interactions de double échange favorisée par le taux de  $Mn^{4+}$  et par une distorsion structurale plus faible.

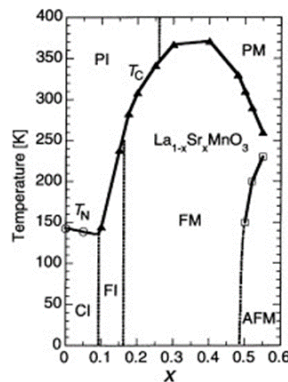


Figure IV-9 Diagramme de phases magnétiques et électroniques de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ .<sup>23</sup> Légende : CI-frustration de spins (canting), PI-Paramagnétique/isolant, FI-Ferromagnétique/isolant, FM-ferromagnétique, PM-Paramagnétique/métallique, AFM-Antiferromagnétique/métallique.  $T_N$  : température de Néel.



A ces effets complexes bien connus dans le cas des matériaux massifs se rajoutent ceux liés à l'aspect nanomatériaux. D'une part, ces nanomatériaux sont obtenus généralement dans des conditions plus douces de température, ce qui a pour effet de favoriser l'oxydation du manganèse en  $Mn^{4+}$  et d'induire une sous-stœchiométrie cationique. La conséquence est l'apparition du ferromagnétisme pour des taux de strontium beaucoup plus faibles et une modification des températures de Curie (Figure IV-10).<sup>24</sup>

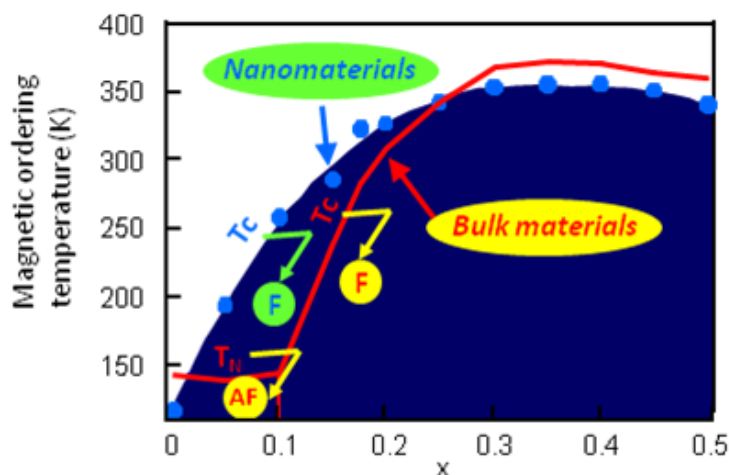


Figure IV-10 Evolution de la température d'ordre dans la solution solide  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  dans un état massif (rouge, diagramme simplifié) ou à l'état de nanomatériaux (bleu).<sup>24</sup>

De plus, il a été montré que, dans les nanomatériaux, les grains se comportaient comme des particules de type cœur@écorce avec un cœur magnétiquement ordonné et une écorce non magnétique, appelée couche morte, sujette à un désordre magnétique. La conséquence est une diminution de l'aimantation.<sup>25</sup> Notons que l'influence de cette couche morte sur la température d'ordre est soumise à controverse.

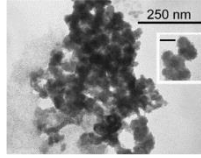
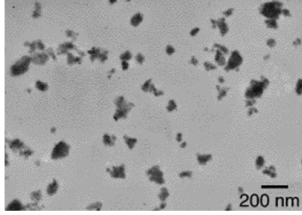
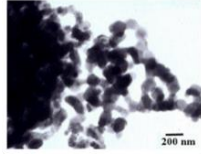
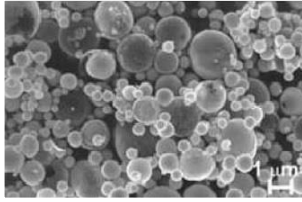
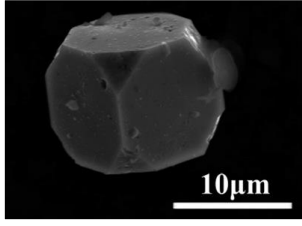
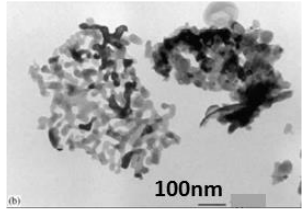
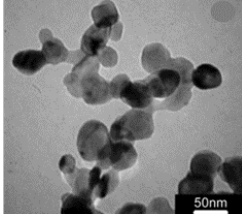
Dans le cadre de ce projet, le matériau choisi est de composition  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$  car celui-ci est ferromagnétique métallique à température ambiante (il présente la température de Curie la plus élevée) et il est dans une gamme de composition moins sensible aux effets de non-stœchiométrie en raison de son taux de  $Mn^{4+}$  déjà élevé.<sup>24</sup>

## IV.2.2 Quelques méthodes de synthèse des particules de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

Les pérovskites de manganèse  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (LSMO) sont des matériaux particulièrement étudiés car ils présentent de nombreuses applications potentielles dans des domaines tels que le stockage de l'information, l'électronique, les piles à combustible, la dépollution automobile, biomédecine, etc. Ainsi, dans le cadre du développement des LSMO nanométriques pour ces différentes applications, plusieurs méthodes de synthèse ont été étudiées.<sup>13</sup>

Dans cette partie, une liste non exhaustive des méthodes de synthèse fréquemment rencontrées pour obtenir des LSMO est présentée en mettant en exergue leurs principaux avantages et inconvénients (Tableau IV-2).

Tableau IV-2 Récapitulatif des principales techniques utilisées pour la synthèse des pérovskites de manganèse nanométriques. Réadaptation du tableau récapitulatif proposé par Epherre.<sup>13</sup> \*Référence dans laquelle se trouve la micrographie présentée.

Technique	Caractéristiques	Morphologie	Références
<b>Lyophilisation + broyage énergétique</b> ( $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ )	<b>Avantage</b> Bonne composition cationique <b>Inconvénient</b> Forte agrégation		*Koksharov <i>et al.</i> <sup>26</sup>
<b>Voie céramique + broyage énergétique</b> ( $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ )	<b>Avantage</b> Bonne composition cationique <b>Inconvénients</b> Amorphisation due au broyage, agrégation, perte des propriétés magnétiques		*Uskoković <i>et al.</i> <sup>27</sup> Phuc <i>et al.</i> <sup>28</sup> Villanueva <i>et al.</i> <sup>29</sup>
<b>Co-précipitation</b> ( $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ )	<b>Avantages</b> Bonne composition, accès à de faibles tailles <b>Inconvénients</b> Frittage, agrégation liée au recuit		*Uskoković <i>et al.</i> <sup>30</sup>
<b>Spray pyrolyse</b> ( $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ )	<b>Avantages</b> Bonne composition, matériau homogène et particules sphériques <b>Inconvénients</b> Large dispersion en taille, dispositif cher, quantités faibles		*Melnikov <i>et al.</i> <sup>31</sup> Atsarkin <i>et al.</i> <sup>32</sup>
<b>Synthèse Solvothermale</b> ( $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ )	<b>Avantages</b> Bonne composition, morphologie contrôlée <b>Inconvénients</b> Contrôle morphologique uniquement pour les particules de tailles micrométriques		*Hou <i>et al.</i> <sup>33</sup>
<b>Pechini</b> ( $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ )	<b>Avantages</b> Bonne composition, accès à de faibles tailles <b>Inconvénient</b> Agrégation liée au recuit		*Vasseur <i>et al.</i> <sup>34</sup> Pollert <i>et al.</i> <sup>35</sup> Pollert <i>et al.</i> <sup>36</sup> Kaman <i>et al.</i> <sup>37</sup>
<b>Autocombustion</b> ( $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ )	<b>Avantages</b> Bonne composition cationique, tailles nanométriques <b>Inconvénient</b> Agrégation liée au recuit		*Epherre <i>et al.</i> <sup>24</sup>

Les inconvénients majeurs des méthodes de synthèse de LSMO présentées dans le Tableau IV-2 sont non seulement liés à l'agrégation des particules mais aussi au mauvais contrôle de la taille et/ou de la morphologie des particules.

Avec l'objectif de synthétiser des nanoparticules non agrégées, de taille et de morphologie contrôlées (~30-40nm, faible dispersion en taille) pour optimiser la densification du composite manganite/isolant de type 0-3, nous avons exploré la synthèse par la méthode des sels fondus.

#### IV.2.2.1 Synthèse de $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ par la méthode des sels fondus

La synthèse par la méthode des sels fondus est l'une technique simple à mettre en œuvre qui permet d'obtenir des particules cristallisées, non ou peu agrégées, avec une bonne pureté phasique et ce à des températures relativement basses et sur des courtes durées.

Les sels ionisés à l'état fondu représentent une classe particulière de solvants. Leurs propriétés à l'état liquide sont similaires à celles des solvants classiques, exception faite de la concentration ionique et donc de la conductivité électrique, qui est beaucoup plus élevée par rapport aux électrolytes aqueux ou organiques classiquement utilisés (par ex.  $\sigma_{KNO_3}=13,9.10^6 \text{ S.m}^{-1}$  et  $\sigma_{H_2O}=5,5.10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$ ). Ils permettent i) d'abaisser la température de synthèse, ii) une bonne homogénéité structurale de la phase formée en raison d'une diffusion optimale des espèces et, iii) le contrôle de la taille et de la morphologie des particules et iv) un contrôle de l'agglomération.<sup>38</sup>

Selon Kimura et Yamagushi,<sup>39</sup> la formation des particules se fait par un processus de germination - croissance. Lors de la première étape, les précurseurs sont dissouts dans le sel fondu, diffusent dans le sel et forment les germes solides suite à la sursaturation. Une fois tout le réactif consommé, la formation des particules se fait par un phénomène de mûrissement d'Ostwald. En effet, les germes dispersés dans les sels fondus ont une certaine distribution en taille ; ceux qui ont une taille inférieure à la taille critique sont re-dissouts dans le sel fondu, puis précipitent à la surface des germes dont les tailles sont supérieures à la taille critique.

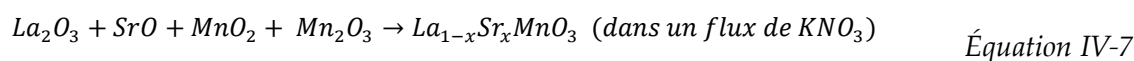
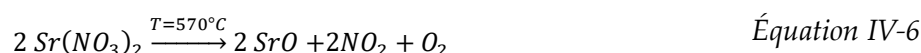
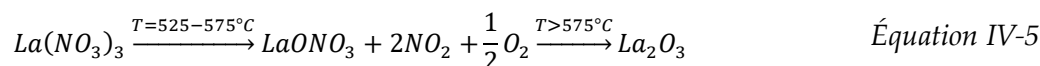
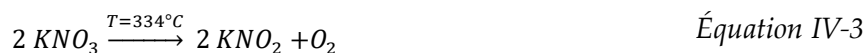
Pour la synthèse des nanomatériaux de type oxyde, les nitrates alcalins sont souvent préférés aux chlorures, aux sulfures (Tableau IV-3) étant donné qu'ils ont un bas point de fusion, ce qui permet d'abaisser les températures de synthèse.

Tableau IV-3 Température de fusion des différents sels.<sup>40</sup>

	Point de fusion (°C)		
	Carbonate	Nitrate	Sulfate
Li	723	225	857
Na	858	307	884
K	893	334	1076
Eutectique Li-Na	-	132	535
Eutectique Na-K	704	225	830

Dans le cas particulier de la synthèse des LSMO par la méthode des sels fondus (MSS), les précurseurs tels que le nitrate de lanthane hexahydrate ( $La(NO_3)_3.6H_2O$ ), le nitrate de strontium ( $Sr(NO_3)_2$ ), le nitrate de manganèse tétrahydrate ( $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ ) sont très souvent privilégiés.<sup>41-44</sup> Dans la plupart des cas, la réaction se déroule dans du  $KNO_3$ ,<sup>40, 42, 44</sup> même si d'autres sels comme le  $NaNO_2$ <sup>43</sup> ou le mélange eutectique  $KNO_3-NaNO_3$ <sup>41</sup> peuvent être utilisés.

Tout en rappelant que les précurseurs  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  et  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  se déshydratent respectivement à 126 et 129°C, un ensemble de réactions chimiques (Equations IV-2 à IV-7) permettant d'accéder à la phase pérovskite dans un flux de  $KNO_3$  sont proposées :<sup>45</sup>



La température de synthèse des LSMO dans  $KNO_3$  se situe entre 570°C, température à laquelle tous les précurseurs sont décomposés et 750°C, température au-delà de laquelle le nitrate de potassium  $KNO_3$  se décompose suivant l'Équation IV-8.<sup>45</sup>



Le développement de la synthèse de LSMO par MSS dans le cadre de cette thèse a débuté par la reproduction du protocole de Tian *et al.*<sup>41</sup> (Protocole IV-1).

#### Protocole IV-1

Les précurseurs de nitrate de lanthane, de strontium et de manganèse sont introduits en proportions stœchiométriques dans un mélange de  $NaNO_3$  et  $KNO_3$  (ratio molaire Na:K de 2:1). Le mélange des poudres est broyé pendant 10 minutes dans un mortier en agate, placé dans un creuset en nickel, puis chauffé à 550°C pendant 3h sous air. Après refroidissement, le solide noir qui résulte de la réaction est introduit dans un bécher contenant du 2-pyrrolidone. Ce mélange est porté à 240°C jusqu'à dissolution complète du sel afin de donner lieu à une suspension. Une fois la suspension refroidie à température ambiante, le précipité est séparé par centrifugation, lavé dans de l'éthanol et séché sous vide à 140°C.

La poudre de LSMO obtenue avec ce protocole est polyphasée, le diffractogramme révélant la présence d'une phase de LSMO et d'une phase secondaire de  $\beta-Mn_2O_3$  (Figure IV-11a). La contribution amorphe observée entre l'angle 23 et 37° sur le diffractogramme (Figure IV-11a) et la micrographie MET (Figure IV-11b) confirment la présence d'une quantité importante de 2-pyrrolidone dans la poudre. Ces différentes observations mettent en doute la reproductibilité du protocole, d'où la nécessité de le retravailler.

