



**HAL**  
open science

# Etude du traitement de poudres et influence des caractéristiques obtenues sur la transparence de céramiques du type spinelle

Robin Stocky

► **To cite this version:**

Robin Stocky. Etude du traitement de poudres et influence des caractéristiques obtenues sur la transparence de céramiques du type spinelle. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Polytechnique Hauts-de-France, 2020. Français. NNT: 2020UPHF0015 . tel-03202064

**HAL Id: tel-03202064**

**<https://theses.hal.science/tel-03202064v1>**

Submitted on 19 Apr 2021

**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 de doctorat**  
**Pour obtenir le grade de Docteur de**  
**l'UNIVERSITE POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-FRANCE**  
**Molécules et Matière Condensée**

**Présentée et soutenue par Robin STOCKY**

**Le 30/06/2020, à Saint-Louis**

**École doctorale :**

Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (ED SMRE 104)

**Équipe de recherche et Laboratoire :**

Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL)

Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA - EA 2443)

**Étude du traitement de poudres et influence des caractéristiques  
obtenues sur la transparence de céramiques du type spinelle**

**JURY**

**Président du jury**

– SMITH, Agnès. Professeur, IRCER Université de Limoges

**Rapporteurs**

– SALEH, Khashayar. Professeur, Université de Technologie de Compiègne

– BERNARD-GRANGER, Guillaume. Docteur-HDR, Directeur de Recherche CEA, Marcoule

**Examineurs**

– RUBAT DU MERAC, Marc. Docteur, CeramTec, Plochingen

– BOEHLER, Judith. Docteur, ISL, Saint-Louis

– LEMONNIER, Sébastien. Docteur, ISL, Saint-Louis

– LORGOUILLOUX, Yannick. Docteur, LMCPA, Pôle Universitaire de Maubeuge

**Directeur de thèse**

– LERICHE, Anne. Professeur, LMCPA, Pôle Universitaire de Maubeuge

**Membre invité**

– VIVET, Aurélien. Docteur, Baikowski, Poisy



Les mots sont, [...], notre plus inépuisable source de magie. Ils peuvent à la fois infliger des  
blessures et y porter remède.

Mais vous savez, on peut trouver le bonheur même dans les moments les plus sombres... Il suffit  
de se souvenir, d'allumer la lumière.  
(Dumbeldore)

À ma chérie, ma famille, mes amis...

# Remerciements

Voilà que ces trois années et demi touchent à leur fin, entre Saint-Louis avec l'ISL et Maubeuge avec le LMCPA. Au travers de ces remerciements, je voulais m'adresser à toutes celles et ceux qui ont contribué de près ou de loin à ces travaux.

Premièrement, je tenais à remercier l'ensemble des membres du jury, pour avoir accepté d'endosser ce rôle : à MM. Khashayar Saleh et Guillaume Bernard-Granger, pour avoir rapporté mes travaux de thèse ; à Mme Agnès Smith et M. Marc Rubat du Merac, pour avoir examiné mes travaux lors de ma soutenance ; et pour finir à M. Aurélien Vivet pour avoir accepté l'invitation à ma soutenance. Vos questions très pertinentes et nos discussions enrichissantes ont permis d'approfondir ces travaux de thèse.

Je souhaitais ensuite remercier chaleureusement Anne, qui a été ma directrice de thèse et qui m'a énormément aidé à avancer tout au long de ce projet, lors de nos discussions et de nos nombreux échanges. Il en est de même pour Yannick, qui malgré la distance a su m'épauler tout au long de mon parcours, mais surtout lors de la rédaction et des nombreuses corrections du manuscrit au travers de visioconférences ou d'appels téléphoniques. Merci à vous deux pour le soutien et l'aide, malgré la distance. Je souhaitais également remercier Judith et Sébastien de m'avoir encadré et suivi tout au long de ces trois années et demi, avec leurs conseils avisés et leur soutien.

Je voulais ensuite remercier toutes les personnes qui m'ont supporté et aidé durant mon séjour à l'ISL et dans le groupe AMT, malgré les débuts un peu difficiles pour le groupe. Merci à Thierry et Philippe de m'avoir si bien accueilli lors de mon premier jour. Merci Titi pour les conseils de polissage, de tronçonnage et de dureté. Merci Philippe alias l'Apache pour les conseils sur les analyses thermiques mais surtout les petites blagues ou histoires sur ta vie, on retiendra surtout l'histoire de la bulgare. Merci à Florence pour les conseils et les analyses MEB et DRX ! Merci à Aurélie et Judith pour toute la partie chimie, la préparation et la caractérisation des poudres ! Un grand merci à Julie et Sébastien pour leur aide pour la mise en forme de ma poudre, le frittage et le post-traitement HIP ! Merci à Caro qui m'a aidé et expliqué tout ce que je devais savoir sur les céramiques transparentes et le spinelle lors de ma thèse. Merci à Fabian pour le soutien et les différentes discussions durant la fin de ma thèse. Merci à Anthony pour les conseils lors de ma fin de thèse, ce qui m'a permis d'éviter de trop stresser ! Merci à Juliana, Raffaele, Romain, Yaël, JS, Pierre et Tristan, pour leurs discussions diverses et variées ainsi que l'aide apportée en méca ! Un grand merci à mes deux stagiaires qui ont fait un gros boulot, à Thomas M. et à Thomas

V., les deux Thomas! Merci à Thomas V. pour le travail fourni et la qualité, ce qui m'a permis d'étoffer ce manuscrit. Merci également à l'atelier, ainsi que l'ensemble des services de l'ISL qui ont toujours été présents. Merci également à toutes les personnes du LMCPA de m'avoir bien accueilli lors de mes différents séjours à Maubeuge. Et un grand merci à Laure Michelin et Simon Gree, de l'IS2M pour les analyses de Fluorescence X et de Raman.

Merci à mes différents collègues de bureau, plus ou moins anciens, à savoir Hippo, Jiji, Flo, Nicolas, Eni, Maxime, Yann et Josip. Merci pour les bons moments passés dans le bureau! Surtout un grand merci à Yann, Josip et Anthony pour m'avoir soutenu lors de ma dernière phase de rédaction, qui sont devenus plus que des collègues mais rapidement des amis. Tout comme, Julie, Florence, Thomas et Thierry, avec qui j'ai passé de super moments, lors de repas ou de randonnées! Merci à toi, Yann le nordiste, hein!, pour ta bonne humeur et ton humour. Merci au deuxième nordiste, Anthony pour les bons moments, et son impressionnante connaissance People! Merci au troisième nordiste, Thierry pour tous les bons moments de plaisanteries et les différents conseils floraux! Thank you to Josip, my favorite Croatian, thank you for your humor and joie de vivre. Your French is improving day by day! Merci à Julie pour ses nombreux gâteaux et pâtisseries, qui valent le détour! Merci à Florence pour les randonnées et balades!

Ensuite, je voulais remercier l'ensemble de ma famille qui m'a toujours soutenu tout au long de mes choix et galères. Je tenais à remercier mes parents pour le soutien tout au long de ma scolarité, qui m'ont soutenu et sans qui je ne serais pas là aujourd'hui et sans qui je n'aurais pas osé faire ce que je fais. Merci du fond du coeur d'avoir toujours été là, à mes côtés! Merci à ma petite soeur, Camille, qui a toujours été un modèle dans sa force, sa volonté et son courage! Je t'admire beaucoup et merci pour ton soutien! Merci à mes grands-parents, qui m'ont aussi toujours soutenu et apporté beaucoup! Une pensée émue à mon grand-père André, ainsi qu'à mon tonton Pierrot! Merci à ma marraine, qui m'a également toujours soutenu lors de mes travaux de thèse! Merci à Martine Franck pour avoir relu mon manuscrit et corrigé les petites fautes qui se sont glissées. Pour finir, je tenais à remercier du fond du coeur la personne qui partage ma vie : Meryl, qui m'a soutenue et énormément aidé lors de ma rédaction. Tu comptes énormément pour moi et je te remercierais jamais assez pour tout ce que tu as fait et ce que tu fais pour moi! Je t'aime ma chérie!

# Sommaire

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Sommaire</b>	<b>iii</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I État de l'art</b>	<b>5</b>
A Les systèmes de blindage transparent . . . . .	5
B Généralités sur le spinelle . . . . .	10
B.1. Propriétés physico-chimiques du spinelle $MgAl_2O_4$ . . . . .	10
B.2. Structure du spinelle $MgAl_2O_4$ . . . . .	10
B.3. Propriétés du spinelle . . . . .	12
C Élaboration de céramiques transparentes . . . . .	18
C.1. Choix de la poudre . . . . .	18
C.2. Mise en forme des crus . . . . .	25
C.3. L'étape de déliantage . . . . .	32
C.4. Généralités sur le frittage des céramiques . . . . .	33
C.5. Élaboration du spinelle dans la littérature . . . . .	36
D Utilisation de renforts . . . . .	39
Conclusion du Chapitre I . . . . .	44
<b>II Matériels et Méthodes</b>	<b>47</b>
A Les poudres de spinelle . . . . .	47
A.1. Les différentes poudres commerciales de spinelle $MgAl_2O_4$ . . . . .	47
A.2. Traitements de la poudre de spinelle par mise en suspension . . . . .	49
A.3. Caractérisations des poudres . . . . .	50
B Mise en forme des poudres . . . . .	57
B.1. Mise en forme . . . . .	57
B.2. Analyse des suspensions . . . . .	58
B.3. Analyse des crus . . . . .	59
C Frittage de la poudre . . . . .	60
C.1. Frittage et post-traitement . . . . .	60

C.2. Analyses des frittés . . . . .	61
C.3. Caractérisations mécaniques . . . . .	63
C.4. Caractérisations optiques . . . . .	66
<b>III Étude comparative de poudres commerciales de spinelle <math>MgAl_2O_4</math></b>	<b>69</b>
A Caractérisation des poudres . . . . .	70
A.1. Composition chimique et cristallographique . . . . .	70
A.2. Analyse de la morphologie . . . . .	72
A.3. Étude du comportement rhéologique . . . . .	76
B Comparaison frittage . . . . .	85
C Post-HIP S30 . . . . .	91
D Propriétés des céramiques . . . . .	96
E Optimisation du cycle de frittage . . . . .	99
Conclusion du Chapitre III . . . . .	108
<b>IV Étude comparative de la densification de la poudre S38 brute et traitée</b>	<b>111</b>
A Mise en suspension . . . . .	111
B Séchage de la poudre . . . . .	115
B.1. Morphologie de la poudre traitée . . . . .	115
B.2. Mise en forme des poudres . . . . .	117
B.3. Frittage des échantillons . . . . .	117
B.4. Post-traitement HIP de la poudre traitée . . . . .	121
B.5. Caractérisations mécaniques . . . . .	123
C Optimisation du traitement . . . . .	127
C.1. Caractérisations des poudres traitées . . . . .	127
C.2. Étude des crus de spinelle . . . . .	136
C.3. Frittage et post-traitement HIP des poudres granulées . . . . .	140
C.4. Caractérisations mécaniques des céramiques finales . . . . .	144
Conclusion du Chapitre IV . . . . .	146
<b>V Amélioration des propriétés mécaniques par l'utilisation de renforts</b>	<b>149</b>
A Utilisation nanodiamants . . . . .	150
A.1. Les nanodiamants . . . . .	151
A.2. Diminution de la taille des agrégats des nanodiamants par centrifugation . . . . .	151
A.3. Nomenclature des mélanges . . . . .	154
A.4. Traitements thermiques des échantillons avec renforts nanodiamant . . . . .	155
A.5. Conclusion . . . . .	159
B Utilisation alumine et zircone . . . . .	159
B.1. Étude des poudres de renforts . . . . .	160
B.2. Réalisation des mélanges composites . . . . .	163
B.3. Caractérisation des mélanges à 1% de renforts et des composites densifiés . . . . .	164

---

B.4. Caractérisation des mélanges à 3% <sub>m</sub> de renforts et des composites densifiés . . .	174
B.5. Conclusion . . . . .	183
Conclusion du Chapitre V . . . . .	184
<b>VI Élaboration de formes complexes</b>	<b>187</b>
A Étude de la barbotine . . . . .	187
A.1. Mise en suspension de la poudre . . . . .	188
B Comparaison des deux approches . . . . .	192
B.1. Mise en forme du cru . . . . .	192
B.2. Frittage et post-traitement HIP . . . . .	193
C Élaboration de formes complexes . . . . .	196
C.1. Élaboration de dôme par voie sèche . . . . .	196
C.2. Élaboration de dômes par voie liquide . . . . .	202
Conclusion du Chapitre VI . . . . .	207
<b>Conclusion générale</b>	<b>209</b>
<b>A Analyses lots de poudre de spinelle de la société Baikowski</b>	<b>215</b>
<b>Valorisation des travaux</b>	<b>217</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>219</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>221</b>
<b>Références</b>	<b>231</b>



# Liste des abréviations

AION	Oxynitruure d'aluminium de formule $Al_{23}O_{27}N_5$
$Al_2O_3$	Oxyde d'aluminium ou alumine
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CIP	Cold Isostatic Press - Presse isostatique à froid
DRX	Diffraction des Rayons X
HIP	Hot Isostatic Press - Presse isostatique à chaud
HK	Dureté Knoop
HV	Dureté Vickers
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry - Spectrométrie à plasma à couplage inductif
MEB	Microscope électronique à balayage
$MgAl_2O_4$	Oxyde de magnésium et d'aluminium ou spinelle
MgO	Magnésie
NDs	Nanodiamants
PEG	Polyéthylène Glycol
PU	Pressage Uniaxial
SPS	Spark Plasma Sintering
$S_{BET}$	Surface spécifique
YAG	Grenat d'yttrium et d'aluminium



# Introduction générale

L'étude présentée dans ce manuscrit de thèse a été réalisée dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL) et le Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés de Maubeuge (LMCPA), rattaché à l'Université Polytechnique Hauts-de-France (UPHF). La mission de l'ISL est d'apporter des innovations technologiques aux forces de défense et de sécurité. Les recherches s'effectuent dans des disciplines multiples et à des niveaux de maturité variant entre la recherche fondamentale et le développement de prototypes préindustriels, intégrables au sein d'équipements opérationnels (*TRL-Technology Readiness Level* de 1 à 6). Mon sujet de thèse s'inscrit ainsi dans les thématiques de l'ISL puisqu'il concerne la mise au point de matériaux transparents du type céramique pour la protection balistique des individus et des véhicules.

Les systèmes actuels de protection balistique transparente sont essentiellement composés d'un assemblage multicouche de verre et de polymère. Ces protections permettent d'allier transparence et performance balistique. L'augmentation de l'épaisseur de ces blindages garantit leur intégrité face à des menaces grandissantes, mais la contrepartie est une augmentation considérable de leur volume et leur masse. Cette problématique de poids impacte directement la mobilité des personnes qui portent ces protections multicouche ainsi que la consommation en carburant des véhicules qui en sont équipés.

Dans un contexte d'allègement de structure, de nombreuses études ont été consacrées à l'amélioration des protections transparentes, par l'intégration d'une céramique. Les céramiques transparentes offrent en effet une qualité optique élevée et de meilleures propriétés mécaniques que le verre. Le remplacement de la face avant de l'assemblage multicouche verre/polymère par une céramique permet d'endommager considérablement le projectile lors de l'impact, ce qui réduit la perforation de la protection. L'utilisation d'une céramique en face avant a également l'avantage de diminuer considérablement l'épaisseur et donc la masse de l'assemblage multicouche de verre/polymère pour les mêmes performances balistiques. La céramique transparente qui est actuellement la plus utilisée est l'oxyde de magnésium et d'aluminium  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , plus communément appelée spinelle. Cette céramique, qui présente une structure cristalline cubique, exhibe une transparence de l'ultra-violet ( $0,2\mu\text{m}$ ) jusqu'à l'infrarouge moyen ( $6\mu\text{m}$ ), ainsi qu'une grande dureté (HK1 d'environ 15GPa). Cependant, l'obtention d'une céramique dense et transparente n'est pas chose aisée et requiert des conditions spécifiques.

La méthode de fabrication par consolidation d'un compact de poudres par frittage est utilisée pour l'obtention d'une céramique dense et transparente. Dans le cas de cette approche, l'ensemble des propriétés optiques et mécaniques est conditionné par la maîtrise des étapes successives du procédé à savoir les caractéristiques de la poudre de départ, la mise en forme des pièces et la densification. Des défauts dans la céramique, comme des pores, des impuretés ou des phases secondaires détériorent les propriétés optiques et doivent être évités pendant la fabrication. Les propriétés mécaniques et balistiques de la céramique sont quant à elles conditionnées directement par sa microstructure. Une microstructure homogène à grains fins sans pore est à favoriser pour améliorer la dureté de la céramique et augmenter par-là, la dégradation de la pointe du projectile lors de l'impact avec la céramique. Ces travaux de thèse s'inscrivent dans la continuité d'une thèse, effectuée dans le même institut de recherche à partir d'une poudre de spinelle, qui a abouti à l'obtention d'une céramique transparente avec de bonnes propriétés mécaniques et balistiques, mais dont la microstructure peut être améliorée en obtenant des grains plus fins.

L'objectif de ces travaux de thèse est d'élaborer une céramique de spinelle  $MgAl_2O_4$  dense et transparente et d'améliorer ses propriétés mécaniques. Une poudre nanométrique, qui a l'avantage d'une haute réactivité, a été utilisée pour obtenir une céramique avec une microstructure fine avec des conditions douces de frittage. Cependant, bien que la forte réactivité des poudres nanométriques soit connue, la mise en forme de ces poudres ultra-fines reste un challenge dû à leur finesse.

Ce manuscrit de thèse se décompose en six chapitres :

Le Chapitre I présente un état de l'art de l'élaboration de céramiques polycristallines transparentes et leurs utilisations dans les applications de protection balistique, ainsi que les moyens d'augmenter leurs performances mécaniques par l'introduction de renforts.

Le Chapitre II présente les quatre poudres commerciales de départ et décrit les matériels et les procédures de métallurgie de poudre utilisées dans ces travaux pour obtenir une céramique transparente dense, ainsi que les méthodes de caractérisations.

Le Chapitre III est consacré aux propriétés rhéologiques et au comportement de frittage naturel des poudres. Les poudres et leur comportement sont comparés, et parmi les quatre poudres de départ, une poudre est sélectionnée pour la suite de ces travaux. Une dernière partie présente l'étude et l'optimisation du cycle de frittage de la poudre de spinelle choisie. La poudre choisie est très fine et présente la meilleure réactivité au frittage. Cependant, un potentiel d'amélioration de la qualité optique de la céramique finale est encore présent.

Le Chapitre IV se concentre sur le traitement de la poudre de spinelle sélectionnée, afin de modifier l'état d'agglomération de cette dernière dans le but d'obtenir un cru homogène où la porosité est plus facile à éliminer pendant le frittage.

Dans l'optique d'améliorer les propriétés mécaniques, le Chapitre V examine la possibilité de renforcer la céramique spinelle par l'ajout de nanoparticules de diamant dans une première partie

et d'alumine et zircone dans une seconde. L'impact de l'ajout de ces renforts a été étudié par le biais de caractérisations mécaniques et optiques.

Le Chapitre VI est, quant à lui, un chapitre exploratoire traitant de la faisabilité d'élaborer des pièces en spinelle de forme complexe par pressage ou par coulage dans le but d'élargir le champ d'applications de céramiques de spinelle transparentes.



## Chapitre I

# État de l'art

### A Les systèmes de blindage transparent

Le principal défi des systèmes de blindage est d'optimiser et d'améliorer la protection contre des menaces spécifiques grandissantes, tout en réduisant la masse de l'ensemble. Traditionnellement, les blindages transparents (Figure I.1) sont constitués d'un multicouche de plaques de verre et de polymère collées, associée à un polymère en face arrière (*backing*). La face avant permet de fragmenter et d'éroder la pointe du projectile et de diminuer ainsi son pouvoir perforant en dissipant une partie de l'énergie cinétique [1–4]. Le polymère du *backing* permet d'absorber les fragments du projectile ainsi que ceux de la face avant et de dissiper l'énergie cinétique résiduelle [2, 5, 6].

Les blindages transparents sont principalement utilisés pour les équipements des véhicules blindés (pare-brise, vitrage, protection optronique) ainsi que ceux du combattant (visière de casque, viseurs, etc [2, 7, 8]).

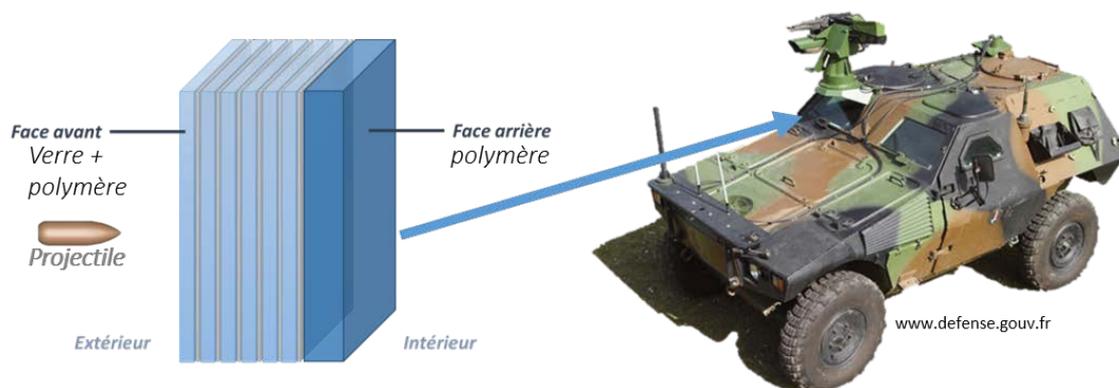


FIGURE I.1 – Schéma d'une protection balistique transparente multicouche verre traditionnelle (d'après [9]).

Face à une menace de plus en plus vulnérante, une multiplication du nombre de couches de verre est requise. L'augmentation de l'épaisseur de verre a inévitablement des conséquences néfastes sur la masse globale du système et sur ses propriétés optiques, par exemple avec l'apparition de distorsions. Or, l'allègement des véhicules et systèmes embarqués représente un enjeu important en terme de mobilité pour les fantassins et en terme de consommation de carburant pour les véhicules militaires [2, 10, 11]. Un modèle de protection balistique associant céramique transparente et verre a été développé afin de tenir compte de ces nouvelles problématiques (Figure I.2). La céramique remplace une partie du multicouche verre/polymère en face avant, avec un pouvoir d'érosion plus important pour une même épaisseur, ce qui limite la pénétration du projectile dans les couches intermédiaires [1, 5, 12]. Il n'est cependant pas envisageable de remplacer l'ensemble des couches de verre par la céramique car son coût est trop élevé et que la transmission optique est limitée lorsque l'épaisseur devient importante [5].

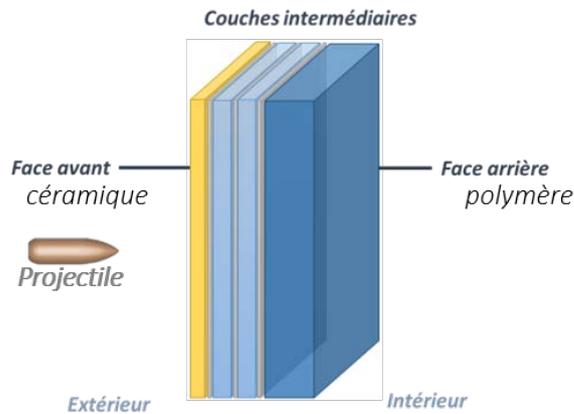


FIGURE I.2 – Représentation schématique d'une protection balistique transparente multicouche céramique-verre (d'après [9]).