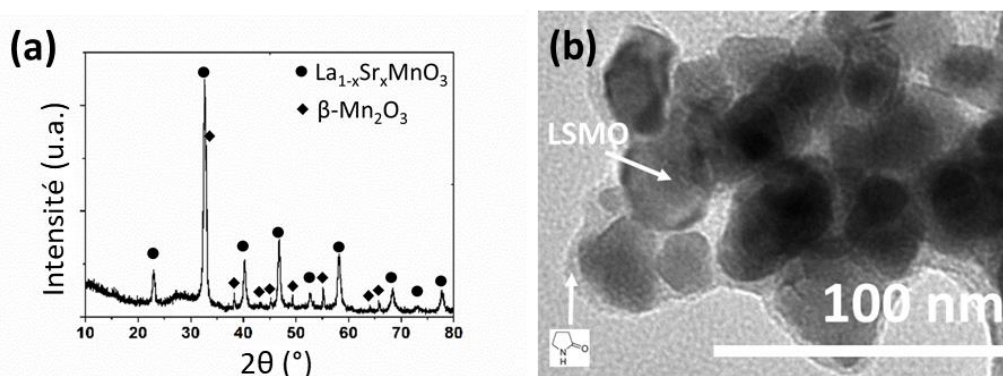


Figure IV-11 (a) Diffractogramme, (b) Micrographie MET de la poudre de LSMO obtenue suivant le protocole IV-1.

Des optimisations ont donc été proposées dans le cadre de cette thèse afin d'avoir un protocole reproductible, permettant d'avoir une phase pure et de composition chimique adéquate. Une étude rationalisée, non présentée ici, a été menée. Les paramètres ayant été modifiés sont : 1) l'utilisation d'un creuset en platine au lieu d'un creuset en nickel afin de palier à toute éventuelle formation d'un nickelate de lanthane ( $\text{LaNiO}_3$ ), une pérovskite du même groupe d'espace (R-3c) que les LSMO, 2) l'augmentation de la température de synthèse (de 550°C à 700°C) afin d'éviter la présence d'une phase secondaire de  $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , 3) l'utilisation du nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) seul au lieu d'un mélange  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  étant donné qu'il reste sous forme de flux dans la gamme de température permettant la formation de LSMO, mais aussi pour limiter le nombre de réactifs, 4) utiliser une quantité de sel suffisante permettant une bonne diffusion d'espèces lors de la nucléation-croissance de LSMO, 5) Optimiser le lavage des nanoparticules en s'affranchissant de la présence de composés organiques, et en privilégiant les lavages à l'eau. Une courte étape finale de broyage permet d'assurer la désagglomération des nanoparticules. Le protocole optimisé de synthèse de  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  est défini ci-dessous (Protocole IV-2).

#### Protocole IV-2

2,454 g d'un mélange stœchiométrique de nitrates  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, 99%),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Sigma Aldrich, 99%),  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, 98% -  $x=4$ ) et 7,279g de  $\text{KNO}_3$  (Sigma Aldrich, 99%) sont introduits dans un creuset en platine. Le ratio molaire Mn:K est de 1:9. Le creuset est couvert d'une feuille d'or pour éviter les projections dans le four, puis le mélange est chauffé à 700°C pendant 3h sous air dans un four à moufle Nabertherm Controller P320. A la fin du cycle thermique, un solide noir est obtenu. Celui-ci est lavé avec de l'eau ultrapure (18,2 M $\Omega$ .cm, produite avec Millipore A10 Milli-Q). Deux cycles de lavage sont d'abord effectués avec 400mL d'eau à 100°C (dans un bécher de 500mL) et sous agitation mécanique (300rpm) afin d'enlever un maximum de  $\text{KNO}_3$  (solubilité de  $\text{KNO}_3$  à 100°C : 2460g.L<sup>-1</sup>)<sup>46</sup>. Par la suite, trois cycles de centrifugation (2500rpm, 5min) -redispersion (ultrasons, 10min) sont effectués à température ambiante (solubilité de  $\text{KNO}_3$  à température ambiante 357g.L<sup>-1</sup>) avec 30mL d'eau dans un tube conique Falcon® de 50mL. La poudre est par la suite séchée pendant 48h dans une étuve à 70°C. Environ 800mg de poudre noire sont obtenus. Cette synthèse est reproduite autant de fois que nécessaire pour obtenir la quantité de poudre souhaitée.

L'analyse élémentaire des nanoparticules de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  par ICP-OES permet de déterminer que les rapports cationiques La/Mn et Sr/Mn sont respectivement de  $0,67 \pm 0,02$  et  $0,32 \pm 0,01$ , ce qui est très proche de la composition visée  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ .

Le matériau cristallise dans une structure pérovskite de symétrie rhomboédrique avec un groupe d'espace R-3c. Les paramètres de maille, affinés à l'aide du programme Fullprof (fonction de profil pseudo Voigt de type Thompson-Cox-Hastings), sont  $a=5,469 \text{ \AA}$ ,  $c=13,472 \text{ \AA}$

et le volume de la maille est de  $348.90 \text{ \AA}^3$  (Figure IV-12). Ces valeurs sont élevées au regard des données de la littérature.<sup>42, 43, 47</sup> Ceci suggérerait une réduction importante du manganèse 4+ en manganèse 3+ (ion plus gros) ce qui est incohérent compte tenu des conditions très oxydantes dans lesquelles se déroule la synthèse. Notons la présence d'une impureté  $SrMnO_3$  (de groupe d'espace  $P63/mmm$ ), détectée en faible quantité, prise en compte dans l'affinement de profil. Cette divergence des paramètres de maille nous amène à nous interroger sur l'homogénéité en composition des nanoparticules et sera rediscutée lors de la caractérisation des propriétés magnétiques du matériau.

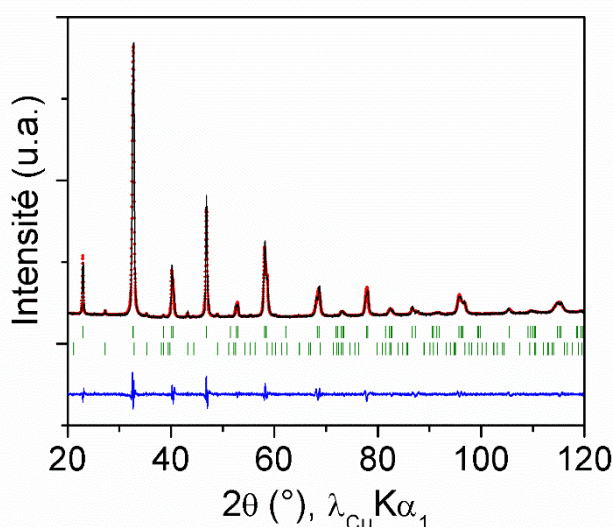


Figure IV-12 Diffractogrammes de  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$  observé (noir), calculé (affinement de profil, rouge) et profil différence (bleu). Les positions de Bragg de LSMO et  $SrMnO_3$  apparaissent en symboles verticaux.

La taille moyenne des cristallites déterminée par affinement de profil des diffractogrammes est de  $32 \pm 1 \text{ nm}$ , très proche de la taille des particules observée par microscopie électronique en transmission (Figure IV-13). Ceci indique que les particules sont monocristallines. Elles présentent une jolie morphologie très facettée qui atteste de leur cristallinité. La distribution en taille est centrée sur 27 nm et révèle une polydispersité ( $\pm 8 \text{ nm}$ ) faible vis-à-vis des résultats obtenus avec des voies de synthèse telles que l'autocombustion<sup>13, 24</sup> ou même la voie sol-gel<sup>14, 35</sup>, voies classiquement utilisées dans le groupe pour l'élaboration des manganites nanométriques.

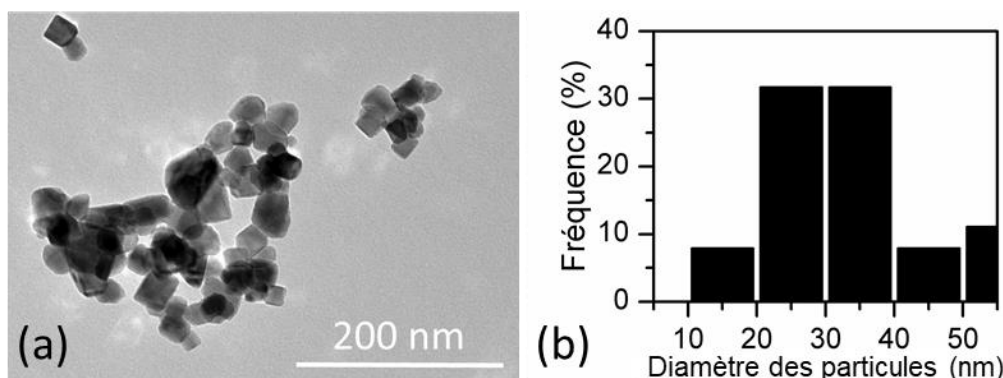


Figure IV-13 a) Micrographie de MET et b) distribution en taille des nanoparticules  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$  obtenues par la méthode des sels fondus.

La synthèse par la méthode des sels fondus permet d'élaborer des nanoparticules de morphologie plutôt régulière au détriment peut être d'une composition chimique homogène (ce point sera rediscuté ultérieurement). Notre objectif premier étant de valider la faisabilité d'élaborer un composite de type 0-3 dense, nous avons privilégié la morphologie plus régulière des manganites obtenus par sels fondus et avons donc retenu cette méthode de synthèse.

### IV.3 Elaboration des nanoparticules de $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3@SiO_2$

Dans notre stratégie de fabrication de composites, la deuxième étape consiste en une encapsulation des manganites de lanthane et de strontium par une couche fine d'isolant. La silice est choisie comme isolant non magnétique afin de répondre aux critères attendus sur la barrière tunnel. De plus, le groupe « Chimie des nanomatériaux » de l'ICMCB dans lequel se déroule cette thèse dispose d'un savoir-faire très important sur ce matériau.

#### IV.3.1 Protocole d'encapsulation mis en œuvre dans les thèses précédentes

La technique d'encapsulation d'un oxyde dans une couche de silice a été mise au point au sein du laboratoire par Mornet pour des nanoparticules de  $\gamma Fe_2O_3@SiO_2$ ,<sup>48</sup> puis adaptée à  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  par Vasseur<sup>14</sup>, puis Epherre<sup>13</sup>. Dans ce cas, l'encapsulation se fait en 3 étapes : l'activation de la surface des particules, la stabilisation colloïdale dans le milieu réactionnel appelée peptisation, puis l'encapsulation proprement dite dans la coque de silice.

##### IV.3.1.1 Activation de la surface et peptisation des nanoparticules

Les particules de manganites de lanthane et de strontium  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  obtenues par la plupart des techniques présentées dans le Tableau IV-2 sont fortement déshydratées en surface suite aux hautes températures d'élaboration mises en œuvre. Ainsi faiblement pourvues en groupes hydroxyles protonables, leur potentiel zêta est généralement faible, souvent situé entre -10 et +10 mV (Figure IV-14).<sup>49</sup>

L'augmentation de la densité d'hydroxyles en surface est généralement obtenue par un traitement des particules en milieu acide (Figure IV-15). Or, dans le cas de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , ce traitement peut entraîner une dissolution préférentielle des ions  $La^{3+}$  et  $Sr^{2+}$ , ce qui permet entre autres d'abaisser le pouvoir floculant des particules étant donné que celui-ci dépend des charges de surface.

Vasseur a montré que la courbe d'évolution du potentiel zêta en fonction du pH est très différente avant et après l'activation de la surface de nanoparticules  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (préparée par voie-gel) par l'acide nitrique (Figure IV-15).<sup>14</sup> Pour les particules activées, il constate que :

1) à  $pH < 3$ , le potentiel zêta s'annule suite à la dissolution des particules en raison d'un contact prolongé avec l'acide ;

2) à  $3,5 < pH < 7$ , les particules présentent une charge positive attribuable à des fonctions hydroxyles protonées portées par les atomes de manganèse ( $MnOH_2^+$ ). De plus, le point de charge nulle (PCN) est aux environs de pH 7, très voisin de celui du  $\beta$ - $MnO_2$  (pH 7,3) ;

3) à  $pH > 7$ , les particules présentent une charge de surface négative, attribuable aux mêmes hydroxyles, mais cette fois déprotonés ( $MnO^-$ ).

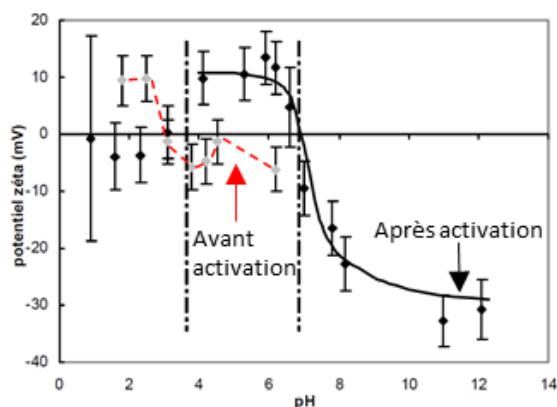


Figure IV-14 Evolution du potentiel zêta avec le pH pour les particules  $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$  broyées ( $\blacklozenge$ ) avant activation et ( $\blacklozenge$ ) après activation de leur surface par l'acide nitrique.<sup>14</sup> Le trait discontinu rouge a été ajouté comme guide à l'œil des points de mesure de potentiel zêta avant l'activation de surface.

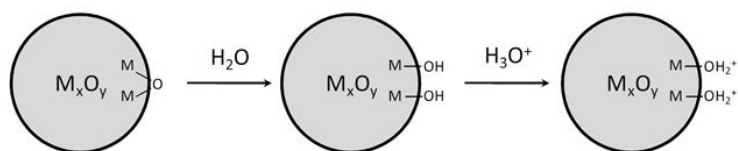


Figure IV-15 Représentation schématique de l'activation des particules d'oxyde par hydrolyse et protonation des sites de surface en milieu acide.<sup>13</sup>

Après l'étape d'activation, il est également important de s'assurer de la stabilité colloïdale des particules dans le milieu hydroalcoolique basique (Stöber) dans lequel l'encapsulation par la silice doit être conduite, pour être en mesure de créer une écorce de silice autour de chaque nanoparticule et non autour d'un agrégat de nanoparticules. Or dans ce milieu, la forte concentration d'ions ammonium peut avoir pour effet l'écrantage des charges de surface des particules entraînant un abaissement de leur potentiel de surface, et par conséquent leur agrégation et la déstabilisation du sol. Afin de remédier à cela, un agent dispersant comme l'acide citrique peut être utilisé. Expérimentalement, une solution aqueuse de celui-ci est mélangée à la dispersion des particules de pérovskite activées. Après le lavage, la peptisation a lieu en ajoutant une base (ammoniaque dans notre cas) afin de déprotoner les fonctions acide carboxylique en carboxylates et permettre ainsi la redispersion des particules sous l'effet de répulsions électrostatiques (Figure IV-16). Ceci permet également d'élargir la zone de pH pour laquelle la stabilité colloïdale est assurée, généralement pour toutes les valeurs au-delà de pH 5-6.<sup>13, 50</sup>

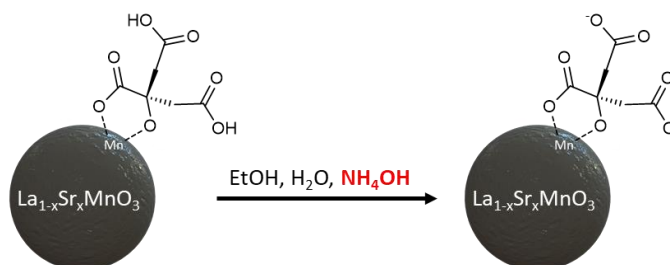


Figure IV-16 Représentation schématique de la complexation de la surface d'une nanoparticule de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  par une molécule d'acide citrique ; ainsi que de sa déprotonation en milieu basique. Le schéma est réalisé en s'inspirant du modèle de complexation de la surface d'un oxyde par de l'acide citrique, proposé par Devoldere.<sup>50</sup>



### IV.3.1.2 Encapsulation par une couche de silice

Après avoir formé une suspension colloïdale stable de particules de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , l'encapsulation s'effectue par hydrolyse/polycondensation du tétraéthylorthosilicate (TEOS) en milieu Stöber<sup>51</sup> (eau-éthanol-ammoniaque).