La nature des céramiques, leurs propriétés mécaniques qui sont étroitement liées à la microstructure (homogénéité, porosité, taille de grain) jouent un rôle sur le mode de fragmentation du projectile et du système de blindage [13]. Le mode de fragmentation lors de l'impact est régi par quatre étapes (Figure I.3) [14] : la phase de contact entre la pointe du projectile et la face avant ; la phase *Dwell* (étape d'écrasement du projectile sur la plaque de céramique avant la perforation) ; la phase de pénétration (étape de perforation de la protection en céramique) et pour finir la perforation des autres couches avec l'éjection des fragments du projectile [5].

Plus précisément, lors de la phase de *Dwell*, la pointe du projectile commence à se dégrader et s'éroder face à la céramique et commence à perdre de la vitesse. L'énergie cinétique du projectile est donc réduite de par ce phénomène par la transformation de cette énergie en chaleur ; mais également par la perte de masse de la pointe [15–17]. Des fissures apparaissent alors au niveau de la céramique qui forment un cône inversé dont le centre est la pointe du projectile et est appelé « conoïde de fracture » (Figure I.4). Ce conoïde possède généralement une base qui a un diamètre deux à trois fois celui du projectile et un demi-angle de 60 à 70° [18].

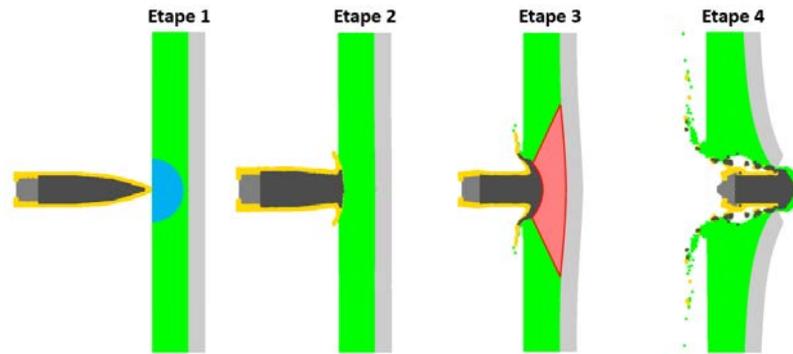


FIGURE I.3 – Étapes lors d'un impact de projectile sur une plaque de céramique placée devant un backing ductile (d'après [14]).

Lors de la phase de pénétration, la zone conoïdale est entièrement brisée et se compose alors de fragments de céramique de différentes tailles (Figure I.4). Ces derniers réduisent considérablement la vitesse du projectile ou le stoppent complètement lorsque le projectile pénètre au sein de la céramique [15–17].

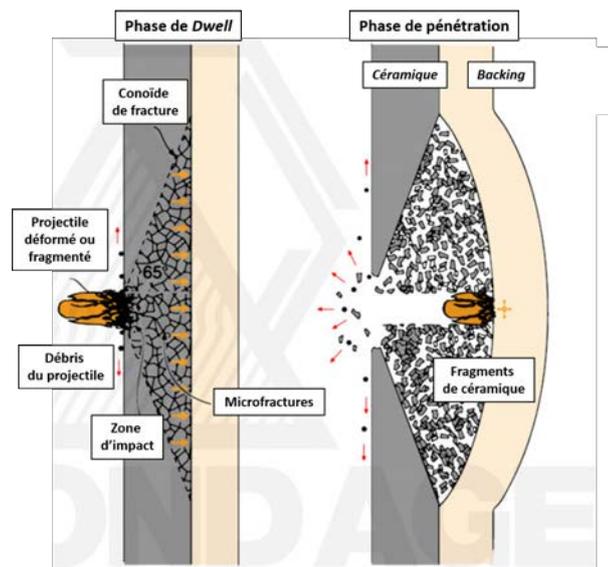


FIGURE I.4 – Étapes de *Dwell* et de pénétration lors d'un impact de projectile sur une plaque de céramique placée devant un backing ductile (d'après [18]).

La résistance balistique des protections céramiques est donc influencée par la phase *Dwell* au travers de la rigidité dynamique et par la phase de pénétration au travers de la dureté et de la résistance à la fissuration (ténacité) de la céramique [3, 13].

Les différentes céramiques transparentes qui sont utilisées dans ces systèmes de blindage sont [5, 6] :

- le monocristal d'alumine (saphir)
- l'alumine polycristalline ( $Al_2O_3$ )
- l'oxynitride d'aluminium (AlON)
- le spinelle de magnésium et d'aluminium ( $MgAl_2O_4$ ) [12, 19, 20]

Les propriétés mécaniques et de transparence de ces céramiques et du verre sont rassemblées dans le Tableau I.1 [1, 5, 9, 12, 19, 21]. Parmi ces matériaux transparents, le spinelle  $MgAl_2O_4$  est celui qui présente un bon compromis entre de bonnes propriétés mécaniques, une large gamme de transparence, une faible densité, ainsi qu'un coût de production acceptable [22, 23].

Matériau	Verre	Saphir	Alumine	AlON	Spinelle
Structure cristallographique	Amorphe	Rh	Rh	C	C
Masse volumique ( $g/cm^3$ )	2,53	3,97	3,97	3,69	3,58
Module de Young (GPa)	70	400	380-400	320	275
Dureté (GPa)	(a) [21]	4,5	22	14	15
	(b) [5]	-	15-16	17	14,5-15
Ténacité ( $MPa.m^{1/2}$ )	0,7	2-2,8	3-3,5	2-2,4	1,5-1,8
Résistance en flexion (MPa)	30	690	600	230	240
Performance balistique ( $kg/m^2$ )	170	Perf. (4mm)	60 (4mm)	85 (1,6mm)	60 (4mm)
Gamme de transparence ( $\mu m$ )	0,3-2,7	0,2-6	0,2-6	0,22-5,5	0,19-6,5
Estimation de coût production	Faible	Élevé	Moyen	Élevé	Moyen

TABLEAU I.1 – Propriétés des céramiques transparentes pour la protection balistique (a) Dureté Knoop. (b) Dureté Vickers pour une charge de 10kg (d'après [1, 5, 9, 12, 19, 21]) [Rh : Rhomboédrique, C : Cubique et Perf. : Perforation de la céramique], la performance balistique correspond à la densité surfacique de la protection balistique avec l'épaisseur de la protection céramique en face avant.

Strassburger *et al.* ont également réalisé une étude balistique sur ces différentes céramiques transparentes pour connaître l'avantage de chacune et comparer leurs performances [5]. La vitesse résiduelle du projectile (7.62x51 Armor Piercing tiré à  $850 \pm 15m/s$ ) a été mesurée pour chacun des matériaux, après perforation, et a été tracée en fonction de la densité surfacique de la protection (Figure I.5). Il est à noter qu'une vitesse résiduelle nulle correspond à une absence de perforation de la part du projectile. Les premiers tirs ont été effectués sur le verre et correspondent aux triangles blancs et à la ligne pointillée. Une augmentation de la densité surfacique diminue la vitesse résiduelle du projectile après perforation. La densité surfacique pour empêcher la perforation de la protection, correspond à environ  $170kg/m^2$  pour le verre.

Les autres céramiques ont été ajoutées en face avant de la protection de verre afin d'en diminuer la densité surfacique nécessaire à arrêter le projectile. Sur la Figure I.5, les lignes colorées correspondent à des tests effectués avec l'alumine polycristalline à différentes épaisseurs. Les autres symboles correspondent aux céramiques de spinelle, AlON et alumine monocristalline (saphir). L'utilisation du saphir, avec une épaisseur de 4mm en couche avant, ne permet pas de bloquer le projectile, une vitesse résiduelle minimum de  $250m/s$  est alors mesurée. Les céramiques de spinelle, AlON et alumine polycristalline montrent de meilleurs résultats. La plus faible densité surfacique est atteinte avec une plaque de 4mm d'alumine polycristalline, en la faisant chuter de  $170kg/m^2$  à  $60kg/m^2$ . Le projectile est également arrêté avec une plaque de spinelle de 4mm avec une densité surfacique de  $60kg/m^2$ . Le meilleur résultat est atteint avec une plaque d'AlON de 1,6mm qui stoppe le projectile, avec une densité surfacique de seulement  $85kg/m^2$ .

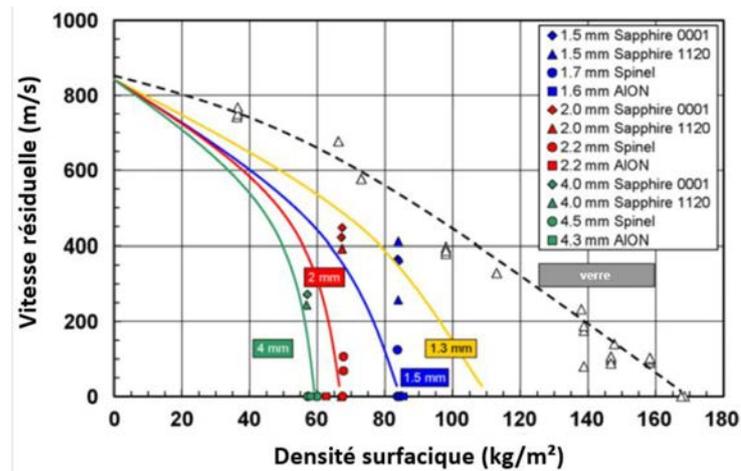


FIGURE I.5 – Mesures de vitesses résiduelles du projectile en fonction de la densité surfacique de la protection, avec différentes céramiques et différentes épaisseurs. Les lignes colorées correspondent à l'alumine polycristalline en face avant à différentes épaisseurs (d'après [5]).

Sur l'ensemble des céramiques transparentes testées, le saphir est le moins intéressant en termes de densité surfacique nécessaire pour arrêter le projectile, alors qu'il présente de bonnes duretés. Cependant l'ensemble des autres céramiques testées diminue cette densité surfacique (Figure I.6). L'oxyde AlON, bien que performant sur la plan balistique et optique, reste onéreux à produire (Tableau I.1). L'utilisation de l'alumine polycristalline, avec une densité relativement élevée comparée aux autres céramiques considérées et une structure non cubique, reste limitée en tant que protection balistique transparente. En termes de ratio efficacité/coût, le spinelle  $MgAl_2O_4$  reste donc la céramique transparente la plus adéquate.

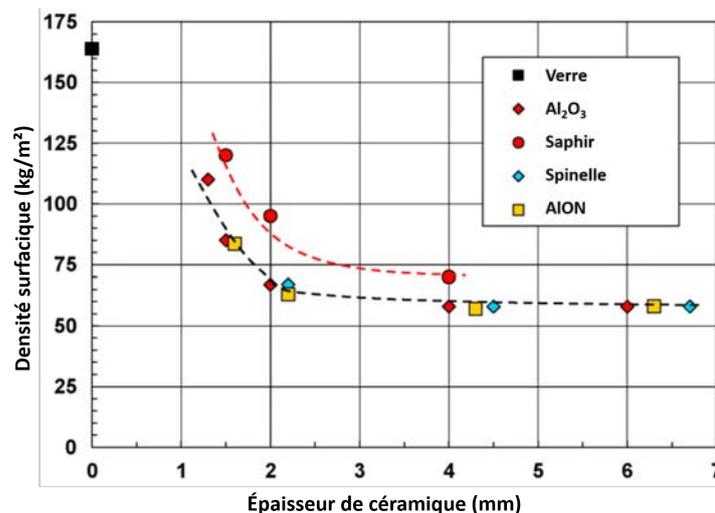


FIGURE I.6 – Densité surfacique des protections non perforés en fonction de l'épaisseur de céramique (d'après [5]).

## B Généralités sur le spinelle

### B.1. Propriétés physico-chimiques du spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  possède des propriétés physico-chimiques intermédiaires entre l'alumine polycristalline et le fluorure de magnésium polycristallin. Il possède une faible densité de  $3,58\text{g}/\text{cm}^3$ , ce qui permet son utilisation dans des applications où la légèreté est un paramètre important. Sa température de fusion est de  $2135\text{ }^\circ\text{C}$  et il possède une faible dilatation thermique ( $9.10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  entre  $30$  et  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ) [24], avec une bonne résistance chimique et une grande résistance électrique. Son caractère isotrope lui confère également des propriétés optiques intéressantes.

### B.2. Structure du spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  est un composé stoechiométrique d'une solution solide d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et de magnésie ( $\text{MgO}$ ) (Figure I.7) [25, 26].

La structure du spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  est un empilement cubique à face centrée d'ions oxygène dans lequel une fraction des sites tétraédriques et octaédriques sont occupés respectivement par des ions magnésium et aluminium. Une maille contient 32 ions oxygène pour 16 cations aluminium et 8 cations magnésium (Figure I.8). Sa structure cubique lui confère un caractère optique isotrope. Le spinelle n'est soumis à aucune transformation polymorphique et par conséquent aucune transformation thermique [27, 28].

La pression de vapeur de  $\text{Mg}$  et  $\text{MgO}$  étant jusqu'à  $10^3$  supérieure à celle de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , il en résulte la perte d'une partie des composés  $\text{Mg}/\text{MgO}$  et donc une variation de la stoechiométrie lors du frittage [29]. Ces variations peuvent entraîner des changements de propriétés optiques et de comportement mécanique du spinelle.

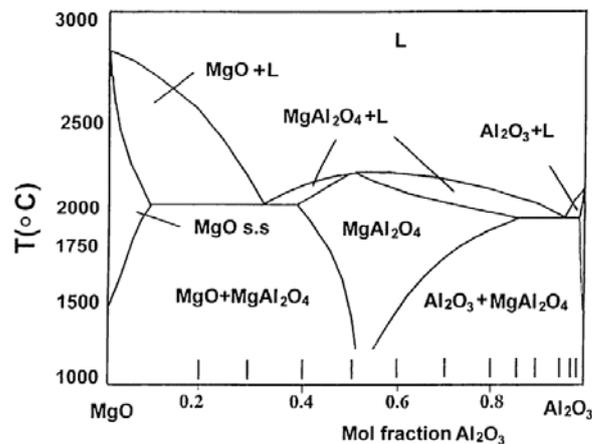


FIGURE I.7 – Diagramme de phase binaire  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  [27, 30].

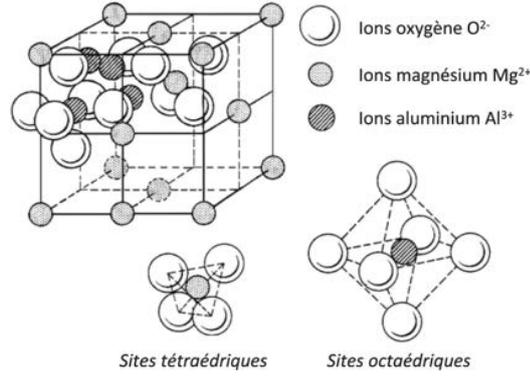


FIGURE I.8 – Représentation 3D de la structure spinelle [31].

Les défauts ponctuels dans une structure cristalline sont omniprésents et permettent d'expliquer certains comportements par le déplacement d'atomes ou d'ions. Dans un spinelle avec une composition stoechiométrique, trois différents types de défauts intrinsèques peuvent être rencontrés :

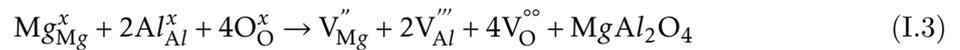
- les défauts d'inversion ou désordres cationiques qui correspondent à l'occupation de certains sites tétraédriques par des ions  $Al^{3+}$  et de certains sites octaédriques par des ions  $Mg^{2+}$  [32] :

$$\begin{cases} [Al_{Al}^x] + [Mg_{Mg}^x] = [Al_{Mg}^\circ] + [Mg_{Al}'] \\ [Al_{Mg}^\circ] = [Mg_{Al}'] \end{cases} \quad (I.1)$$

- les défauts de Frenkel qui correspondent à la mise en position interstitielle d'un atome qui a quitté sa position initiale [32] :



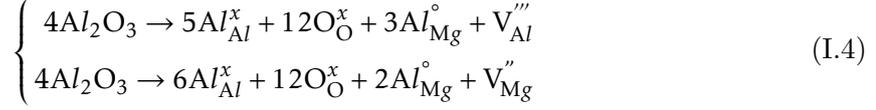
- les défauts de Schottky qui correspondent à la présence simultanée de lacunes anioniques et cationiques [32] :



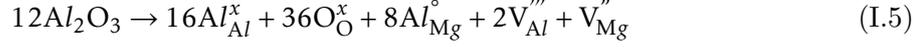
Pour l'ensemble de ces défauts ponctuels, le désordre cationique est énergiquement le plus favorable [33]. Il est donc prédominant sur les autres types de défauts.

Dans le cas d'un spinelle non-stoechiométrique, des défauts de composition peuvent apparaître :

- dans le cas d'un excès en alumine, les sites tétraédriques vacants font place aux ions  $Al^{3+}$  en créant des défauts de substitution  $Al_{Mg}^\circ$ , qui sont compensés par la création de lacunes afin de maintenir l'électronéutralité [32] :

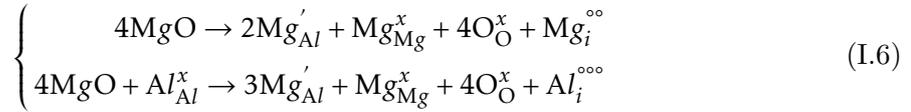


En considérant que la répartition des lacunes cationiques s'effectue aléatoirement, l'équation des défauts avec les deux lacunes cationiques s'écrit [32] :

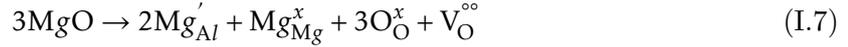


– dans le cas d'un excès en MgO, la compensation de charge se fait par les défauts de Frenkel (cationique) et les défauts de Schottky (lacunes anioniques) [32] :

Lorsque les défauts de Frenkel sont prédominants, les équations s'écrivent :



Lorsque les défauts de Schottky sont plus favorables d'un point vue énergétique, l'équation s'écrit :



### B.3. Propriétés du spinelle

#### a. Propriétés optiques

##### i. Transmission à travers un matériau

Lorsque l'on considère une fenêtre optique, la principale caractéristique la définissant est sa transmission  $T$ , qui est sa capacité à laisser traverser un faisceau lumineux sans le diffuser. Cette transmission peut être modifiée ou altérée par des défauts au sein du matériau, modifiant ainsi son indice de réfraction global et déviant ainsi la lumière [34, 35].

On peut mesurer cette transmission à l'aide d'un spectrophotomètre en transmission UV-visible ou infrarouge et comparer ensuite cette valeur obtenue à la transmission théorique. La valeur théorique peut être facilement calculée à l'aide de la Formule (I.8) [34] :

$$T_{Th} = \frac{2n_1 n_2}{n_1^2 + n_2^2} \quad (I.8)$$

Les indices  $n_1$  et  $n_2$  correspondent tous deux aux indices de réfraction du milieu (ici l'air, avec  $n_1 = 1$ ) et au matériau à caractériser ( $n_2$ ). Dans le cas du spinelle  $MgAl_2O_4$ , l'indice de réfraction  $n_2$  est égal à 1,72 (pour la gamme du visible), ce qui implique une valeur de transmission théorique pour le spinelle de 86,8% [36].

En pratique, il n'est pas aisé de se rapprocher de cette valeur. En effet, la valeur de transmission expérimentale, qui suit la loi de Beer-Lambert (Formule (I.9)) [34], dépend de plusieurs paramètres, comme l'épaisseur de l'échantillon ( $L$ ) ou le coefficient de diffusion totale  $\gamma$  et le coefficient de réflexion totale  $R$  :

$$\begin{cases} T = (1 - R)exp^{-\gamma L} \\ R = \frac{2R'}{1 + R'} \\ R' = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \end{cases} \quad (I.9)$$

Le coefficient de diffusion totale  $\gamma$  tient compte de deux composantes qui peuvent diffuser la lumière dans un échantillon exempt de seconde phase, les pores et les joints de grains :  $\gamma = \gamma_{pores} + \gamma_{jdg}$

Dans le cas des céramiques polycristallines cubiques, comme le spinelle, les joints de grains n'influencent pas ou très peu la transmission en diffractant la lumière [37], seuls les pores sont responsables de la diffusion de la lumière au sein du matériau. En effet, son caractère isotrope lui permet de ne pas tenir compte de l'orientation des grains.

La composante de la porosité au sein du matériau pour la diffusion totale avec des pores sphériques homogènes en taille et en distribution [38], s'écrit (I.10) :

$$\begin{cases} \gamma_{pores} = \frac{p}{V_{pore}} C_{diff} = \frac{3p}{4\pi r^3} C_{diff} \\ C_{diff} = \frac{8\pi^3 r^4}{\lambda^2} \Delta n^2 \\ \gamma_{pores} = \frac{N_{pores}}{V_{matiere}} \frac{8\pi^3 r^4}{\lambda^2} (n_2 - n_1)^2 \end{cases} \quad (I.10)$$

Avec :

$p$ , le taux de porosité résiduelle ( $p = \frac{V_{totalpores}}{V_{matiere}}$ )

$r$ , le rayon moyen d'un pore

$C_{diff}$ , le coefficient de diffusion d'un pore

$\lambda$ , la longueur d'onde du faisceau incident

$\Delta n$ , la différence d'indice de réfraction

La transmission dépend donc de l'épaisseur du matériau traversé mais surtout de la proportion de pores ainsi que leurs tailles [39]. Peelen *et al.* ont montré qu'une distribution étroite de pores présentait une meilleure transmission optique qu'une distribution large [40]. Pour une épaisseur d'échantillon donnée, la transmission diminue fortement lorsque le diamètre des pores augmente, ou lorsque la porosité augmente avec une taille de pore fixe. Ce phénomène est plus important dans le domaine visible que dans l'infrarouge où la diminution de transmission est moins marquée. La Figure I.9 montre que pour une porosité de 0,1% avec un diamètre de pore de 100nm environ,

la transmission diminue de 84% à 30%, pour une longueur d'onde 4000nm à 600nm. De plus, un minimum de transmission apparaît lorsque le diamètre de pore est de même dimension que la longueur d'onde incidente considérée [31].

Ces phénomènes de diffusion sont similaires lorsqu'une phase secondaire est présente au sein du matériau. La différence d'indice entre la matrice (matériau) et les phases secondaires va fortement diminuer la transmission en suivant la même loi.