L'épaisseur  $e$  de la couche de silice dépend de la quantité de TEOS ajoutée. Le volume de TEOS à ajouter,  $V_{TEOS}$ , peut être calculé selon l'Équation IV-9 :

$$V_{TEOS} = \frac{M_{TEOS} \rho_{SiO_2} m_{LSMO} (d + 2e)^3 - d^3}{d_{TEOS} M_{SiO_2} \rho_{LSMO} d^3} \quad \text{Équation IV-9}$$

où  $M_{TEOS}$  est la masse molaire du TEOS (208,3 g.mol<sup>-1</sup>),  $d_{TEOS}$  est la densité du TEOS ( $d_{TEOS} = 0,94$ ),  $\rho_{SiO_2}$  est la masse volumique de la silice (2,1 g.cm<sup>-3</sup>),  $M_{SiO_2}$  est la masse molaire de  $SiO_2$  (60,1 g.mol<sup>-1</sup>),  $m_{LSMO}$  la masse de particules de manganites introduite (en g),  $\rho_{LSMO}$  est la masse volumique des particules de manganite (6,5 g.cm<sup>-3</sup>),  $d$  est le diamètre moyen des particules à encapsuler (en cm) et  $e$  est l'épaisseur de la couche de silice visée (en cm).

Cette méthode permet de réaliser en une étape des épaisseurs homogènes de silice de quelques nm à quelques dizaines de nm, voire plusieurs centaines de nm en répétant le protocole plusieurs fois.

### IV.3.2 Adaptation du protocole d'encapsulation aux nanoparticules de $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ obtenues par la méthode des sels fondus

Le protocole développé au laboratoire dans le cadre de la thèse de Epherre<sup>13</sup> afin d'avoir des nanoparticules de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3@SiO_2$  non agrégées a été réadapté pour l'encapsulation des nanoparticules obtenues par la méthode des sels fondus.

L'étude de l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH des nanoparticules  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$  obtenues par la méthode des sels fondus (Figure IV-17) montre que les valeurs de potentiel zêta tout comme celle du PCN sont comparables à celles des nanoparticules obtenues par voie sol-gel ayant subi l'étape d'activation par l'acide citrique (*cf.* Figure IV-14). Dans ces conditions, nous avons décidé de ne pas appliquer de traitement acide préalablement à l'étape de citration de façon à ne pas dissoudre les nanoparticules de manganites. En effet, cette étape était appliquée lors des études précédentes uniquement pour dissoudre les cous de frittage entre les grains suite à l'étape de recuit appliquée après synthèse GNP.

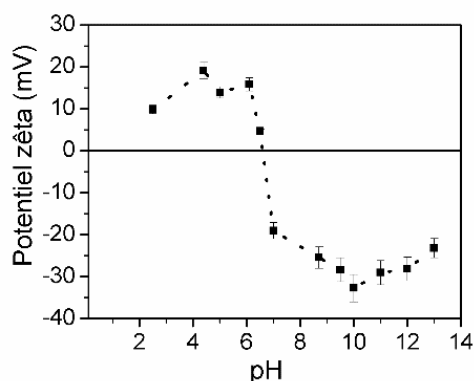


Figure IV-17 Evolution du potentiel zêta avec le pH des nanoparticules de  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$  préparées par la méthode des sels fondus suivant le protocole IV-1.

L'étape d'encapsulation proprement dite dans le milieu Stöber a été menée après traitement des nanoparticules dans un broyeur planétaire pendant 1 h ou 12 h (utilisé dans le protocole proposé par Epherre<sup>13</sup>). Les micrographies MET de la Figure IV-18 montrent que la taille des cœurs magnétiques de  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$  diminue fortement avec le temps de broyage. Le temps de broyage de 1h est alors choisi car il permet de préserver la taille des particules de départ.

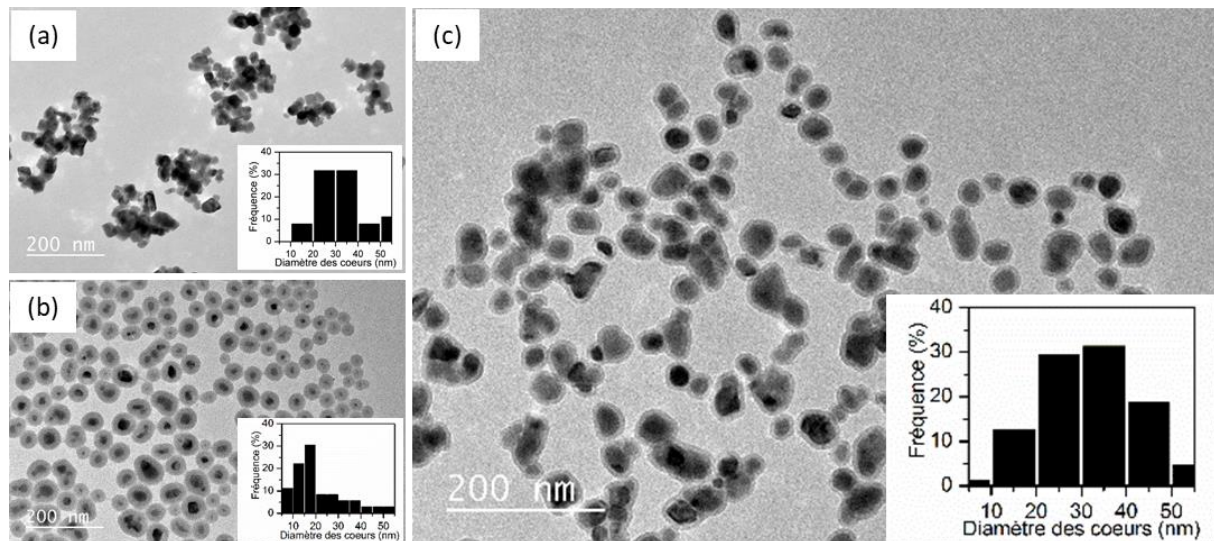


Figure IV-18 Micrographies MET de (a) nanoparticules de  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$  obtenues par la méthode des sels fondus, et nanoparticules de  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3 @SiO_2$  obtenues après un broyage de (b) 12 h et (c) 1 h.

Le protocole optimisé dans le but d'avoir des nanoparticules de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3@SiO_2$  est le suivant :

### Protocole IV-3

1,1g de nanoparticules de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  synthétisées selon le protocole IV-2 sont introduites dans une jarre en agate de 45mL avec 18 billes ( $\varnothing = 10$  mm) et broyées à l'aide d'un broyeur planétaire (Fritsch-Pulverisette) à 200 rpm pendant 2 fois 30 minutes en mode reverse (changement du sens de rotation après un cycle de broyage de 30 minutes).

1 g de ces nanoparticules broyées sont placées dans un tube Falcon® de 50mL. 30 mL d'une solution de 0,2M d'acide citrique y sont ajoutés et l'ensemble est mélangé pendant 1 minute au vortex, puis dispersé pendant 10 minutes dans un bain à ultrasons. Après centrifugation (3500rpm, 5min), le surnageant est éliminé et les particules sont lavées dans 40 mL d'eau ultrapure (18,2 M $\Omega$ .cm, produite avec Millipore A10 Milli-Q) pendant 5 minutes à l'aide d'un vortex. Une fois lavées, les particules et l'eau sont séparées par centrifugation (3500rpm, 5min). Pour peptiser les particules, 10 mL d'eau ainsi que 2-3 gouttes d'ammoniaque sont ajoutés au culot. La suspension stable ainsi obtenue est injectée goutte à goutte dans 400mL d'une solution éthanol/eau/ammoniaque de proportion volumique 75/20/5 % contenue dans un ballon de 1L placé dans un bain à ultrasons. Selon l'épaisseur de silice souhaitée, un volume  $V_{TEOS}$  de tétraéthylorthosilicate (TEOS) déterminé à l'aide de l'Équation III-4 est ajouté dans le ballon, qui est cette fois placé sur une table à bascule. Après que le TEOS soit ajouté, le ballon est scellé à l'aide d'un film polymère (Parafilm® M) et laissé sous agitation pendant une nuit.

Les nanoparticules cœur@écorce ainsi obtenues sont présentées sur les Figure IV-18c et Figure IV-19.

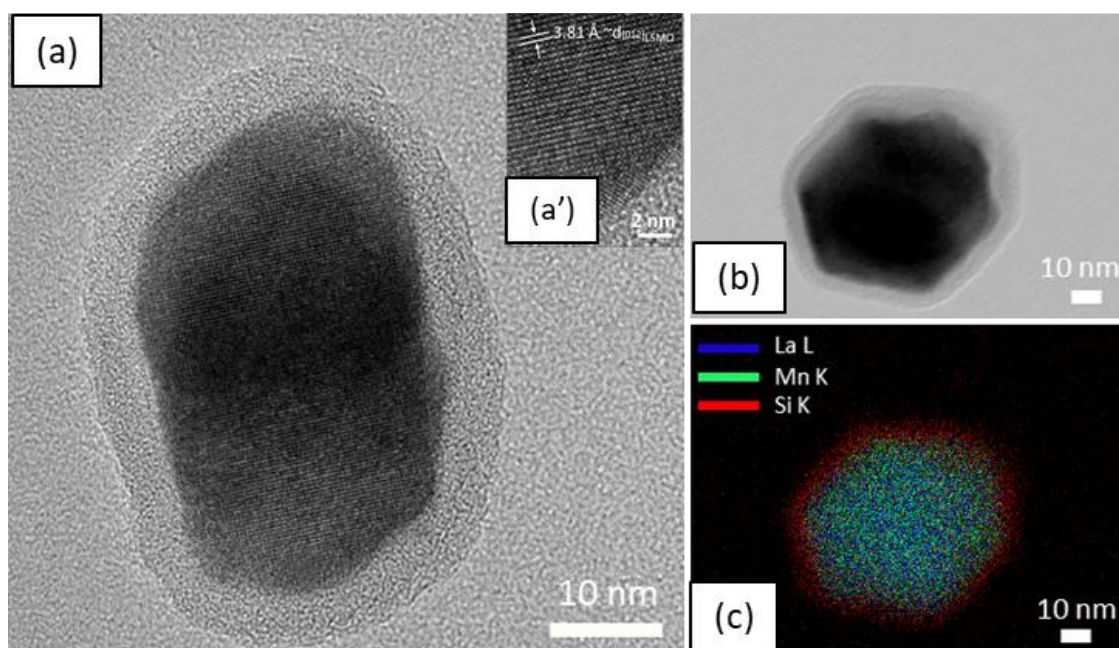


Figure IV-19 a-a') Micrographies MET-HR d'une nanoparticule de  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3@SiO_2$  (caractéristique de l'ensemble des nanoparticules) (b-c) Images STEM-EDS d'une nanoparticule de  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3@SiO_2$ .

La Figure IV-18c met en évidence que l'encapsulation des nanoparticules  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$  s'est faite de manière optimale et que les nanoobjets  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3@SiO_2$  sont majoritairement de type mono-cœur. L'uniformité de la couche de silice de 4-5nm est également mise en évidence par MET-HR (Figure IV-19a). La Figure IV-19a' confirme la cristallinité du cœur manganite, caractérisée notamment par une distance interréticulaire de 3,81Å qui correspond à la réflexion (012) dans la maille hexagonale. Une analyse STEM-EDS (Figure IV-19b-c) permet de confirmer la nature chimique de l'écorce de silice autour du cœur de  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ .

La spectroscopie infrarouge (Figure IV-20) permet également de confirmer la présence de la couche de silice. Ce spectre confirme l'hydroxylation de la couche de silice *via* la bande située à  $950\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des groupements silanols.<sup>52, 53</sup> La bande à  $640\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation Mn-O-Mn dans le cœur manganite.<sup>24, 54</sup>

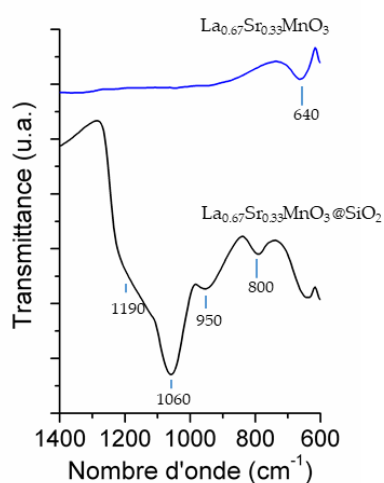


Figure IV-20 Spectres infrarouge des poudres de  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$  et  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3@SiO_2$

Les diffractogrammes des nanoparticules avant et après encapsulation se superposent, ce qui indique que le processus d'encapsulation n'a pas d'influence significative sur le cœur  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  (Figure IV-21). En effet, les positions, intensités et largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction ne semblent pas impactés par l'encapsulation, attestant que celle-ci n'affecte ni la composition ni la taille des cristallites.

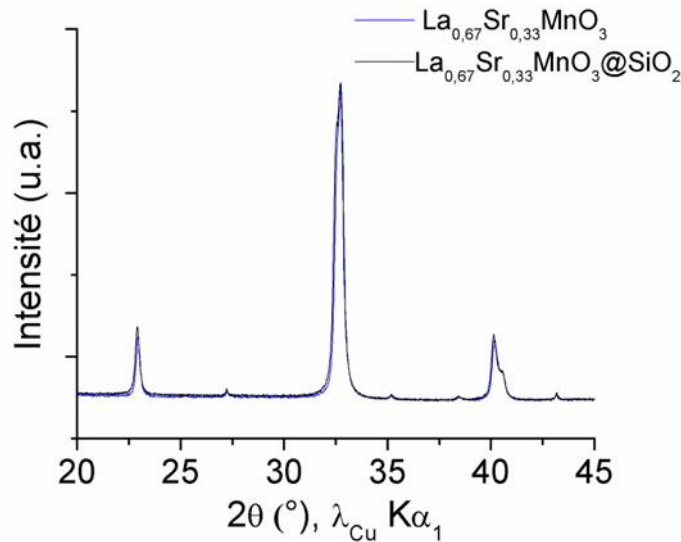


Figure IV-21 Diffractogrammes normalisés des poudres de  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  et  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3@\text{SiO}_2$ . Pour plus de lisibilité, un zoom sur la plage angulaire  $20\text{-}45^\circ$  est présenté.