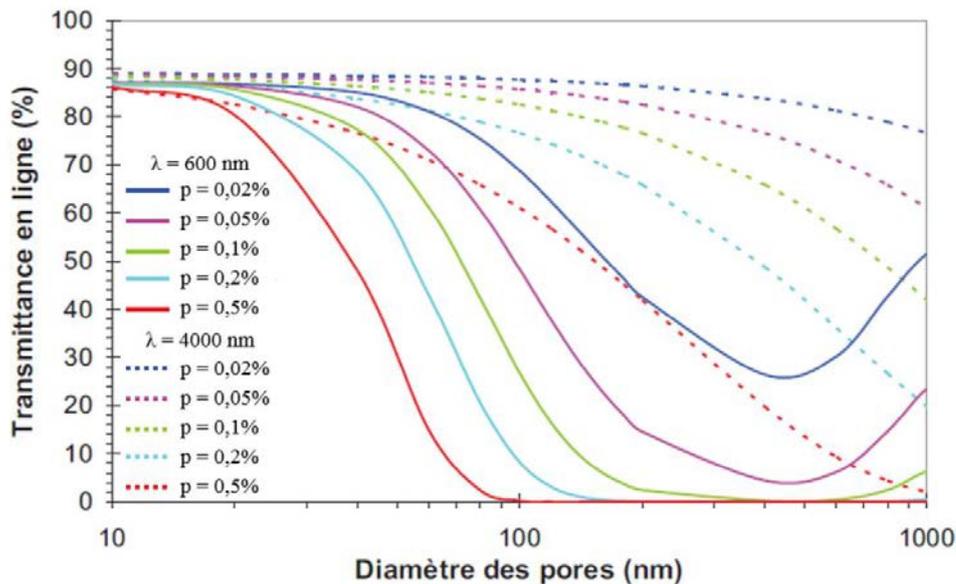


FIGURE I.9 – Évolution de la transmission en ligne du spinelle  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la porosité et du diamètre des pores [31].

### ii. Conditions pour la transparence

Ces nombreux défauts détériorent donc la transmission du matériau et l'éloignent de sa valeur théorique. La présence de pores ou de phase secondaire doit être le plus minimisée dans le domaine du visible qui sera le plus impacté. En effet, afin de ne pas modifier la transmittance en ligne et pour une porosité de 0,05%, le diamètre moyen des pores dans l'infrarouge doit être inférieur à 100nm contre 20nm dans le domaine du visible [31].

De manière à obtenir la transparence, il est nécessaire d'éviter tout changement d'indice de réfraction localisé et de minimiser les défauts dans le matériau. Ces défauts ou sources de diffusion de la lumière sont résumés dans la Figure I.10 :

- la surface de l'échantillon doit être plane et polie avec une qualité miroir afin d'éliminer toute rugosité de surface qui réfracterait la lumière incidente (1) [8, 41]
- le matériau ne doit présenter aucune porosité, qui est le défaut le plus rédhibitoire de la transparence, avec une densité supérieure à 99,9% (2) [35, 42, 43]

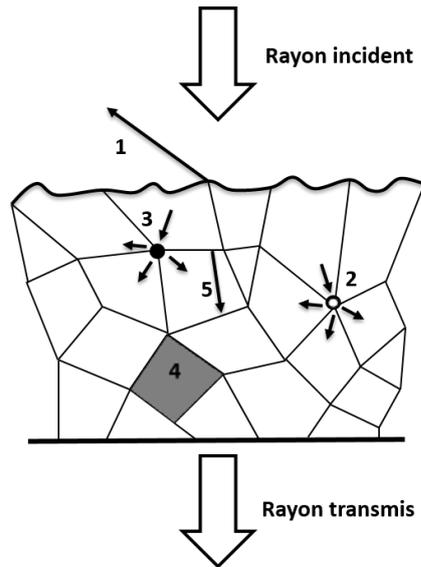


FIGURE I.10 – Différentes sources de diffusion de la lumière responsables de la détérioration de la transparence dans une céramique polycristalline (d'après [41]).

- aucune impureté ou phase secondaire ne doit être présente au sein du matériau, qui causerait la diffusion de la lumière par la différence d'indice de réfraction entre la matrice et ces défauts (3) et (4) [22, 44]
- les joints de grain doivent être fins et propres (5) [35, 45]

#### b. Propriétés mécaniques

L'intérêt de l'utilisation de céramiques transparentes pour des applications balistiques en face avant, est leurs propriétés mécaniques permettant d'éroder et de fragmenter le projectile lors de l'impact et enfin de le freiner lors de la pénétration. Ces propriétés mécaniques sont directement imputées à la microstructure de la céramique, comme le montre la loi de Hall-Petch [46, 47]. Cette loi empirique montre que les propriétés mécaniques sont améliorées lorsque la céramique présente une microstructure fine, plus précisément sur la contrainte élastique limite, selon la Formule I.11. Cette relation mathématique traduit le comportement d'accumulation de défaut au niveau des interfaces qui sera plus faible avec une taille de grain plus faible à cause du nombre plus important d'interfaces. Afin de propager une déformation, il sera donc nécessaire d'appliquer une force plus importante avec une microstructure à grains fins [48].

$$\sigma_y = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2} \quad (\text{I.11})$$

Avec :

$\sigma_y$ , la contrainte élastique limite

$\sigma_0$ , la contrainte de friction

$k$ , la constante de Hall-Petch

$d$ , la taille de grains

Une microstructure à grains fins est donc un paramètre important afin d'obtenir les propriétés mécaniques les plus élevées. Comme décrit dans le premier paragraphe, la dureté est également un paramètre mécanique considérable pour les céramiques utilisées dans la balistique. Cette propriété est évaluée à l'aide d'indenteurs qui sont principalement des indenteurs Knoop ou Vickers pour les céramiques, qui diffèrent de par leurs géométries. Des études ont montré que la taille des grains avait une influence notable sur la dureté Knoop et Vickers des céramiques et plus précisément pour les spinelles  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [49, 50]. La dureté de la céramique est également influencée par une microstructure fine et homogène, comme l'ont montré Krell et al. [49]. La Figure I.11 montre, qu'avec des microstructures submicroniques, les duretés Vickers dépassent 15,5GPa à une charge de 1kg et dépassent 14,5GPa pour une charge de 10kg. Ces valeurs de duretés diminuent jusqu'à un palier autour de 13GPa pour des microstructures plus grossières avec des tailles de grains d'une dizaine de micromètres. Toutefois, une valeur de taille de grain critique de 30nm a été montrée par Sokol *et al.*, où ce phénomène et donc la loi de Hall-Petch sont inversés [50], comme le montre la Figure I.12.

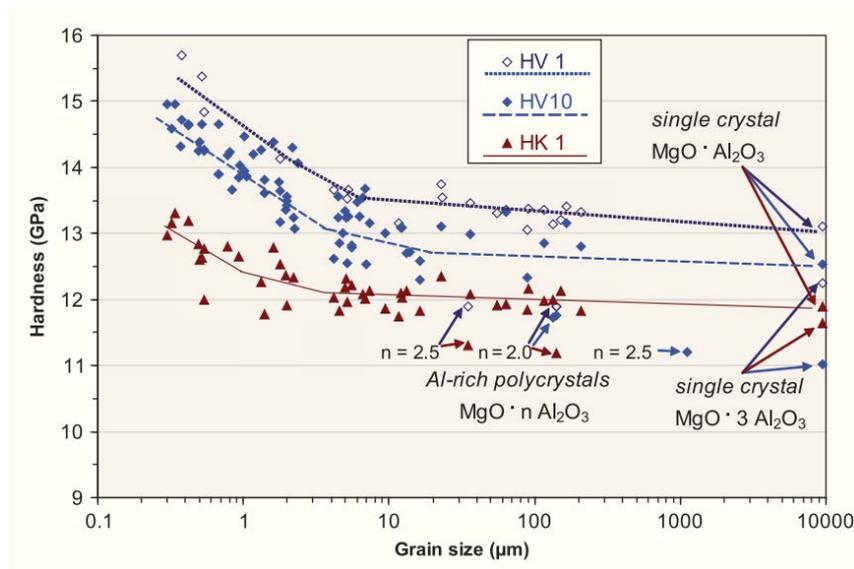


FIGURE I.11 – Influence de la taille des grains sur la dureté Vickers (HV1 et HV10) et Knoop (HK1) pour le spinelle [49].

À côté de la dureté, le module de Young  $E$  et la ténacité  $K_{1c}$  décrivent des propriétés mécaniques importantes pour la balistique. Le module de Young est un module d'élasticité correspondant à la constante qui relie de façon linéaire la contrainte de traction ou compression à la déformation, par la loi de Hooke I.12 [51, 52] :

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (\text{I.12})$$

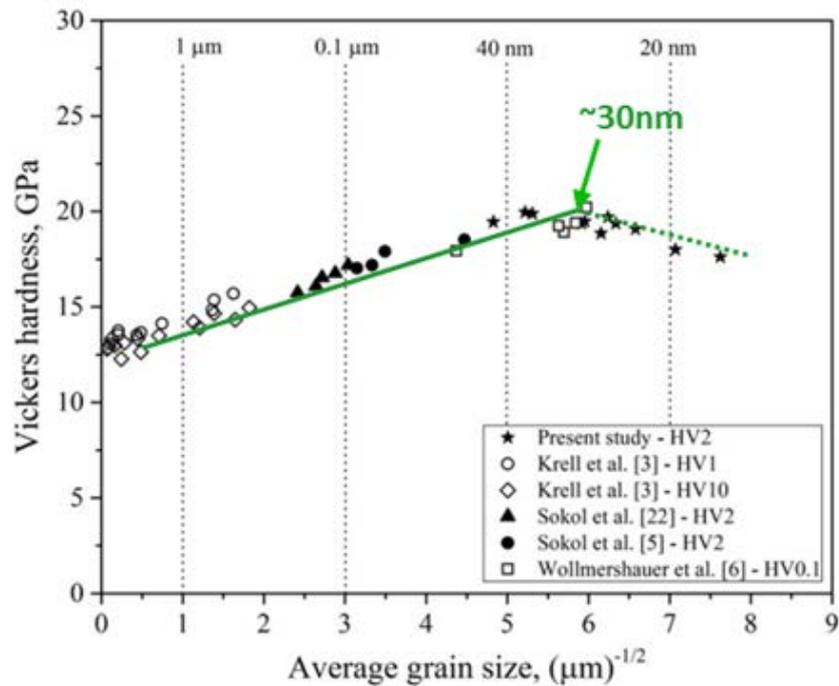


FIGURE I.12 – Influence de la taille des grains sur la dureté Vickers pour le spinelle et inversion de la loi de Hall-Petch (d'après [50]).

Avec :

$\sigma$ , la contrainte élastique (Pa)

$E$ , le module de Young (Pa)

$\epsilon$ , la déformation

Cette propriété est très affectée par la porosité de la céramique [53-55] mais très peu par la taille des grains [56, 57].

La ténacité, quant à elle, marque la résistance du matériau face à la propagation de fissure, ce qui a l'avantage, en application balistique, de garder une certaine cohésion de la protection céramique après l'impact. Cependant lors de l'impact, la céramique va également se fragmenter, dissipant une partie de l'énergie cinétique induite lors de la perforation et conduire à une meilleure répartition de l'énergie sur le *backing* par la déformation de la pointe du projectile [58]. Mais les fragments de la céramique vont aussi réduire considérablement la vitesse du projectile lors de la phase de pénétration. De plus, cette caractéristique est influencée par la porosité, qui augmente cette dernière [53].

Afin d'assurer une bonne protection balistique, la céramique doit alors présenter une microstructure fine et homogène, qui va assurer une bonne dureté [49], mais également une densité importante de façon à avoir un module de Young élevée dans le but d'allonger la phase *dwell* lors de l'impact [13]. La ténacité est importante pour une bonne cohésion de la protection, mais elle ne doit pas être trop élevée afin de pouvoir dissiper correctement l'énergie lors de l'impact.

## C Élaboration de céramiques transparentes

L'élaboration de céramiques polycristallines transparentes peut s'effectuer par le procédé classique de mise en forme des poudres. La poudre synthétisée ou commerciale est mise en forme par voie sèche ou voie liquide pour obtenir un cru. Celui-ci est ensuite consolidé et densifié lors d'une étape de frittage suivi ou non d'un post-traitement thermique. Chaque étape de ce procédé est influencée par la qualité de la poudre et de sa mise en forme, qui vont définir les propriétés de la céramique à la suite de l'étape de frittage, qui à son tour va impacter les propriétés de la céramique au travers de sa microstructure.

### C.1. Choix de la poudre

Lors de l'élaboration de céramiques transparentes, différents paramètres de la poudre doivent être considérés et contrôlés. C'est le cas de l'état d'agglomération de la poudre, sa taille et distribution granulométrique, sa rhéologie et sa pureté qui sont des points clés à surveiller tout au long de l'élaboration [23, 59, 60]. La poudre est la première étape clé et peut ainsi mener à différents comportements lors de la mise en forme du cru, de par sa morphologie et son agglomération qui impacteront sa microstructure et la porosité de la céramique finale (Figure I.13).

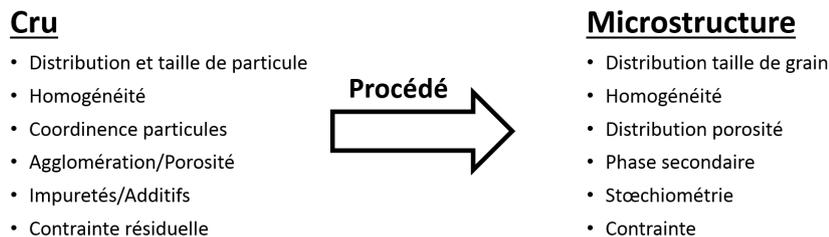


FIGURE I.13 – Schéma de l'influence du cru sur la microstructure.

#### a. Taille des particules de poudre

Les poudres nanométriques sont souvent préconisées afin d'atteindre la transparence dans les céramiques. Goldstein *et al.* expliquent que l'utilisation de telles poudres permet d'éliminer les derniers 0,01% de volume de porosité délétères à l'obtention de la transparence de la céramique [35]. Mais ils précisent également qu'une poudre trop fine aura tendance à s'agglomérer plus facilement et donc à diminuer drastiquement l'homogénéité du cru. Une distribution de grands pores trop larges aura des répercussions lors du frittage [61]. Saha *et al.* montrent également que l'agglomération naturelle des nanopoudres, liée aux fortes interactions entre les particules, peut conduire à un mauvais comportement lors de la compaction [62].

Malgré ce phénomène d'agglomération naturelle, une poudre fine a l'avantage d'avoir une plus grande réactivité et donc l'avantage de diminuer la température de frittage [23, 60, 63, 64]. Goldstein

*et al.* [64] ont montré que l'utilisation d'une poudre fine de spinelle (poudre Nanocerox avec  $S_{\text{BET}} = 30\text{m}^2/\text{g}$  et  $d_{50} = 140\text{nm}$ ) peut permettre l'obtention d'une céramique transparente, avec une transmission de 80% et une microstructure de  $0,45\mu\text{m}$ , à l'aide d'un frittage sous air à  $1280^\circ\text{C}$  pendant 3h suivi d'un post-traitement HIP à  $1320^\circ\text{C}$  pendant 3h. Les températures de frittage sont habituellement autour de  $1400\text{-}1600^\circ\text{C}$ .

Krell *et al.* expliquent qu'une poudre très fine, synthétisée par pyrolyse par projection de flamme avec une surface spécifique élevée ( $S_{\text{BET}} = 29 - 35\text{m}^2/\text{g}$ ) et des particules fines (entre 50 et 60nm) peut être utilisée mais qu'une étape de désagglomération par broyage par exemple, est nécessaire. Elle permet d'améliorer l'homogénéité du cru et d'obtenir ainsi une faible distribution en taille des pores (10-20nm), mesurée par porosimétrie mercure [60]. Une poudre très fine présente également l'avantage de conduire à une microstructure à grains fins ( $<5\mu\text{m}$ ), ce qui permet de disposer de bonnes propriétés mécaniques par la suite [60, 63].

#### b. Morphologie de la poudre

La littérature montre également l'influence de la morphologie de la poudre sur son aptitude au frittage [64].

Goldstein *et al.* [64] ont synthétisé des particules de spinelle par pyrolyse par pulvérisation de flamme avec une taille de particules comprise entre 15 et 50nm de forme sphérique (Figure I.14 A). Comme cela a été expliqué précédemment, la finesse de la poudre a amené à la formation d'agglomérats d'environ  $0,15\mu\text{m}$ . Dans cette étude, l'agglomération n'a pas été dévastatrice, et a tout de même permis d'obtenir un cru de grande qualité. La forme des particules (particules sphériques et non facettées) a aidé à diminuer les frottements entre les particules et agglomérats mous, qui ont été détruits pendant la mise en forme et lors du pressage. Cela a permis d'obtenir une haute densité du cru avec une faible taille des pores et une distribution en taille très étroite (20-30nm contre 25-45nm avec une poudre commerciale de spinelle S30). La production de ces crus a permis d'utiliser des températures de frittage entre  $150$  et  $200^\circ\text{C}$  en dessous des températures usuelles, c'est à dire entre  $1370^\circ\text{C}$  et  $1400^\circ\text{C}$ , avec tout de même une excellente transmission d'environ 80% dans le domaine visible et une microstructure à grains fins ( $0,5\mu\text{m}$ ) (Figure I.14 B).

#### c. Pureté de la poudre

La poudre doit également être exempte d'impuretés qui peuvent colorer dans certains cas les échantillons transparents, même pour des teneurs de quelques ppm [65]. C'est le cas du soufre dans les spinelles, qui, lorsqu'il est en grande quantité dans la poudre (quelques centaines de ppm) peut colorer en jaune les échantillons [35, 66, 67]. Goldstein *et al.* ainsi que Zegadi *et al.* rapportent des colorations jaunes sur des céramiques transparentes après frittage, avec une poudre de spinelle avec des teneurs en soufre entre 300 et 600ppm [66, 68]. Ainsi, ces auteurs

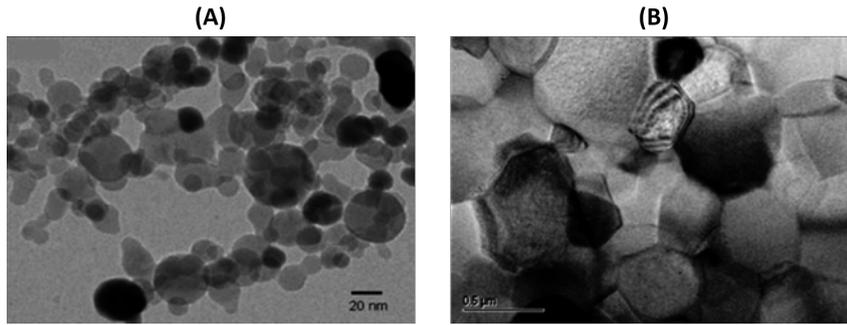


FIGURE I.14 – Morphologie de la poudre de spinelle synthétisée par pyrolyse par pulvérisation de flamme (A) et microstructure de la céramique transparentes obtenue par frittage à environ 1300 °C de la poudre synthétisée (B) [64].

attribuent la coloration des échantillons à la présence de soufre en grande quantité. Ce soufre provient de la voie de synthèse de la poudre utilisant des sulfates comme précurseur.

Des impuretés sous forme de cation peuvent également se fixer au niveau des joints de grain [69–72]. D'après certaines études, ces impuretés peuvent avoir un effet au niveau des joints de grains limitant leur grossissement [69, 73]. Goldstein *et al.* expliquent que ces impuretés sous forme de cation de métaux de transition ou de terres rares se situent principalement aux joints de grains et peuvent affecter la transmission sur une large gamme spectrale (de l'UV à l'infrarouge moyen). Cependant, les auteurs expliquent que des concentrations élevées de ce type d'impureté ne sont pas fréquentes grâce à des méthodes de préparation des poudres qui garantissent une grande pureté [73]. Rubat du Merac *et al.* indiquent que les impuretés de l'ordre de quelques ppm impactent la microstructure des céramiques en formant des phases amorphes au niveau des joints de grains qui limitent la croissance des grains, mais engendrent une perte de la qualité optique [69].

Des traitements thermiques de la poudre avant l'élaboration peuvent améliorer les propriétés optiques de la céramique transparente en éliminant les impuretés, sans pour autant modifier sa microstructure [74, 75].

#### d. Stoechiométrie de la poudre

La composition du spinelle  $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ , avec  $0,8 \leq n < 3,5$ , est un point important de la poudre et de son influence sur le frittage. Une composition avec  $n > 1$  est souvent préférée, car la zone de présence du spinelle, dans le diagramme de phase, est plus large du côté d'un milieu riche en alumine et très étroit du côté de MgO (Figure I.7). De plus, les compositions monophasées sont plus intéressantes d'un point de vue optique en limitant les pertes optiques par dispersion [23].

La stoechiométrie peut également jouer sur les phénomènes de densification de la céramique. Sarkar *et al.* ont montré qu'un excès de MgO permet une densification plus rapide de la céramique par rapport à une poudre qui présente un excès d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou une poudre stoechiométrique. Les

auteurs associent ce phénomène à la formation de lacunes d'oxygènes qui contrôlent les mécanismes de frittage. Ils observent une croissance des grains avec l'augmentation de la composition en MgO, passant d'une taille de  $0,5\mu\text{m}$  pour une composition stoechiométrique, à  $3,5\mu\text{m}$  pour une composition riche en MgO. Cependant, avec cette dernière composition moins de porosité est constatée [76].

Ces observations sont également rapportées par Rubat du Merac *et al.* [23] en se basant sur les travaux de Ting *et al.* [32] à l'aide de la Figure I.15. Dans le cas d'un excès d'alumine dans une composition de spinelle ( $n > 1$ ), une densification complète n'est jamais atteinte ( $< 95\%$ ), malgré un temps de frittage long (6h). Au contraire, un excès de magnésie dans une composition de spinelle ( $n < 1$ ) permet une densification complète ( $> 99\%$ ) avec un temps de frittage relativement court (2h). Ces phénomènes sont à nouveau associés à une forte concentration en lacunes d'oxygène [32].

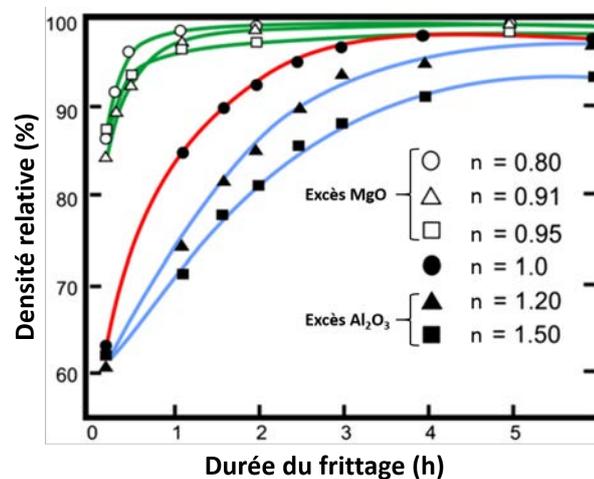


FIGURE I.15 – Influence de la composition ( $0,8 < n < 1,50$ ) sur la densification d'un spinelle par frittage naturel à  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  en fonction de la durée du frittage (d'après [32] et [23]).

Cependant, l'excès d'alumine n'est pas forcément un inconvénient. En effet, Dericiglu *et al.* [77] ont comparé deux spinelles avec des compositions différentes, une poudre stoechiométrique et une poudre avec un excès d'alumine ( $n=2$ ). Dans les mêmes conditions de frittage, la céramique issue de la composition stoechiométrique a montré une transmission optique de 30% entre 2 et  $4,5\mu\text{m}$  avec une ténacité de  $1,7\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$ , alors que la céramique avec un ratio  $n=2$  présente une transmission de 70% dans la même gamme, avec une ténacité supérieure, de  $2\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$ . Des résultats similaires ont été obtenus pour des compositions entre  $2 < n < 2,5$  par frittage naturel et post-traitement HIP, avec des transmissions de 80% entre 1 et  $5\mu\text{m}$  et une ténacité de  $2,8\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$  [78]. L'amélioration de la ténacité semble être associée à des phénomènes au niveau des joints de grains, de par une meilleure plasticité en présence d'alumine [79] ou la présence de particules d'alumine rigides à ce niveau [80].