#### IV.4 Elaboration et caractérisation d'un composite $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3/\text{SiO}_2$ par frittage hydrothermal

Afin d'évaluer la réactivité du cœur vis-à-vis de l'écorce, des analyses par diffraction des rayons X *in-situ* sous air en température ont été effectuées sur les nanoparticules de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3@\text{SiO}_2$  (rampe de montée en température de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , domaine angulaire  $2\theta$   $10\text{-}80^\circ$ , par pas de  $0,02^\circ$ ). Une mesure est effectuée tous les  $100^\circ\text{C}$  après stabilisation de la température (seule une partie des diffractogrammes sont présentés pour plus de lisibilité, Figure IV-22). On remarque, dès  $700^\circ\text{C}$ , l'apparition d'un pic à  $39^\circ$  (Insert Figure IV-22). Celui-ci révèle la formation d'une interphase dont la quantité augmente avec la température. Des études antérieures dans le groupe avaient identifié la formation de cette interphase de type silicate de lanthane vers  $800^\circ\text{C}$ , les cœurs manganite étant alors élaborés par autocombustion en voie aqueuse. Notons une très forte réactivité entre le cœur et l'écorce à  $1200^\circ\text{C}$  qui induit la perte du réseau pérovskite.

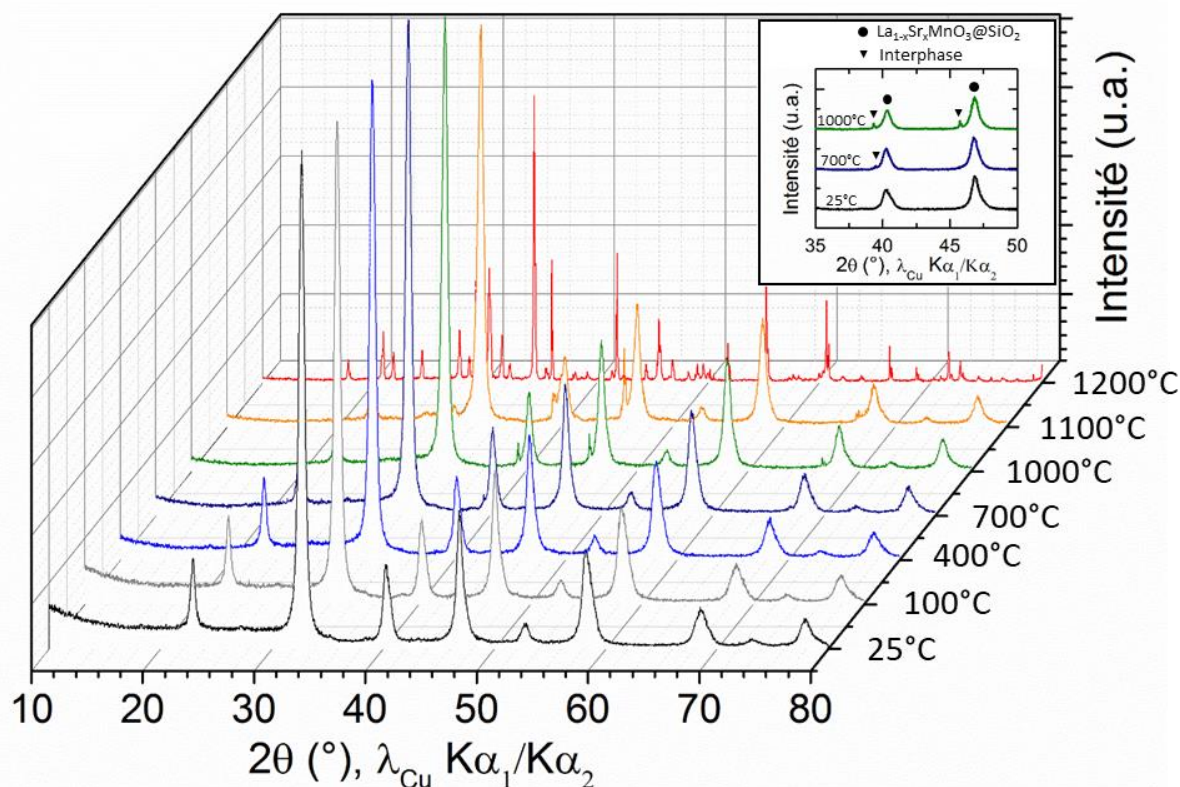


Figure IV-22 Diffractogramme in-situ en température de nanoparticules de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3@SiO_2$ .

Ainsi, à pression ambiante, un traitement thermique à une température de 700°C induit une modification de l'interface manganite/silice par formation d'une interphase de silicate de lanthane. Cette température est de surcroît insuffisante pour induire la densification du système. Ces expériences préliminaires confirment la nécessité de s'orienter vers une voie de frittage à basse température.

L'échantillon soumis au frittage hydrothermal est un cru préparé selon le protocole III-5, avec 400mg de poudre de  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3@SiO_2$  et 20%<sup>mass</sup> d'une solution de 0,2M NaOH.

Le matériau cru est ensuite soumis au frittage hydrothermal suivant le cycle de température et de pression présenté à la figure III-36. Les température, pression et durée de palier sont respectivement de 300°C, 350 MPa et 90 min ; la rampe de montée en température est de 10°C/min.

Le matériau ainsi fritté est caractérisé par diffraction des rayons X (Figure IV-23). Les diffractogrammes des nanoparticules cœur@écorce et du composite correspondant ont été comparés. Bien que cette approche soit approximative, elle nous semble plus appropriée que les affinements de profils qui ne sont pas satisfaisants à ce jour compte tenu des facteurs de fiabilité obtenus. Les diffractogrammes des nanoparticules et du composite se superposent. Seuls les pics relatifs aux impuretés vers 25-27° évoluent. Sur la base de cette caractérisation, il est possible d'avancer que ni la taille (largeur à mi-hauteur des pics constante) ni la composition chimique (position et intensité des pics constantes) n'évoluent de façon significative.

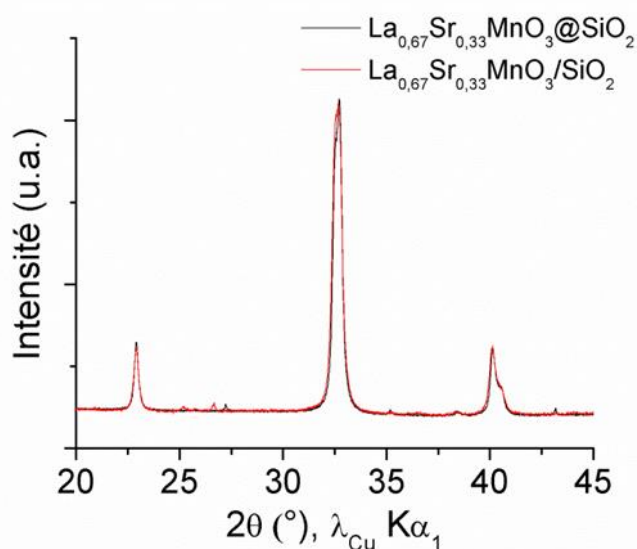


Figure IV-23 Diffractogrammes normalisés des poudres de  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3@SiO_2$  et du composite  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3/SiO_2$ .

Le spectre infrarouge présenté à la Figure IV-24 révèle une forte diminution d'intensité de la bande située à  $950\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux groupements silanols, cohérente avec les effets de polycondensation mis en évidence au chapitre 2. L'analyse complète du spectre infrarouge reste cependant complexe au vu de sa largeur, probablement due à de nombreuses bandes qui se superposent. La présence de bandes correspondant aux vibrations de Mn-O-Si, reportées entre  $950\text{-}990\text{ cm}^{-1}$  dans la littérature,<sup>55, 56</sup> n'est donc pas à exclure.

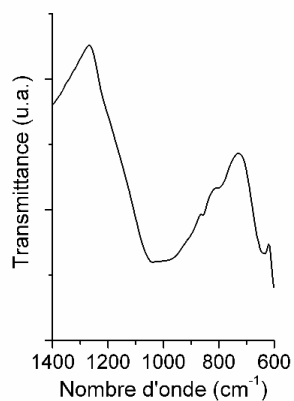


Figure IV-24 Spectre IR du composite  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3/SiO_2$

Les micrographies de MEB HR (Figure IV-25) obtenues sur un faciès de rupture du composite mettent en évidence la dispersion de nanoparticules facettées dans une gangue, microstructure cohérente avec celle attendue pour un composite de type 0-3. Au regard de ces micrographies, il semble en effet que les nanoparticules de manganite ne soient pas en contact les unes avec les autres. Des pores de petites tailles sont visibles sur les micrographies MEB HR. Les caractérisations par porosimétrie par intrusion de mercure confirment que le système est mésoporeux (Figure IV-26) avec des tailles de pores comprises entre 10 et 30 nm. Notons que dans le cas de nanoparticules de silice frittées dans les mêmes conditions, la porosité est de nature différente (système exclusivement macroporeux). Les différences de comportement sont probablement induites par les différences de compressibilité des nanoparticules de silice

et des nanoparticules cœur@écorce qui entraînent des gradients de contrainte intraparticulaires différents et donc des cinétiques de dissolution différentes.

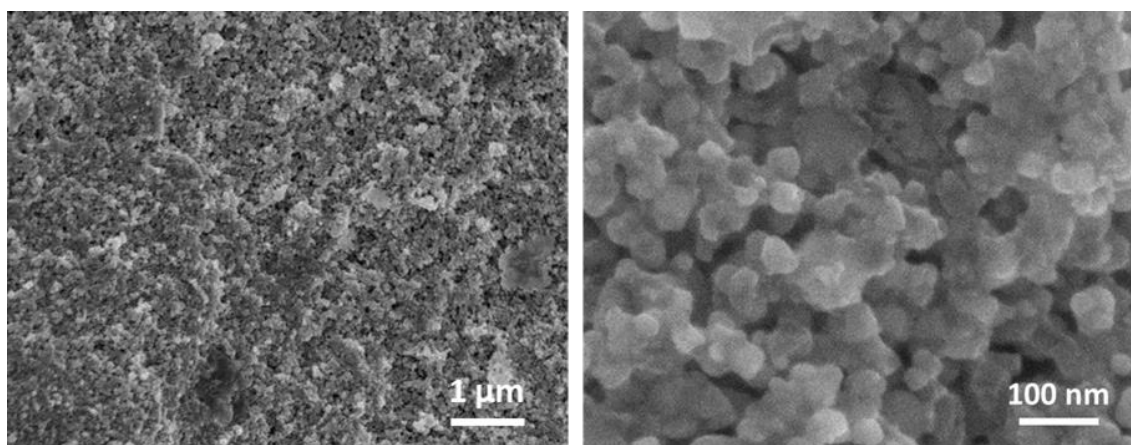


Figure IV-25 Micrographies MEB HR du composite  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3/SiO_2$ .

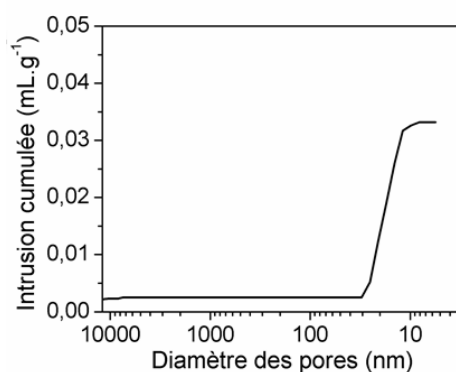


Figure IV-26 Courbe cumulée des diamètres de pores dans le composite  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3/SiO_2$ .

Pour valider cette hypothèse, un composite  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3/SiO_2$  a été élaboré dans les mêmes conditions de frittage à partir de nanoparticules cœur@écorce présentant une épaisseur de silice de 10 nm (Figure IV-27a). Dans ce cas, la micrographie MEB HR présentée à la Figure IV-27b révèle une microstructure macroporeuse très proche de celle observée dans le cas de nanoparticules de silice frittées dans les mêmes conditions (300°C ; 350 MPa ; 90 min ; 20%<sup>mass</sup> NaOH 0,2 M).

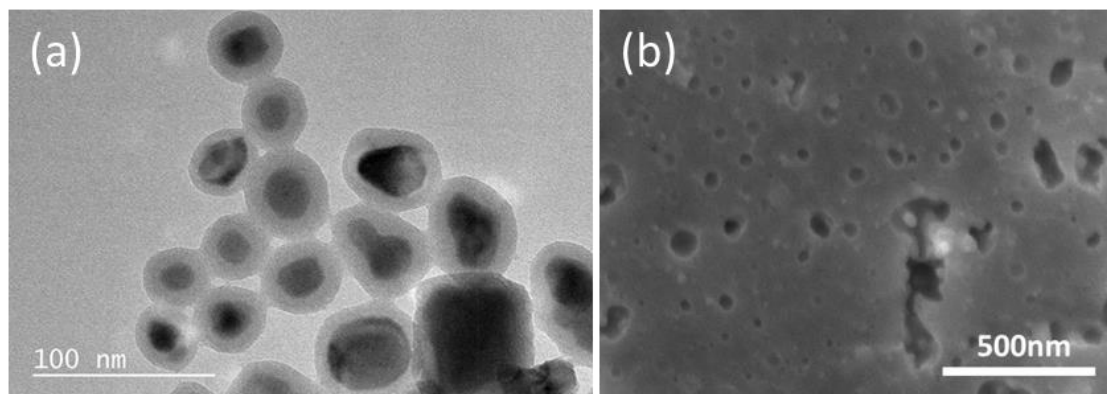


Figure IV-27a) Image MET de nanoparticules  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3@SiO_2$  avec une coque de 10 nm d'épaisseur et b) micrographie MEB HR d'un composite  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3/SiO_2$  élaboré avec partir de ces nanoparticules.

Ainsi, à partir d'une certaine épaisseur de silice, les nanoparticules cœur@écorce se comportent comme des nanoparticules de silice. Dans ce cas, il est intéressant de constater que les nanoparticules de manganite ne sont pas visibles, il ne semble pas y avoir de ségrégation manganite/silice.

Le composite élaboré à partir de nanoparticules cœur@écorce avec une épaisseur de silice de 5 nm a été caractérisé par MET HR (Figure IV-28 a-b). Pour ce faire, un morceau de pastille a été légèrement broyé dans de l'éthanol. À l'aide d'une micropipette, une goutte de suspension est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone (CF300-Cu, EMS Corp.), puis séchée à température ambiante. L'échantillon est ensuite observé à l'aide d'un microscope JEOL 2200FS, opérant sous une tension d'accélération de 200kV. Les micrographies montrent des grains cristallisés (monocristallins) dispersés dans une matrice amorphe qui les isole les uns des autres. La nature chimique des grains cristallisés et de la matrice amorphe est confirmée par STEM-EDS (Figure IV-28 d-g). En effet, le silicium est uniquement présent dans la gangue amorphe alors que le manganèse, le lanthane et le strontium sont concentrés dans les cœurs cristallisés. La morphologie des cœurs cristallisés ne semblant pas impactée et, compte tenu de la répartition des différents éléments sur les cartographies, il paraît raisonnable de conclure que le frittage hydrothermal a permis d'éviter la formation d'interphases.

Notons que l'épaisseur de la couche de silice entre deux grains de manganite est très faible. L'image MET-HR (Figure IV-28a, b) permet de clairement l'estimer entre 2 et 2,5 nm (alors qu'elle était de 5 + 5 soit 10 nm avant frittage). Cette forte diminution de l'épaisseur est due d'une part à la polycondensation des groupements silanols qui entraînent une contraction de la silice et d'autre part au départ de matière dans les zones de contact intergrains pour induire une précipitation dans les pores dans le proche voisinage de ces zones de contact.



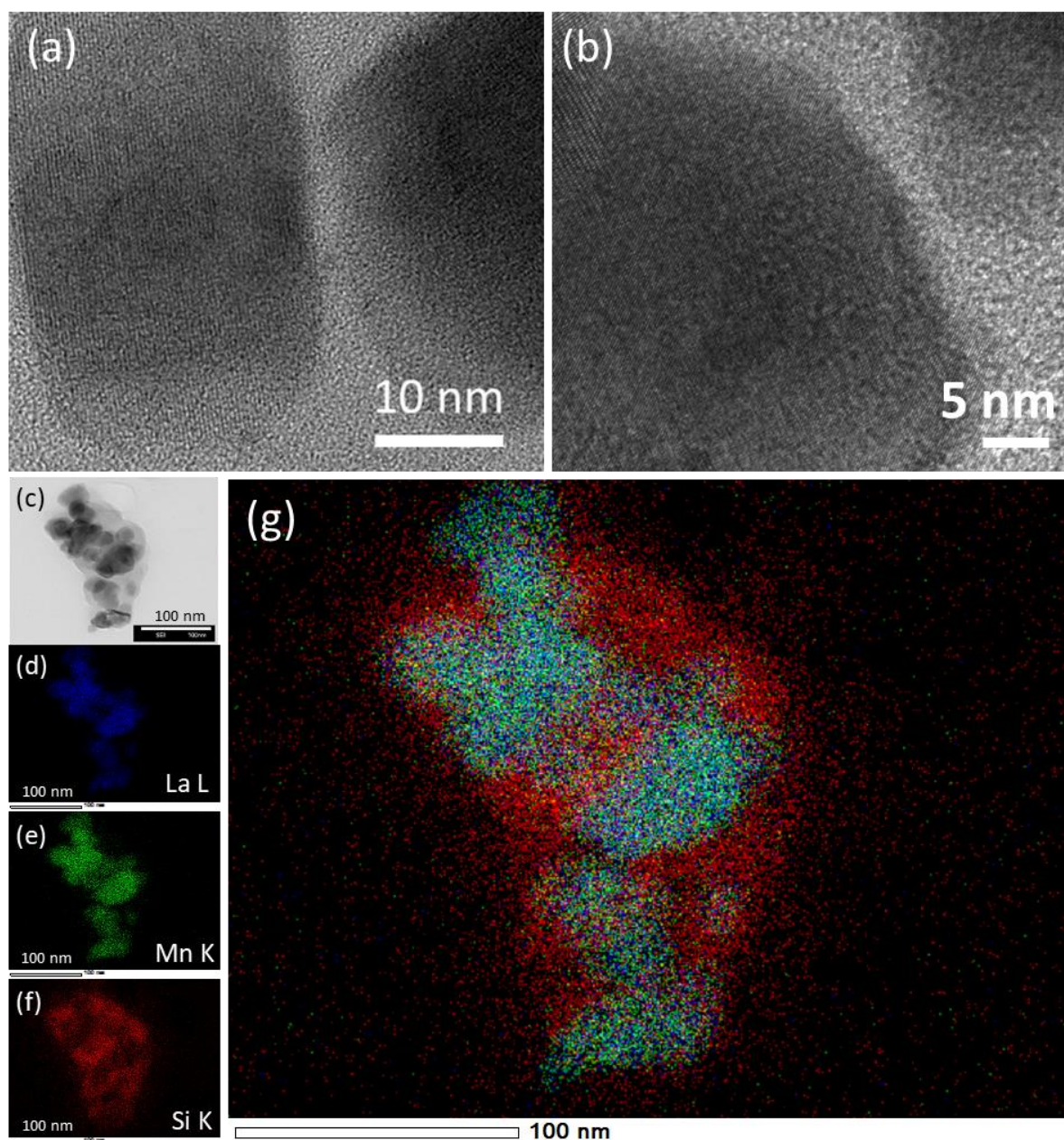


Figure IV-28 (a-b) Images MET HR, (c) Micrographie STEM en champ clair ; cartographies élémentaires (STEM-EDS) du (d) lanthane, (e) manganèse, (f) silice et (g) Superposition des cartographies élémentaires du composite  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3/SiO_2$ .

La densité relative du composite obtenu à partir de nanoparticules présentant une épaisseur de silice de 5 nm a été difficile à appréhender en raison d'une quantité de matière trop faible pour une mesure précise de la masse volumique réelle  $\rho_{réelle}$ . Celle-ci peut être approximée en considérant des cœurs de 30 nm de masse volumique  $6,5 \text{ g.cm}^{-3}$  enrobés dans une écorce de 5 nm de silice de masse volumique  $2,1 \text{ g.cm}^{-3}$ . La valeur de  $\rho_{réelle}$  calculée est alors  $3,96 \text{ g.cm}^{-3}$  ( $\pm 5\%$ ). La masse volumique apparente mesurée par porosimétrie par intrusion de mercure est de  $3,28 \text{ g.cm}^{-3}$  ( $\pm 5\%$ ). Ceci amène à une valeur de densité relative de 83% ( $\pm 10\%$ ). Cette valeur de densité relative calculée doit simplement être considérée comme indicative sachant qu'elle est cohérente avec celles obtenues dans le cas de structures mésoporeuses (Chapitre III), mais aussi avec les micrographies MEB HR présentées à la Figure IV-25.

Les microstructures observées permettent de confirmer la stratégie visant à disperser les nanoparticules de pérovskite dans la matrice de silice *via* une densification par frittage hydrothermal et une approche bottom up.

Nous nous sommes alors interrogés sur une évolution potentielle du degré d'oxydation au cours du frittage. Notre hypothèse est que celui-ci n'évolue pas car le frittage implique des réactions aux interfaces silice-silice. Nous avons dans un premier temps entrepris une caractérisation par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (Energy Electron Loss Spectroscopy - EELS). En effet, la structure fine des seuils d'absorption  $L_{2,3}$  du manganèse dépend de l'état d'oxydation du métal de transition. Notre objectif n'était alors pas un dosage quantitatif mais une étude comparative des spectres de perte d'énergie avant (sur nanoparticules cœur@écorce) et après frittage (sur composite). Le faisceau électronique, très énergétique, peut induire une réduction et modifier ainsi l'analyse. Nous avons alors pris la précaution de travailler à froid, la chambre du microscope MET HR JEOL 2200FS étant refroidie par de l'azote liquide à  $-150^\circ\text{C}$ . Le composite est assez stable sous le faisceau mais les nanoparticules sont extrêmement réactives. Dans ce cas, la coque de silice est très poreuse et les cœurs de manganite sont plus sensibles à la réduction sous faisceau (alors qu'ils sont mieux protégés par la coque isolante dense dans les céramiques). Le manganite est probablement naturellement très oxydé en raison de la voie de synthèse (le milieu nitrate étant très oxydant). Le manganèse IV en excès se réduit alors plus facilement dans les nanoparticules et, parce que le manganèse III est plus gros que le manganèse IV, le grain cristallisé voit son volume augmenter, ce qui détériore la coque de silice (Figure IV-29). On observe en effet une altération de la coque de silice des nanoparticules au cours de l'expérience alors que la microstructure des composites ne semble pas évoluer. La réactivité des particules de manganite sous faisceau et les modifications qu'elles subissent font que les spectres EELS des particules ne peuvent pas être rigoureusement exploités pour une étude comparative avec le composite.

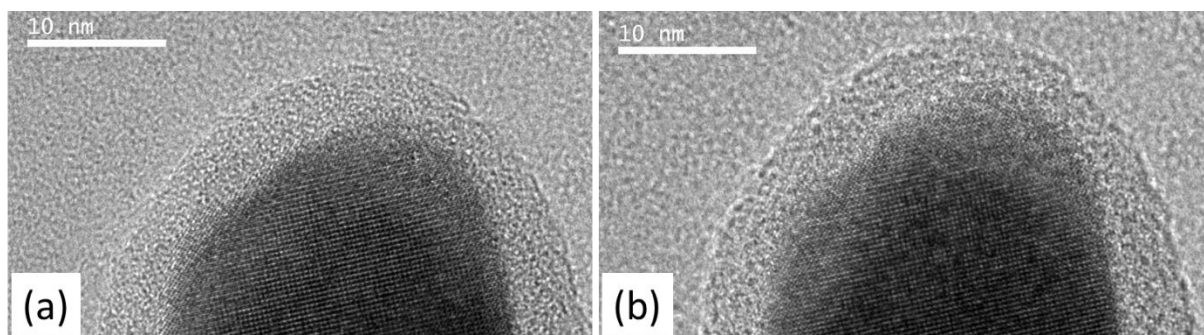


Figure IV-29 Micrographie MET HR d'une nanoparticule de  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3@SiO_2$  a) avant et b) après la mesure de perte d'énergie des électrons.

Nous avons alors utilisé les mesures magnétiques pour évaluer une éventuelle évolution du degré d'oxydation du manganèse et appréhender le comportement magnétique du matériau. Les évolutions en température d'aimantation isochamp ont été faites sur des éclats de pastille à l'aide d'un SQUID MPMS XL Quantum Design en mode Zero Field Cooled (ZFC) et Field Cooled (FC) de 5 à 375 K sous champ faible (20 Oe). Les hystérèses d'aimantation ont été enregistrées jusqu'à 70 kOe à 5 et 300K. Ces caractérisations ont été réalisées sur le composite  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3/SiO_2$  et la poudre  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3@SiO_2$  de départ.

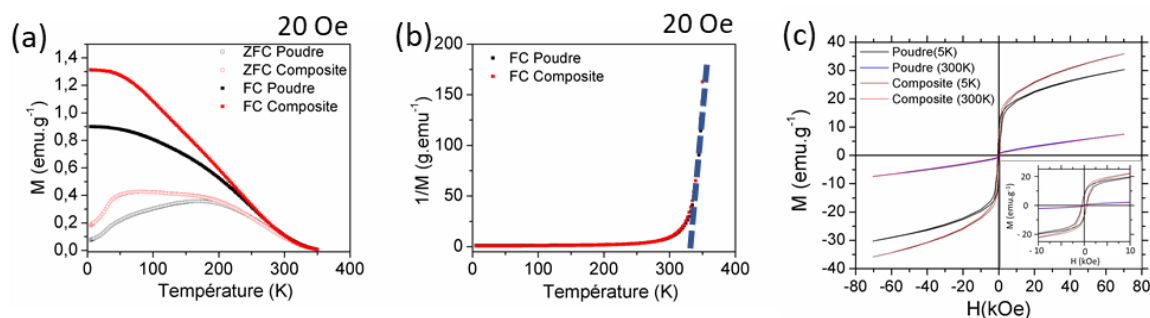


Figure IV-30 Evolution en température et sous champ faible (20 Oe) a) de l'aimantation en modes ZFC et FC et b) de l'aimantation inverse en mode FC de la poudre nanométrique  $La_{0,67}Sr_{0,33}Mn_3O@SiO_2$  et du composite  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3/SiO_2$ . c) Isothermes d'aimantation à 5K et 300K de la poudre nanométrique  $La_{0,67}Sr_{0,33}Mn_3O@SiO_2$  et du composite  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3/SiO_2$ .

Les courbes d'aimantation isochamp (Figure IV-30a) du composite et de la poudre de départ ont des allures similaires. Elles révèlent une transition magnétique très étalée et un écart très prononcé entre les deux modes de refroidissement avec l'apparition d'un maximum (décalé vers les plus basses températures dans le cas du composite) en mode ZFC et d'un plateau à basse température en mode FC (en deçà de 50 K). Les isothermes d'aimantation (Figure IV-30 c) mettent en évidence un comportement magnétique complexe dans la mesure où l'allure des hystèreses s'éloigne fortement du cycle carré attendu à basse température dans le cas d'un matériau ferromagnétique. L'allure des courbes observée n'est pas exceptionnelle dans le cas des manganites, et plus particulièrement dans le cas des manganites élaborés par la méthode des sels fondus. Des courbes d'aimantation analogues ont été observées par Portehault *et al.*<sup>42</sup> sur des nanoparticules de  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$  de 20 nm élaborées par la méthode des sels fondus. Les auteurs suggèrent que le comportement magnétique peut être interprété dans le cadre d'une séparation de phases, avec une composante ferromagnétique (cœur des nanoparticules) et une composante paramagnétique induite par un désordre de spins (couche morte périphérique). Jiráková *et al.* ont toutefois montré que, dans les nanopérovskites de manganèse élaborées *via* cette voie de synthèse, la faible valeur de l'aimantation et son évolution en température trouvent aussi leur origine dans la coexistence d'interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques induites d'une part par une forte oxydation de surface liée à la méthode de synthèse et d'autre part à des gradients de composition en lanthane et strontium dans ces particules.<sup>43, 57</sup> Ce comportement peut être corrélé aux difficultés rencontrées pour les affinements de profil des diagrammes de diffraction des rayons X. Ainsi, les nanoparticules de manganite élaborées dans le cadre de cette thèse sont plus complexes que celles communément décrites dans un modèle de type cœur magnétique@écorce désordonnée dans la mesure où le cœur est lui-même sujet à des gradients de composition ce qui affaiblit la composante ferromagnétique.

Si le comportement magnétique du composite s'avère décevant au regard des propriétés attendues pour des applications en spintronique (un ferromagnétisme fort est nécessaire), l'étude du régime haute température rassure sur la stratégie d'élaboration des composites. En effet, dans le domaine paramagnétique, il est intéressant de noter que le composite et de la poudre cœur@écorce de départ présentent la même évolution de l'aimantation inverse en fonction de la température (Figure IV-30b), *i.e.* des constantes de Curie équivalentes, ce qui confirme qu'il n'y a pas d'évolution significative du degré d'oxydation du manganèse dans les cœurs de manganite pendant le frittage hydrothermal. Toutefois, la coque de silice étant initialement poreuse, une évolution de valence en surface ne peut être exclue.