*e. Rhéologie de la poudre*

La rhéologie de la poudre joue un rôle important sur la mise en forme, comme c'est le cas du pressage uniaxial [81–83]. Cette mise en forme nécessite une poudre qui présente une bonne coulabilité ainsi qu'une bonne compressibilité afin d'obtenir un cru homogène avec une densité élevée. La compréhension de la rhéologie de la poudre et son contrôle sont alors très importants [84, 85]. Le cru est donc très influencé par la poudre de départ. Afin d'avoir la meilleure aptitude à la densification, il doit être composé de particules uniformes et fines, avec une grande coordinence [60]. Un cru avec une grande densité n'est pas forcément plus favorable qu'une distribution homogène de petits pores [73, 86, 87]. Dans le cadre de l'utilisation d'une poudre fine, un traitement de poudre peut être une solution pour avoir un meilleur réarrangement lors de la mise en forme et limiter ainsi la porosité dans le cru. Une étape de mise en suspension suivie d'une étape de séchage par granulation (spray dryer) ou par lyophilisateur peuvent être de bonnes alternatives pour des poudres fines qui s'agglomèrent facilement [60, 78, 88–91].

*f. Traitements de poudre*

*i. Généralités sur les traitements de poudre*

Dans le but d'avoir le cru le plus homogène possible avec une bonne densité et une distribution en taille de pore étroite, il peut être intéressant de se tourner vers des traitements de poudre. Il consiste en une mise en suspension suivie d'une étape de séchage afin d'obtenir des poudres ayant de bonnes propriétés rhéologiques et permettant d'obtenir un cru adéquat. Deux traitements de poudre par séchage sont couramment utilisés, la granulation par atomisation (spray drying) et la lyophilisation [60, 78, 88–91]. Ces deux traitements diffèrent par le mode d'élimination du solvant. Dans le cas de l'atomisation, le solvant est éliminé par évaporation tandis que pour la lyophilisation il est éliminé par sublimation du solvant préalablement congelé. Ils sont également différents par leur flux d'énergie. Pour l'atomisation, l'énergie est appliquée à la gouttelette de suspension, ce qui force l'évaporation, entraînant un transfert d'énergie et de masse contrairement au lyophilisateur où seule l'énergie est retirée de la gouttelette, obligeant la matière fondue à se solidifier. Dans le cas des céramiques transparentes, il est intéressant d'utiliser ces poudres traitées afin d'en améliorer le comportement à la compaction, permettant d'obtenir un cru avec une distribution de particule homogène.

*ii. La Lyophilisation*

Le principe du séchage par lyophilisation repose, comme il l'a été dit précédemment, sur la congélation du solvant qui va ensuite être sublimé, afin d'obtenir la poudre finale. De nombreux auteurs utilisent cette méthode de séchage afin de mettre en forme des céramiques transparentes [60, 92–95]. Krell *et al.* utilisent le lyophilisateur, afin de désagglomérer une poudre de

spinelle nanométrique préalablement mise en suspension. Le traitement de poudre par lyophilisation a permis de désagglomérer une poudre fortement réactive, qui a donc tendance à s'agglomérer naturellement [60]. Cette étape de désagglomération a donné un cru homogène à la suite d'une mise en forme par pressage uniaxial. Les auteurs insistent sur le fait, qu'il est possible d'élaborer des céramiques transparentes à partir d'une poudre nanométrique, du moment où cette dernière est bien désagglomérée avant sa mise en forme, permettant l'obtention d'une microstructure fine après une consolidation par frittage naturel.

Il en est de même pour Wang *et al.* qui utilisent cette méthode de séchage par lyophilisation pour désagglomérer une poudre nanométrique (60nm) à partir d'une suspension de spinelle stabilisée à l'aide d'un acide polyacrylique [96]. Ce traitement a permis aux auteurs d'éviter des phénomènes d'agglomération locale qui tendraient à une densification hétérogène.

### *iii. La granulation par atomisation*

Le séchage par atomisation-granulation ou par « spray drying », est la méthode la plus utilisée en industrie pour la formation d'agglomérats sphériques à partir d'une suspension stable [22]. Il permet d'écarter en partie, les problèmes de coulabilité des poudres céramiques nanométriques utilisées pour leur réactivité, à cause des forces attractives de Van der Waals [97]. À la suite de la granulation par atomisation, la poudre se présente sous la forme de particules fines agglomérées en granules, qui disparaîtront lors du pressage de par leur comportement plastique, afin d'obtenir une microstructure nanométrique.

Le procédé de granulation consiste à projeter, sous la forme de fines gouttelettes, une suspension contenant les fines particules en présence d'un liant, dans une chambre soumise à un courant d'air chaud. Les gouttelettes prennent la forme sphérique sous l'effet des tensions de surface. La rapidité de séchage de cette méthode est permise grâce aux transferts de chaleur et de masse, par un contact direct entre le gaz chaud et les gouttelettes, et un grand rapport surface/volume [97–99]. Différentes configurations de granulation peuvent exister et diffèrent par le sens de pulvérisation de la suspension et le courant d'air chaud (Figure I.16). Dans le cadre d'une configuration en co-courant, la température des granules reste alors faible, évitant la détérioration des éventuels composés organiques, car les gouttes sont immédiatement exposées à l'air chaud. Un fort taux d'évaporation est alors observé et les gouttes sont progressivement emmenées vers un courant d'air plus froid, ralentissant l'élévation de la température à leur surface [98, 100].

Esposito *et al.* utilisent la granulation par spray dryer combinée à un liant pour la mise en forme de céramiques transparentes de YAG (Yttrium Aluminium Garnet), afin d'obtenir une bonne granulation de la poudre lors de sa mise en forme [42]. Lors de la mise en suspension, du polyéthylène glycol (PEG) est utilisé en tant que liant, à différentes masses moléculaires (PEG200, PEG400 et PEG600). La poudre ainsi obtenue est montrée à la Figure I.17, avec des tailles de granules de 2 à 10 $\mu$ m. La poudre granulée est ensuite mise en forme par pressage. D'après les auteurs, l'utilisation du PEG permet d'avoir un meilleur glissement des granules

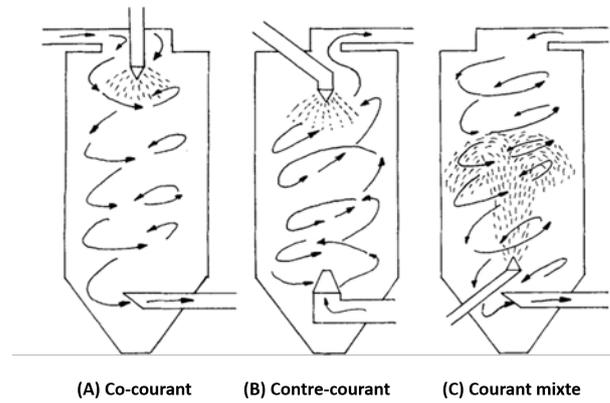


FIGURE I.16 – Différentes configuration de spray dryer (d'après [98]).

lors du pressage. Les auteurs mettent en avant l'intérêt de la granulation par atomisation afin d'améliorer les propriétés de la poudre par sa coulabilité, pour obtenir un cru homogène avec peu de porosité résiduelle, améliorant ainsi les propriétés de frittage de la céramique et sa transparence (Figure I.18).

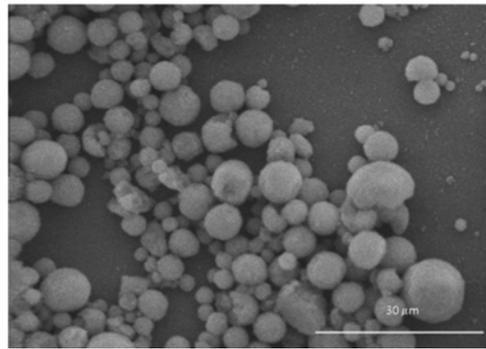


FIGURE I.17 – Poudre de YAG granulée par spray dryer avec utilisation de PEG400 [42].

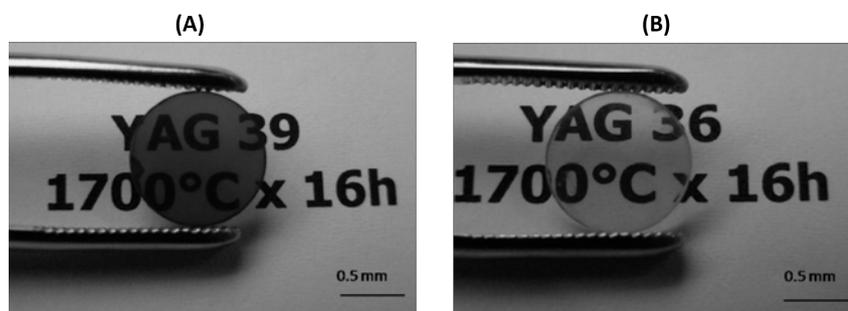


FIGURE I.18 – Transparence des échantillons de poudre séchée sans PEG400 (A) et granulée avec l'utilisation du PEG400 (B) (d'après [42]).

## C.2. Mise en forme des crus

Un cru hétérogène avec une distribution en porosité large agit sur le frittage par une croissance granulaire anormale et donc impacte les propriétés optiques et mécaniques [101, 102]. Une étude complète du frittage à elle seule, ne permet pas forcément de rendre un matériau complètement transparent [35]. Goldstein l'a résumé avec les travaux de Krell *et al.* [103, 104], en soulignant que la clé pour obtenir une densification complète à une température de frittage faible est un travail d'optimisation du cru qui doit être le plus homogène possible. C'est pourquoi, le cru et sa mise en forme sont des étapes clés de l'élaboration de céramiques transparentes, tout comme l'est la synthèse de la poudre.

L'agencement idéal de particules dans un cru n'est jamais atteint dans la réalité (Figure I.19 (a)) [73]. Un cru est composé de différentes tailles et formes d'agglomérats, et donc de tailles de pores différentes (Figure I.19 (b et c)) [73]. Cependant, un processus optimisé permet de se rapprocher du cas de réarrangement parfait des particules et agglomérats permettant une densification complète. Concernant la porosité finale atteinte, le plus pertinent est non pas la taille moyenne des pores mais la taille maximale des pores, qui est plus critique pour une densification complète [73].

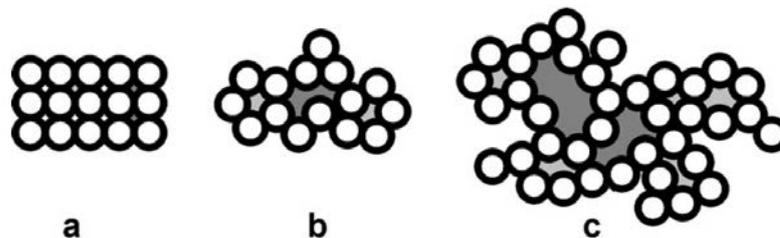


FIGURE I.19 – Schéma représentant des modèles d'arrangement des cristallites (représenté par les cercles) dans un cru. Cas idéal (a). Arrangement réalisable avec un traitement optimisé (b). Arrangement résultant d'une optimisation insuffisante (qui ne permet pas d'atteindre une densification complète) (c) (d'après [73]).