Le composite a également été soumis à des mesures de transport sous champ nul (0 kOe) et sous champ (5 kOe et 40 kOe). Des isothermes ont aussi été enregistrées en fonction du champ (jusqu'à 140 kOe). Les mesures de magnétotransport ont été réalisées en géométrie longitudinale (champ magnétique perpendiculaire au courant) sur un appareil de type PPMS Quantum Design 14T. L'échantillon a été usiné afin de se présenter sous la forme d'un barreau d'environ 5 mm de longueur et de section rectangulaire (2 mm sur 1,5 mm).

Les mesures de magnétotransport révèlent un comportement particulièrement résistif sur toute la gamme de température, la résistance trop élevée ne pouvant être mesurée en deçà de 180K, ce qui induit une perte d'information pour la compréhension des phénomènes dans le régime ferromagnétique profond (Figure IV-31a).

La sensibilité du matériau au champ a été appréhendée par l'évolution de la magnétoconductance définie par :

$$MC = \frac{\sigma(H) - \sigma(0)}{\sigma(0)} = \frac{\rho(0) - \rho(H)}{\rho(H)}$$

Où  $\sigma(H)$  et  $\rho(H)$  sont respectivement les conductivités et résistivités sous champ et  $\sigma(0)$  et  $\rho(0)$  sont respectivement les conductivités et résistivités sans champ. Notons que si le même comportement est décrit à partir de l'évolution relative  $[\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0)$ , on parle alors de magnétorésistance.

L'évolution de la magnétoconductance du composite est présentée à la Figure IV-31b.

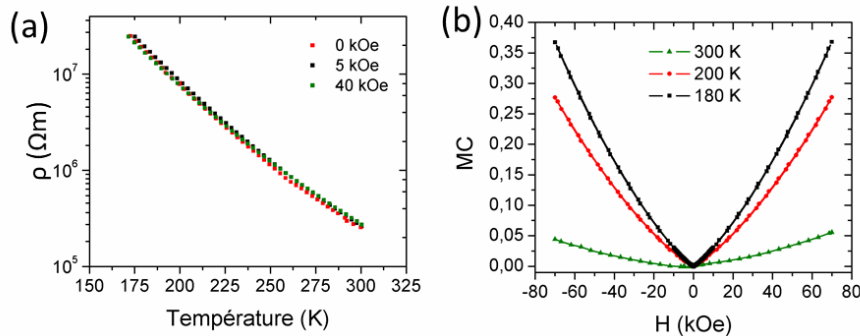


Figure IV-31 a) Dépendance en température de la résistivité du composite sous différents champs ( $H=0, 5$  et  $40$  kOe). b) Evolution de la magnétoconductance du composite en fonction du champ à différentes températures.

La Figure IV-31b indique une évolution des propriétés de transport sous champ appliqué, la magnétoconductance augmentant à champ constant vers les plus basses températures et à température constante vers les plus hauts champs. Cette évolution est cohérente avec une sensibilité des propriétés de transport vis-à-vis de la mise en ordre des spins. En conséquence, une magnétoconductance significative est observée aux bas champs dès 200K : l'effet tunnel polarisé en spin est en effet exalté par la mise en ordre ferromagnétique des cœurs qui favorise leur métallicité. Toutefois, nous sommes limités à une analyse très succincte de la propriété dans la mesure où, parce que le matériau est beaucoup trop résistif, les mesures de conductivité sous champ n'ont pu être réalisées dans le régime ferromagnétique profond. En effet, ces mesures à basse température sont nécessaires pour discriminer la magnétoconductance à bas champ (LFMC) qui traduit l'alignement sous champ des cœurs ferromagnétiques de la magnétoconductance sous champ fort qui évolue linéairement en fonction du champ et qui est liée au canting des spins de surface.<sup>57</sup>

Ainsi, la complexité microstructurale des nanoparticules de pérovskite élaborées par la méthode des sels fondus rend difficile l'interprétation des phénomènes observés dans la mesure où, sur la base des caractérisations effectuées, il est notamment impossible de discriminer la contribution de la couche de silice et celle de la couche morte des nanoparticules. Notons que, dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut de Physique de Prague, nous avons amorcé une étude similaire en partant de nanoparticules de manganites  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$  élaborées par nos collègues tchèques par voie sol-gel. Ce matériau est bien connu par les équipes française et tchèque puisqu'il a été étudié dans le cadre d'une collaboration depuis plusieurs années.<sup>24, 25, 35-37</sup> La taille de cristallite est de 25 nm.<sup>58</sup> Ces nanoparticules ont été encapsulées à l'ICMCB avec le protocole IV-3, mis en œuvre dans le cas des pérovskites élaborées par la méthode des sels fondus (écorce de silice de 5 nm d'épaisseur). Enfin les nano-objets cœur@écorce ont été frittés selon le même protocole que celui mis en œuvre sur les particules obtenues par sels fondus et décrit dans ce paragraphe. Les mesures magnétiques (Figure IV-32a) révèlent un comportement ferromagnétique à basse température avec saturation de l'aimantation sous champ fort et les mesures de résistivité sous champ et sans champ (Figure IV-32b) révèlent des valeurs plus faibles sur toute la gamme de température que celles obtenues avec les cœurs élaborés par sels fondus et de surcroît plus sensibles au champ magnétique appliqué notamment à basse température. Ceci met en exergue, à épaisseur de coque de silice constante, l'influence des propriétés magnétiques du cœur manganite. L'évolution de la magnétoconductance (Figure IV-32c-d) est cohérente avec les évolutions répertoriées dans la littérature<sup>9, 59, 60</sup> (Figure IV-32c) et révèle sans ambiguïté la contribution à bas champ de la LFMC (ou LFMR) (Figure IV-32d).

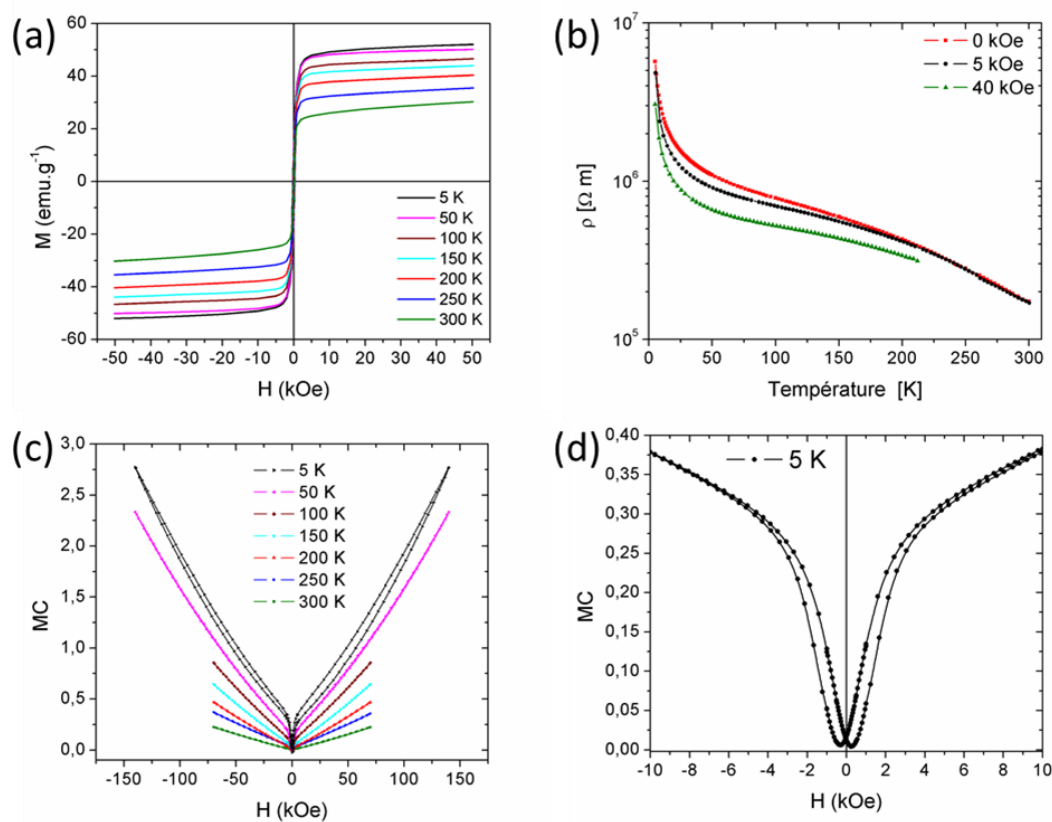


Figure IV-32 a) Hystères magnétiques, b) évolution de la résistivité sans champ et sous champ, c) évolution de la magnétoconductance du composite  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3/SiO_2$  élaboré avec partir de nanoparticules de manganite synthétisées par sol-gel à l'Institut de Physique de Prague. d) Mise en évidence de la LFMC dans le composite.

## IV.5 Conclusion

Les résultats obtenus permettent de valider la stratégie d'élaboration de nanocomposites de type 0-3. En effet, étant donné que le frittage hydrothermal ne concerne que des effets de dissolution dans les zones de contact intergrains puis une précipitation dans les pores vacants, celui-ci permet d'accéder à ces microstructures complexes :

- sans induire la croissance granulaire des cœurs qui ne sont pas concernés par les mécanismes mis en œuvre
- sans générer d'interphases entre les cœurs de manganite et l'écorce de silice.

L'épaisseur de la coque de silice joue un rôle dans la mesure où elle impacte la compressibilité des nanoobjets cœur@écorce et donc la répartition des gradients de contrainte intragrains. Toutefois, nous avons observé qu'une épaisseur de coque de 10 nm sur des manganites de 30 nm induisait le même comportement au frittage que des nanoparticules de silice de taille équivalente (50-55 nm) alors que des épaisseurs plus fines (2 ou 5 nm) induisent un comportement en frittage différent.

Le cas des manganites est particulièrement complexe car la valence du manganèse dans ces nanoparticules est particulièrement sensible à l'atmosphère, notamment à leur surface. Les résultats obtenus confirment que la valence du manganèse n'évolue pas en cours de frittage. Toutefois, des modifications de degré d'oxydation du manganèse en surface des nanoparticules de pérovskite ne sont pas à exclure. La porosité de la coque de silice fait que le contact du cœur avec l'eau n'est pas impossible. Une caractérisation fine des interfaces devra être entreprise.

La cohérence, avec les données de la littérature, du comportement en magnéto-transport du composite (dont les cœurs magnétiques sont obtenus par voie sol-gel) conforte la validité du concept de fabrication de multimatériaux fonctionnels par frittage hydrothermal.

Cette stratégie peut évidemment être étendue à de nombreux systèmes afin d'élaborer des composites à basse température, avec entre autres des propriétés thermoélectriques, multiferroïques pour ne citer qu'elles. Notons que d'autres architectures peuvent être envisagées.

## Bibliographie

- 1 A. Barthélémy, A. Fert, J.P. Contour, M. Bowen, V. Cros, J.M. De Teresa, A. Hamzic, J.C. Faini, *et al.*, "Magnetoresistance and spin electronics", *J. Magn. Magn. Mater.*, **242–245** 68–76 (2002).
- 2 C. Zener, "Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure", *Phys. Rev.*, **82** [3] 403–405 (1951).
- 3 A.J. Millis, D. Khomskii, J.R. Cooper, M. Rzchowski, and G.A. Gehring, "Colossal Magnetoresistance Manganites: A Laboratory for Electron-Phonon Physics [and Discussion]", *Philos. Trans. Math. Phys. Eng. Sci.*, **356** [1742] 1473–1480 (1998).
- 4 S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, and L.H. Chen, "Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films", *Science*, **264** [5157] 413–415 (1994).
- 5 S. Gupta, R. Ranjit, C. Mitra, P. Raychaudhuri, and R. Pinto, "Enhanced room-temperature magnetoresistance in  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ -glass composites", *Appl. Phys. Lett.*, **78** [3] 362–364 (2001).
- 6 W.J. Lu, Y.P. Sun, X.B. Zhu, W.H. Song, and J.J. Du, "Low-field magnetoresistance in  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3/ZrO_2$  composite system", *Mater. Lett.*, **60** [27] 3207–3211 (2006).
- 7 P.T. Phong, N. V Khiem, N. V Dai, D.H. Manh, L. V Hong, and N.X. Phuc, "Influence of  $Al_2O_3$  on low-field spin-polarized tunneling magnetoresistance of  $(1-x) La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3+x Al_2O_3$  composites", *Mater. Lett.*, **63** [3] 353–356 (2009).
- 8 P.A. Yadav, A. V Deshmukh, K.P. Adhi, B.B. Kale, N. Basavaih, and S.I. Patil, "Role of grain size on the magnetic properties of  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ", *J. Magn. Magn. Mater.*, **328** [Supplement C] 86–90 (2013).
- 9 J. Koktan, G. Goglio, J. Hejtmánek, Z. Jiráček, K. Knížek, J. Kulicková, M. Maryško, and O. Kaman, "Magnetoconductivity of the  $La_{1-x}Sr_xMnO_3@TiO_2$  Nanocomposite", *IEEE Trans. Magn.*, **53** [11] 1–6 (2017).
- 10 C. Autret, "Etudes de pérovskites de manganèse (et structures dérivées) à propriétés de magnétorésistance colossale"; Université de Caen/Basse-Normandie, 2002.
- 11 V.M. Goldschmidt, "Die Gesetze der Krystallochemie", *Naturwissenschaften*, **14** [21] 477–485 (1926).
- 12 J.P. Zhou, J.T. McDevitt, J.S. Zhou, H.Q. Yin, J.B. Goodenough, Y. Gim, and Q.X. Jia, "Effect of tolerance factor and local distortion on magnetic properties of the perovskite manganites", *Appl. Phys. Lett.*, **75** [8] 1146–1148 (1999).
- 13 R. Epherre, "Pérovskites de manganèse nanométriques: vers des applications biomédicales"; Université de Bordeaux I, 2010.
- 14 S. Vasseur, "Synthèse, caractérisation et échauffement par induction de nanoparticules magnétiques hybrides à cœur  $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$  pour applications thérapeutiques en cancérologie"; Université de Bordeaux I, 2007.
- 15 H.A. Jahn and E. Teller, "Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy", *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.*, **161** [905] 220–235 (1937).
- 16 H.A. Kramers, "L'interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique", *Physica*, **1** [1–6] 182–192 (1934).
- 17 P.W. Anderson, "Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction", *Phys. Rev.*, **79** [2] 350–356 (1950).
- 18 J.B. Goodenough, "Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites  $[La,M(II)]MnO_3$ ", *Phys. Rev.*, **100** [2] 564–573 (1955).
- 19 J. Kanamori, "Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals", *J. Phys. Chem. Solids*, **10** [2–3] 87–98 (1959).
- 20 P.-G. de Gennes, "Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals", *Phys. Rev.*, **118** [1] 141–154 (1960).
- 21 P.W. Anderson and H. Hasegawa, "Considerations on Double Exchange", *Phys. Rev.*, **100** [2] 675–681 (1955).
- 22 P.K. Siwach, H.K. Singh, and O.N. Srivastava, "Low field magnetotransport in manganites", *J. Phys. Condens. Matter*, **20** [27] 273201 (2008).
- 23 Y. Tokura and Y. Tomioka, "Colossal magnetoresistive manganites", *J. Magn. Magn. Mater.*, **200** [1] 1–23 (1999).
- 24 R. Epherre, E. Duguet, S. Mornet, E. Pollert, S. Louguet, S. Lecommandoux, C. Schatz, and G. Goglio, "Manganite perovskite nanoparticles for self-controlled magnetic fluid hyperthermia: about the suitability of an aqueous combustion synthesis route", *J. Mater. Chem.*, **21** [12] 4393–4401 (2011).
- 25 P. Žvátora, M. Veverka, P. Veverka, K. Knížek, K. Závěta, E. Pollert, V. Král, G. Goglio, *et al.*, "Influence of surface and finite size effects on the structural and magnetic properties of nanocrystalline lanthanum strontium perovskite manganites", *J. Solid State Chem.*, **204** 373–379 (2013).

- 26 Y.A. Koksharov, V.N. Nikiforov, V.D. Kuznetsov, and G.B. Khomutov, "Magnetic resonance properties of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  small particles", *Microelectron. Eng.*, **81** [2] 371–377 (2005).
- 27 V. Uskoković, A. Košak, and M. Drofenik, "Silica-coated lanthanum–strontium manganites for hyperthermia treatments", *Mater. Lett.*, **60** [21] 2620–2622 (2006).
- 28 N.X. Phuc, H.M. Nguyen, D.H. Manh, L.T. Hung, L.T.C. Tuong, L. V Hong, and Y.-D. Yao, "Perovskite nanoparticles: Preparation by reactive milling and magnetic characteristics", *J. Magn. Magn. Mater.*, **304** [1] 133–137 (2006).
- 29 A. Villanueva, P. de la Presa, J.M. Alonso, T. Rueda, A. Martínez, P. Crespo, M.P. Morales, M.A. Gonzalez-Fernandez, *et al.*, "Hyperthermia HeLa Cell Treatment with Silica-Coated Manganese Oxide Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C*, **114** [5] 1976–1981 (2010).
- 30 V. Uskoković and M. Drofenik, "Four novel co-precipitation procedures for the synthesis of lanthanum-strontium manganites", *Mater. Des.*, **28** [2] 667–672 (2007).
- 31 O. V. Melnikov, O. Yu. Gorbenko, M. N. Markelova, A.R. Kaul, V. Atsarkin, V. Demidov, C. Soto, E. Roy, *et al.*, *Ag-doped manganite nanoparticles: New materials for temperature-controlled medical hyperthermia*. 2009.
- 32 V.A. Atsarkin, A.A. Generalov, V. V Demidov, A.E. Mefed, M.N. Markelova, O.Y. Gorbenko, A.R. Kaul, E.J. Roy, *et al.*, "Critical RF losses in fine particles of  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ : Prospects for temperature-controlled hyperthermia", *J. Magn. Magn. Mater.*, **321** [19] 3198–3202 (2009).
- 33 C. Hou, W. Feng, L. Yuan, K. Huang, and S. Feng, "Crystal facet control of  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaCrO}_3$  and  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ ", *CrystEngComm*, **16** [14] 2874–2877 (2014).
- 34 S. Vasseur, E. Duguet, J. Portier, G. Goglio, S. Mornet, E. Hadová, K. Knížek, M. Maryško, *et al.*, "Lanthanum manganese perovskite nanoparticles as possible in vivo mediators for magnetic hyperthermia", *J. Magn. Magn. Mater.*, **302** [2] 315–320 (2006).
- 35 E. Pollert, K. Knížek, M. Maryško, P. Kašpar, S. Vasseur, and E. Duguet, "New Tc-tuned magnetic nanoparticles for self-controlled hyperthermia", *J. Magn. Magn. Mater.*, **316** [2] 122–125 (2007).
- 36 E. Pollert, P. Veverka, M. Veverka, O. Kaman, K. Závěta, S. Vasseur, R. Epherre, G. Goglio, *et al.*, "Search of new core materials for magnetic fluid hyperthermia: Preliminary chemical and physical issues", *Prog. Solid State Chem.*, **37** [1] 1–14 (2009).
- 37 O. Kaman, E. Pollert, P. Veverka, M. Veverka, E. Hadová, K. Knížek, M. Maryško, P. Kašpar, *et al.*, "Silica encapsulated manganese perovskite nanoparticles for magnetically induced hyperthermia without the risk of overheating", *Nanotechnology*, **20** [27] 275610 (2009).
- 38 T. Kimura, "Molten salt synthesis of ceramic powders"; in *Adv. Ceram. - Synth. Charact. Process. Specif. Appl.* Edited by C. Sikalidis. InTech, 2011.
- 39 T. Kimura and T. Yamaguchi, "Fused salt synthesis of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Ceram. Int.*, **9** [1] 13–17 (1983).
- 40 J.-P. Deloume, J.-P. Scharff, P. Marote, B. Durand, and A. Abou-Jalil, "Molten alkali metal oxonitrates, a liquid state for nanosized perovskite phase elaboration", *J. Mater. Chem.*, **9** [1] 107–110 (1999).
- 41 Y. Tian, D. Chen, and X. Jiao, " $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7$ ) Nanoparticles Nearly Freestanding in Water: Preparation and Magnetic Properties", *Chem. Mater.*, **18** [26] 6088–6090 (2006).
- 42 H. Le Thi N'Goc, L.D.N. Mouafo, C. Etrillard, A. Torres-Pardo, J.-F. Dayen, S. Rano, G. Rousse, C. Laberty-Robert, *et al.*, "Surface-Driven Magnetotransport in Perovskite Nanocrystals", *Adv. Mater.*, **29** [9] 1604745 (2017).
- 43 M. Kacénka, O. Kaman, Z. Jiráček, M. Maryško, P. Veverka, M. Veverka, and S. Vratislav, "The magnetic and neutron diffraction studies of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  nanoparticles prepared via molten salt synthesis", *J. Solid State Chem.*, **221** 364–372 (2015).
- 44 F. Luo, Y.-H. Huang, C.-H. Yan, S. Jiang, X.-H. Li, Z.-M. Wang, and C.-S. Liao, "Molten alkali metal nitrate flux to well-crystallized and homogeneous  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  nanocrystallites", *J. Magn. Magn. Mater.*, **260** [1] 173–180 (2003).
- 45 K.H. Stern, *High Temperature Properties and Thermal Decomposition of Inorganic Salts with Oxyanions*. CRC Press, 2000.
- 46 K. Kosanke, *Pyrotechnic Chemistry*. Journal of Pyrotechnics, Incorporated, 2004.
- 47 N. Belozérova, S.E. Kichanov, D. Kozlenko, O. Kaman, and Z. Jirak, "Core-Shell Magnetic Structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  Nanocrystallites", *IEEE Trans. Magn.*, **PP** 1 (2017).
- 48 S. Mornet, "Synthèse et modification chimique de la surface de nanoparticules de maghémite à des fins d'applications biomédicales."; Université de Bordeaux I, 2002.
- 49 S. Ramanathan, P.K. Singh, M.B. Kakade, and P.K. De, "Synthesis and processing of lanthanum strontium manganite ( $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ ) powder by co-precipitation technique", *J. Mater. Sci.*, **39** [9] 3207–3210 (2004).
- 50 L. Devoldere, "Synthèse et caractérisation de nanoparticules superparamagnetiques utilisables comme agents



## Chapitre IV – Vers l'élaboration d'un composite nanostructuré $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3/SiO_2$ de type 0-3

- contrastant pour l'imagerie par résonance magnétique (I. R. M)"; Université de Paris VI - Pierre et Marie Curie, 1995.
- 51 W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range", *J. Colloid Interface Sci.*, **26** [1] 62–69 (1968).
- 52 P. Innocenzi, "Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: A spectra-microstructure overview", *J. Non. Cryst. Solids*, **316** [2–3] 309–319 (2003).
- 53 T.G. Mayerhöfer, Z. Shen, E. Leonova, M. Edén, A. Kriltz, and J. Popp, "Consolidated silica glass from nanoparticles", *J. Solid State Chem.*, **181** [9] 2442–2447 (2008).
- 54 K. Li, R. Cheng, S. Wang, and Y. Zhang, "Infrared transmittance spectra of the granular perovskite  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ ", *J. Phys. Condens. Matter*, **10** [19] 4315 (1998).
- 55 M. Selvaraj, B.H. Kim, and T.G. Lee, "FTIR Studies on Selected Mesoporous Metallosilicate Molecular Sieves", *Chem. Lett.*, **34** [9] 1290–1291 (2005).
- 56 R.L. Frost, A. López, Y. Xi, and R. Scholz, "A vibrational spectroscopic study of the silicate mineral inesite  $Ca_2(Mn,Fe)_7Si_{10}O_{28}(OH)_2 \cdot 5H_2O$ ", *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **128** 207–211 (2014).
- 57 Z. Jirák, M. Kacénka, O. Kaman, M. Maryško, N.M. Belozerova, S.E. Kichanov, and D.P. Kozlenko, "Role of surface on magnetic properties of  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$  nanocrystallites", *IEEE Trans. Magn.*, **51** [11] 3–6 (2015).
- 58 Z. Jirák, J. Kuličková, V. Herynek, M. Maryško, J. Koktan, and O. Kaman, "Titania-coated manganite nanoparticles: Synthesis of the shell, characterization and MRI properties", *J. Magn. Magn. Mater.*, **427** 245–250 (2017).
- 59 L. Balcells, B. Martinez, F. Sandiumenge, and J. Fontcuberta, "Magnetotransport properties of nanometric  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$  granular perovskites", *J. Magn. Magn. Mater.*, **211** 193–199 (2000).
- 60 J. Hejtmánek, Z. Jirák, O. Kaman, and S. Vratislav, "Tunneling magnetoresistance in nanogranular", *AIP Adv.*, **7** [55818] 1–4 (2017).

# **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**



## Conclusion générale et perspectives

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont porté sur le frittage hydro- ou solvothermal, avec pour objectif majeur une compréhension des mécanismes mis en œuvre et l'optimisation de la densité relative d'un système modèle, la silice nanométrique.

L'un des faits marquants de ces travaux porte sur le développement du dispositif de frittage hydro- ou solvothermal. En effet, la compréhension des mécanismes mis en œuvre pendant la densification nous a permis d'affiner le cahier des charges, de dimensionner et concevoir un dispositif plus adapté pour atteindre des compacités beaucoup plus élevées.

Dans le cas de la silice nanométrique, matériau modèle utilisé dans le cadre de nos travaux, nous avons mis en évidence que la densification est induite par des effets mécano-chimiques de type fluage par dissolution sous contrainte combinés avec synergie à des effets chimiques (formation de ponts siloxane interparticulaires par condensation). En effet, le frittage s'initie par un mécanisme de dissolution dans les zones de contraintes interparticulaires induite par une pression extérieure, suivie par un transport de matière diffusif *via* le solvant, le comblement des mésopores localisés dans les sites interstitiels des assemblages compacts de nanoparticules se fait par précipitation. L'efficacité de la densification dépend fortement de la quantité d'eau dans le milieu. Un ajout d'eau permet en effet le comblement de tous les mésopores ce qui atteste incontestablement du fort potentiel de ce procédé. Toutefois, lorsque la densification progresse très rapidement, l'eau est expulsée trop vite pour que la structure ne puisse accommoder ce départ, ce qui génère la formation de macropores. Ainsi le frittage hydro- ou solvothermal nécessite de contrôler le subtil équilibre entre les cinétiques de dissolution, de précipitation, de transport de matière et de départ d'eau. Notons que la formation de macropores dans la céramique est aussi tributaire de la présence de défauts d'empilement formés avant frittage. En effet, les macropores formés lors du compactage de la poudre ou par les turbulences induites lors de l'évacuation de l'excès d'eau au cours de la compression, sont très stables thermodynamiquement et ne peuvent être éliminés par la densification. Pour cette raison, nous avons travaillé sur l'optimisation de la densité à cru des matériaux hydratés destinés au frittage. Les matériaux crus sont élaborés *via* une mise en forme optimisée mettant en œuvre la compression en matrice suivie de la compression isostatique à froid.

Après avoir identifié les mécanismes mis en œuvre, nous avons cherché à comprendre l'influence de chacun des paramètres expérimentaux :

- la température a une influence majeure sur le frittage des matériaux en conditions hydrothermales. La densité relative maximale est observée lorsque la température est de 300°C. En deçà de cette température, la densification est limitée par la dissolution car la solubilité de la silice dans l'eau est trop faible. On observe alors des réseaux essentiellement mésoporeux. La densification s'amorce vers 200°C. *A contrario*, le contrôle microstructural se dégrade de manière significative lorsque la température augmente au-delà de 300°C car les départs d'eau qui suivent la densification sont de plus en plus rapides et importants. La formation de macropores permet alors à la microstructure de s'accommoder de ces départs. Les résidus organiques, eux, sont progressivement éliminés des matériaux avec la température.
- la pression, elle, impacte naturellement les contraintes intraparticulaires et leur distribution. L'augmentation de pression favorise de fait la dissolution dans les zones de contact entre les particules et permet de réguler le départ d'eau en limitant l'épaisseur du film fluide entre celles-ci, ce qui contribue à la diminution de la

### *Conclusion générale et perspectives*

distribution en taille des macropores. Aussi, toute augmentation de pression est favorable à la densification.

- la rampe de montée en température n'a pas d'impact majeur sur la densification et la microstructure des matériaux.
- l'influence du temps est différente selon les cas de figure: en présence d'eau ajoutée, le temps influe sur la microstructure avec des phénomènes de grossissements de pores mais influe peu sur la densification. Dans le système sans eau ajoutée, le temps améliore la densification. Il est alors probable que la présence d'eau en excès induise des modifications de surface à l'origine des évolutions observées.
- l'utilisation d'un co-solvant comme l'éthanol peut être un levier pour améliorer la densification par frittage solvothérmal. L'utilisation de ce co-solvant, moins polaire et plus compressible que l'eau, permet de jouer sur la cinétique de dissolution et d'évacuation de solvant et d'avoir un contrôle plus fin de la microstructure. Ainsi l'utilisation du mélange eau-éthanol a permis d'atteindre à partir d'un couple pression-température optimisé (350 MPa- 300°C) une compacité de 88% sur la silice, densité relative à ce jour jamais reportée dans la littérature.
- l'utilisation d'un agent minéralisateur permet non seulement d'impacter les cinétiques de dissolution mais aussi la nature de la phase précipitée. L'ajout de soude dans le solvant nous a permis d'obtenir pour la première fois du quartz- $\alpha$  polycristallin densifié (98% de densité relative).

Dans le cas de la silice, ces observations donnent des tendances claires pour l'élaboration de systèmes denses ou poreux. Afin d'optimiser davantage la densification, il conviendra de jouer sur la quantité de solvant et sur le ratio eau/éthanol de ce solvant. Les température et pression de 300°C et 350 MPa sont appropriées mais il n'est pas exclu qu'une diminution sensible de la température permette de limiter davantage la formation des macropores. En revanche, la recherche de matière à forte porosité contrôlée s'orientera vers les plus hautes températures (400-500°C) et les basses pressions (100 MPa), en milieu exclusivement aqueux afin de générer un maximum de macroporosités interconnectées par des zones denses de silice. Cette stratégie aurait un intérêt à être testée non seulement sur la silice mais sur des matériaux poreux à application biomédicale tels que l'hydroxyapatite ou le phosphate tricalcique en partant de nanoparticules nanométriques, voire sur des verres bioactifs poreux.

Enfin, le frittage hydrothermal a été mis en œuvre pour la densification de multimatériaux complexes. Des nanocomposites de type 0-3 où des nanoparticules de pérovskite de manganèse sont dispersées dans une matrice de silice ont ainsi été obtenus, tout en respectant le cahier des charges initialement fixé. Il a en effet pu être montré que les mécanismes mis en jeu lors du frittage hydrothermal concernent essentiellement les interfaces solide-liquide, ce qui permet de fabriquer des composites sans croissance granulaire des cœurs, sans formation d'interphase entre les cœurs de pérovskite de manganèse et l'écorce de silice et surtout sans changement de la valence du manganèse. La cohérence, avec les données de la littérature, du comportement en magnéto-transport du composite (dont les cœurs magnétiques sont obtenus par voie sol-gel) conforte la validité du concept de fabrication de multimatériaux fonctionnels par frittage hydrothermal.

Il va de soi que la prochaine étape de ces travaux sera de développer et mettre en œuvre une stratégie de modélisation multiéchelle couplée à de l'imagerie 3D dans le but de mieux comprendre les processus complexes rencontrés lors du frittage hydrothermal et d'établir les corrélations entre le comportement macroscopique et le comportement microscopique, le milieu, par nature, étant hétérogène à cette dernière échelle. Pour ce faire, il conviendra d'appréhender des modélisations à trois échelles : l'échelle de contact entre les particules, l'échelle de l'empilement des grains et l'échelle macroscopique. A l'échelle la plus fine, il s'agira de décrire : 1) les mécanismes de transport de matière induits par les gradients de contrainte indépendamment les uns des autres 2) les cinétiques dues à ces échanges locaux. L'optique sera alors de déterminer les étapes dont la cinétique est limitante parmi la diffusion dans la phase liquide, à la zone de contact ou le transport de matière lié aux réactions de dissolution-précipitation. A l'échelle de l'empilement des grains, en considérant un empilement aléatoire de grains irréguliers, la distribution hétérogène des forces (chaînes de forces) dans l'empilement initial de grains induit une distribution très hétérogène des gradients de contrainte dans les zones de contacts interparticulaires et par là-même génère des mécanismes de dissolution-précipitation. Toutefois, passé ce stade initial, les mécanismes de déformation permettent d'homogénéiser le champ de contraintes. La problématique repose alors sur les cinétiques de cette homogénéisation et justifie l'intérêt d'une modélisation à l'échelle de l'assemblage des grains couplée à de l'imagerie 3D (visualisation de la morphologie des grains). Enfin, la modélisation à l'échelle macroscopique permettra de déterminer les mécanismes contrôlant la densification en fonction des paramètres expérimentaux (pression, température, densité à cru). Outre ces paramètres macroscopiques du procédé, cette étape de modélisation intégrera des données expérimentales issues de la dilatométrie *in situ*, ce qui imposera le dimensionnement d'un nouveau dispositif de frittage pour intégrer ces mesures. Ces modélisations seront interdépendantes dans la mesure où chaque échelle constitue le point limite de la suivante et où les données extraites de la modélisation à une échelle donnée serviront de données d'entrée à l'échelle suivante. Ainsi, cette stratégie de modélisation multiéchelle permettra, par la cohérence globale des résultats, d'identifier les mécanismes impliqués, les constantes dynamiques, les mécanismes limitants et les cinétiques de densification du frittage hydrothermal.

La forte potentialité de cette technique de frittage a été montrée étant donné qu'elle a permis de densifier des matériaux métastables et/ou nanométriques. Elle offre également la possibilité d'élaborer des matériaux composites à architecture complexe, ouvrant la voie à la fabrication de nouveaux matériaux autrefois inaccessibles, suite au verrou technique lié à la mise en œuvre des hautes températures. Ainsi, il est possible de projeter l'intérêt que pourrait avoir le frittage hydrothermal dans le domaine de l'électronique imprimée où les matériaux inorganiques et les polymères sont combinés dans des dispositifs peu coûteux ou dans le domaine de l'électronique embarquée où il est nécessaire de pouvoir lier des matériaux métalliques et céramiques. De plus, la technique étant simple, économe en énergie, peu coûteuse et performante, elle peut à plusieurs égards être intéressante pour une exploitation industrielle. L'impact économique du frittage hydrothermal est potentiellement majeur car il apparaît comme un procédé adapté pour la production durable et efficace en énergie de céramiques avancées. L'utilisation d'un solvant peu cher, de consommables peu onéreux (joints d'étanchéité) et la mise en œuvre de durées de frittage courtes sont des atouts pour la production à moindre coût d'électrocéramiques, de matériaux pour la microélectronique.

### *Conclusion générale et perspectives*

Enfin les enjeux environnementaux doivent être pris en considération, l'utilisation d'un solvant vert et sûr et l'absence de rejets par le procédé le rendent respectueux de l'environnement.

Le développement du procédé de frittage hydrothermal s'inscrit donc dans les attentes des enjeux sociétaux majeurs.

# ANNEXES





### Caractérisations microstructurales

Les caractérisations par microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL JEM 1400. Les particules séchées sont mises en suspension dans de l'éthanol puis déposées sur une grille de cuivre préalablement recouverte d'un film de carbone (CF300-Cu, EMS Corp.). Les tailles de particules et déviations standard sont obtenues à l'aide du logiciel Image J en considérant un panel d'environ 300 nanoparticules.

La microscopie électronique à balayage à haute résolution a été effectuée avec un microscope SEM-JEOL-6700, opérant avec une tension d'accélération de 3 kV (Chapitre II) ou 10kV (Chapitre III et IV). Les images sont réalisées sur des fractures d'échantillon. Vu que la silice est un matériau non conducteur, une métallisation des matériaux avec un alliage or/palladium s'avère nécessaire.

### Caractérisations chimiques et physicochimiques

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées avec un équipement SETARAM TAG 2400 couplé avec un spectromètre de masse BALZER THERMOSTAR. (25,0 mg – Chapitre II, 40,0 mg – Chapitre III) d'échantillon sont introduits dans un creuset en aluminium. Les mesures sont faites sous flux gazeux Ar/5% H<sub>2</sub>. Les pertes de masses et les températures associées sont repérées au niveau des maxima locaux de la première dérivée en fonction de la température. Les pertes de masse sont exprimées en pourcentage massique.

Les analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) seront réalisées sur un spectromètre Shimadzu FTIR-8400S muni d'un accessoire ATR (Attenuated Total Reflectance) à simple réflectance. Les spectres sont obtenus à partir de l'acquisition de 40 scans sur le domaine 500-4000 cm<sup>-1</sup>, en mode transmission.

L'analyse élémentaire des éléments C, H et N a été réalisée à l'aide d'un analyseur de combustion Thermofisher Flash EA 112. Trois échantillons par lot de silice et de masses très proches (entre 1,2 -1,9 mg) sont préparés dans des capsules en étain minutieusement scellées. La teneur en éléments C, H et N ainsi que la déviation standard sont issus de la moyenne de trois mesures obtenues à partir d'échantillons de masses *quasi* identiques.

La masse volumique réelle ou de squelette ( $\rho_{réelle}$ ) est mesurée à l'aide d'un pycnomètre Ultrapycnometer 1000 helium (Quantachrome Corp., USA) sur 1g (Chapitre II) ou ~ 400mg (Chapitre III) d'échantillon préalablement séché dans une étuve à 85°C pendant près de 48h.

Les expériences de Résonance Magnétique Nucléaire de l'Etat Solide ont été conduites à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance III WB 500 MHz (11,7 T), équipé d'une sonde 2,5 mm CPMAS (deux canaux). Les spectres de RMN du proton (<sup>1</sup>H) ont été enregistrés en rotation à l'angle magique (MAS,  $\omega_r=30$  kHz) avec une impulsion de 2,5  $\mu$ s ( $\pi/2$ ) et un temps de recyclage de 5 s. Les expériences de polarisation croisée (CP) <sup>1</sup>H vers <sup>29</sup>Si ont été réalisées en rotation à l'angle magique ( $\omega_r=10$  kHz) avec des impulsions de 3,8  $\mu$ s, un temps de recyclage de 4,5 s et un temps de contact compris entre 3,5 et 20 ms (10 ms pour les spectres présentés aux figures II-9 et II-31). Les valeurs de déplacement chimiques ( $\delta$ ) sont exprimées en partie par million (ppm) et relatives à un composé de référence, le tétraméthylsilane (TMS,  $\delta(^1\text{H})=0$  ppm et  $\delta(^{29}\text{Si})=0$  ppm).

Les surfaces spécifiques des échantillons ont été mesurées avec un équipement Micromeretics ASAP 2010 (Micromeretics Corp., Norcross, USA). ~200 mg de chaque échantillon ont été soumis préalablement à un dégazage sous vide à 150°C durant plusieurs heures jusqu'à atteindre une pression constante ( $< 10\mu\text{m Hg}$ ).

La porosimétrie par intrusion de mercure a été utilisée pour déterminer la densité apparente ( $\rho_a$ ), la porosité et la distribution en taille des pores des matériaux frittés. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un porosimètre Micromeretics Autopore IV 9500. L'angle de contact, la tension de surface et la pression d'intrusion maximale sont respectivement de 130°, 485 mN/m et de 224 MPa.

La dureté des matériaux a été évaluée localement à l'aide d'un nanoindenteur MTS avec une pointe de type Berkovich (Ces mesures ont été réalisées au laboratoire SIMAP à Grenoble). Avant la mesure, les échantillons sont soumis à un polissage sur les deux faces afin d'avoir des surfaces miroir. Une valeur moyenne de la dureté est extraite à partir des profondeurs de pénétration comprises entre 480 et 500 nm, en considérant 3 à 5 indentations par échantillons sur des surfaces représentatives de leur microstructure globale.



## Résumé

Le développement de nouveaux matériaux à hautes performances dépend fortement des procédés de frittage mis en œuvre. La réduction de l'énergie libre de surface, force motrice de la densification, peut être activée en appliquant une pression extérieure et/ou en améliorant les processus de diffusion en phase solide ou liquide à l'aide de chauffages *ultra* rapides, les procédés associés requérant de hautes températures. Ainsi, le challenge est de permettre une densification à basse température afin de surmonter les verrous technologiques actuels (procédé peu coûteux et économe en énergie ; frittage de matériaux métastables, à basse température de décomposition et/ou nanométriques ; cofrittage de multimatériaux). Dans ce contexte, un procédé innovant de frittage hydrothermal inspiré des processus géologiques de densification a été développé : une contrainte uniaxiale est appliquée à une poudre en présence d'eau en conditions hydrothermales sur des durées relativement courtes. La force motrice principale réside dans les gradients de contrainte intragranulaires générant des phénomènes de dissolution-précipitation aux interfaces liquide/solide. Outre une optimisation du procédé, l'objectif principal a été la compréhension des mécanismes complexes spécifiques au frittage hydrothermal d'un matériau modèle, la silice nanométrique. Il a été montré que les effets mécano-chimiques à l'origine du fluage par dissolution sous contrainte sont assistés avec synergie par des effets chimiques de type polycondensation. L'influence de chaque paramètre de frittage (température, pression, durée de palier, rampe de montée en température, quantité de solvant, utilisation d'un co-solvant ou d'un agent minéralisateur) a été identifiée et a permis d'optimiser la densification de la silice (86-88% de compacité). De plus, du quartz- $\alpha$  massif polycristallin et nanométrique a pu être obtenu avec une densité relative de 98%. Enfin, le frittage hydrothermal a été mis en œuvre pour la densification de multimatériaux complexes. Des nanocomposites de type 0-3 où des nanoparticules de pérovskite de manganèse sont dispersées dans une matrice de silice ont ainsi été obtenus. L'apport de cette nanostructuration sur les propriétés de magnéto-transport a été évalué.

**Mots clés : Frittage hydrothermal, silice, densification à basse température, solvant, coeur@écorce, magnéto-transport**

---

**Title : "On a new process for the low temperature sintering of ceramics and multimaterials : the hydrothermal sintering. Development and mechanistic approach"**

## Abstract

The development of new high performance advanced materials is strongly dependent on the mastering of sintering processes. The driving force for densification is the decrease of surface free energy, which can be promoted either by applying a pressure and/or by enhancing diffusional mechanisms in a solid or liquid phase with *ultra*-fast heating routes. High temperatures are then usually required in the as-involved processes. The challenge is to perform densification at low temperature in order to overcome current technological barriers (energy- and cost-efficiency of the process; sintering of metastable, low temperature decomposition and/or nanometric materials; cosintering of multimaterials).

In this context, we have developed an innovative hydrothermal sintering process which is geologically-inspired: a powder mixed with water is externally and mechanically compressed under hydrothermal conditions over short time periods. The main driving force is the stress gradient within grains induced by external uniaxial compression which allows the activation of the dissolution/precipitation phenomenon at solid/liquid interfaces. Besides the technological development of the apparatus, our goal was to understand all the complex mechanisms involved in the hydrothermal sintering of a model material, nanometric silica. We have shown that the mechanical-chemical effects (pressure solution creep) were synergistically assisted by chemical ones (polycondensation). The influence of each parameter (temperature, pressure, time, heating rate, solvent amount, use of a co-solvent or of a mineralizer) were investigated. Consequently, the densification of silica was optimized, reaching 86-88% of relative density. In addition, bulk polycrystalline nanometric  $\alpha$ -quartz with 98% of relative density was obtained. Finally, the hydrothermal sintering process has been implemented to densify complex multimaterials. In this way, 0-3 type nanocomposites where nanometric manganese perovskite are embedded in a silica matrix have been obtained. The advantage of nanostructuration on magnetotransport properties was evaluated.

**Mots clés : Hydrothermal sintering, silica, low temperature densification, solvent, core@shell, magnetotransport**