### a. Influence de la technique de mise en forme

Tout comme la poudre, la technique de mise en forme joue un rôle majeur lors de la formation du cru et du frittage. Les méthodes de mise en forme par voie sèche [64, 103, 105–107] et voie liquide [106, 108–112] sont généralement utilisées pour les céramiques transparentes. Chaque mise en forme possède ses propres avantages et inconvénients. La voie liquide comme le coulage en moule poreux ou slip casting est plus avantageux dans la mise en forme d'un cru homogène, par la mise en place d'une suspension stable en cassant les agglomérats présents naturellement [106, 109, 111]. La mise en forme par voie sèche, par pressage uniaxial permet de s'affranchir de cette étape supplémentaire mais un empilement granulaire compact de la poudre sera plus difficile à obtenir.

Les microstructures obtenues sont plus hétérogènes et la poudre générera plus de porosité due aux agglomérats [109]. La Figure I.20 montre la différence d'empilement entre les deux mises en forme.

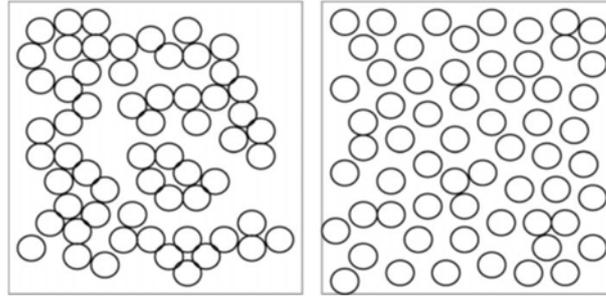


FIGURE I.20 – Schéma présentant la différence d'empilement des particules par mise en forme par voie sèche (à gauche) et par voie liquide (à droite) [109].

#### *b. Mise en forme par voie liquide*

La méthode de mise en forme par voie liquide présente plusieurs avantages non négligeables. En effet, elle permet d'obtenir des géométries particulières comme des courbures, des dômes, ce qui n'est pas aisé avec une voie classique par voie sèche [113]. Elle permet également d'avoir une meilleure homogénéité du cru, ce qui est très important pour le frittage car les défauts y seront moins présents et n'affecteront pas la densification. Cette meilleure homogénéité du cru est due au réarrangement qui est facilité par le glissement des particules entre elles lors de la mise en forme de la suspension [103, 114].

#### *i. Mise en suspension*

Le point le plus important de la réussite de la voie liquide est la minimisation de l'hétérogénéité du cru par l'élaboration d'une suspension bien dispersée, avec une grande teneur en poudre et une faible viscosité [115]. Une suspension est stable quand elle a un potentiel zêta élevé, ce qui indique une répulsion forte entre les particules, évitant une forte agglomération des particules [114]. Cependant, il est très difficile de produire une suspension stable avec une poudre très fine. Une poudre nanométrique favorise par exemple la floculation, en raison de sa très grande surface spécifique. Un floc est un agglomérat de poudre avec une microstructure poreuse qui se forme dans les suspensions [116]. Dans ces agglomérats, les particules sont maintenues entre elles par des forces de Van der Waals [117]. Ces phénomènes mènent donc à l'instabilité d'une suspension.

La chimie de surface des particules peut également avoir de l'effet sur la stabilité de la suspension et sa floculation par un phénomène d'hydrolyse. Ce phénomène a été étudié par Ganesh *et al.*, qui ont montré qu'en pratique la teneur en matière sèche est limitée à 30% en volume de la suspension ou environ 60% en masse [118, 119]. L'agglomération des particules, comme dans le cas d'une mise en forme par voie sèche, tend à l'obtention d'un cru hétérogène, poreux et de

structure peu dense. La floculation et l'instabilité de la suspension peuvent être identifiées par la mesure de sa viscosité, qui augmente avec le temps et aboutit à la formation d'agglomérats. Ganesh *et al.* et Kadosh *et al.* ont utilisé par exemple un broyage par billes pour casser des agglomérats mous naturellement présents dans la poudre avant la mise en suspension [110, 120].

Le potentiel zêta permet d'indiquer, la stabilité d'un système colloïdal en tenant compte des répulsions électriques au sein même du milieu colloïdal [121]. Il mesure la somme de toutes les charges de surface des particules. Le point de charge nulle (PCN) correspond à la valeur de pH pour laquelle la densité de charge de surface est nulle [122]. Un changement de la valeur de pH de la suspension permet d'éloigner le potentiel zêta du PCN et d'augmenter la stabilité de la suspension. Dans le cas de suspensions fortement chargées en poudre, les forces de Van der Waals sont plus importantes compte tenu de la distance moyenne plus courte entre les particules. Le PCN du spinelle se situe à un pH de 11,8 [120, 123, 124]. Une suspension de spinelle est donc plus stable lorsque la valeur de pH diminue vers les pH plus acides, c'est pourquoi des acides sont souvent ajoutés aux suspensions afin de garantir une meilleure stabilité de ces dernières, comme par exemple l'acide nitrique [120]. Mais des dispersants chargés peuvent également être utilisés afin d'augmenter la valeur de la charge de surface des particules en suspension comme le polyacrylate de sodium ou d'ammonium [108, 110, 114].

### *ii. Stabilité d'une suspension : utilisation d'additifs*

D'après la théorie DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek), il est nécessaire d'avoir un potentiel zêta supérieur à  $\pm 40\text{mV}$ , afin d'obtenir une suspension stable [114]. Il y a une compétition entre les forces de répulsion des particules, qui peuvent être augmentées grâce aux dispersants et le changement de charge de surface ; et les forces d'attraction de Van der Waals, qui tendent à maintenir les particules entre elles, formant des agrégats et de la floculation [114].

Vallar *et al.* [125] expliquent qu'une valeur de potentiel zêta supérieure à  $\pm 35\text{-}45\text{mV}$  est nécessaire pour une bonne stabilité d'une suspension d'oxyde avec des particules nanométriques, pour que les forces de répulsion des particules soient plus élevées que les forces d'attraction.

Kadosh *et al.* ont montré que l'utilisation du dispersant polyacrylate à hauteur de 2,5% en masse (nom commercial : Darvan C<sup>®</sup>) décale le PCN de 11,8 à 3,3 pour une poudre de spinelle ( $S_{\text{BET}} = 30\text{m}^2/\text{g}$ ) dans l'eau (Figure I.21) [120]. Il est donc essentiel de se placer à une valeur de pH supérieure à 10 pour une poudre de spinelle stabilisée par un dispersant polyacrylate dans l'eau, loin du PCN, pour une meilleure dispersion, d'après la Figure I.21 [120].

Dans le cas du dispersant polyacrylate (Figure I.22), les groupes latéraux COOH, le long de la chaîne polymérique, se dissocient en groupements chargés  $\text{COO}^-$  à des valeurs de pH supérieures à 5 [126, 127]. Ils génèrent ainsi des sites chargés négativement qui modifient la charge positive de la poudre de spinelle pour des valeurs de pH inférieures à 11,8. Les sites chargés positivement sur les particules servent de sites d'ancrage pour le polymère [120].

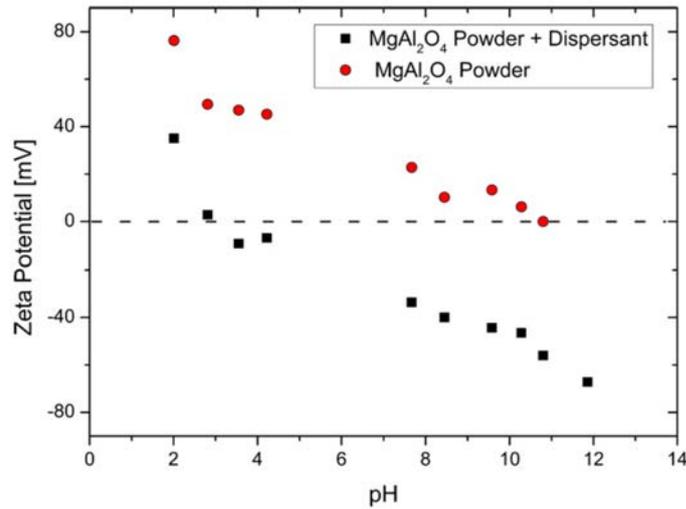


FIGURE I.21 – Mesures de potentiel zêta dans l'eau à différentes valeurs de pH [120].

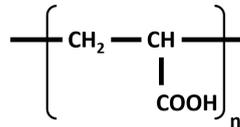


FIGURE I.22 – Représentation chimique du dispersant polyacrylate (n correspond au nombre de chaîne polymérique).

La viscosité est également un bon indicateur de la stabilité d'une suspension et est directement liée à la floculation. Une suspension qui est fortement floculée, a une viscosité qui augmente tandis qu'une suspension non floculée présente une faible viscosité et est considérée plus stable [114, 125]. Une relation existe entre la viscosité et le taux de cisaillement, où la viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente, ce phénomène bien connu dans les milieux colloïdaux est appelé comportement pseudo-plastique [114]. Un faible taux de cisaillement permet une floculation, alors qu'un plus fort taux cassera les floccs et diminuera donc la viscosité par rupture des liens entre les floccs, ce qui permet un meilleur écoulement de la suspension [125].

La floculation peut être affectée par de nombreuses caractéristiques de la suspension. Les plus impactants sont l'ajout d'additifs comme les dispersants, le taux de charge élevé en poudre, la taille des particules et le vieillissement. Elle peut également être causée par un excès ou un déficit de dispersant ou une masse moléculaire de dispersant trop élevée [120].

### iii. Coulage en moule poreux

La méthode du coulage ou « *slip casting* » consiste à couler une suspension stable chargée en particule (appelée barbotine) dans un moule poreux [100, 128]. La porosité du moule permet la migration du solvant à travers les parois et ainsi la formation d'une couche compacte de particules

céramiques au niveau de la surface du moule. Une fois cette couche d'épaisseur suffisante, la suspension est vidée. Lors du démoulage, la pièce doit avoir une certaine cohésion et tenue mécanique. La tenue mécanique peut être augmentée par l'ajout de liants qui sont utilisés dans certains cas pour la dispersion de la suspension [100]. Mais l'utilisation de ces liants n'est pas sans conséquence, car leur utilisation augmente la viscosité de la suspension et augmente la durée de prise. Les défauts qui peuvent apparaître avec cette méthode sont la présence de pores de grandes tailles liée à un mauvais dégazage de la suspension, une orientation préférentielle des particules qui pourrait conduire à un retrait différentiel et à une microstructure non homogène due à une sédimentation des grosses particules [100].

Les moules utilisés pour le coulage sont généralement en plâtre qui est composé de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou en résines poreuses, qui absorbent le liquide par effet de succion capillaire à travers son réseau poreux [100, 128].

Krell *et al.* montrent que l'utilisation d'un moule en plâtre pour le coulage a une influence sur la microstructure de la céramique après les étapes de frittage, par une meilleure densification et une baisse de la température de frittage, avec une microstructure fine ( $0,6\mu\text{m}$ ). Le CaO présent dans le moule joue le rôle d'aide au frittage pour le spinelle [129] et favorise la densification à plus faible température, vers  $1400^\circ\text{C}$  au lieu de  $1400\text{-}1600^\circ\text{C}$  habituellement, par la formation d'une phase liquide. Krell *et al.* expliquent que l'ajout de CaO à hauteur de  $0,2\%$  dans la suspension de spinelle permet d'obtenir une transmission en ligne similaire à une poudre commerciale ( $80\%$  à  $650\text{nm}$ ), mais avec des cycles de frittage utilisant des températures plus basses (frittage sous air à  $1430^\circ\text{C}$  et HIP à  $1390^\circ\text{C}$  contre frittage sous air à  $1500^\circ\text{C}$  et HIP à  $1650^\circ\text{C}$ ) [130].

Kim *et al.* ont étudié l'utilisation du gypse pour le coulage en moule, non seulement en tant que moule mais également en tant que source de calcium permettant de diminuer la température de frittage du spinelle ( $1450^\circ\text{C}$  contre  $1550^\circ\text{C}$  sans calcium) [131]. Lors de la mise en forme par coulage, le calcium migre du moule vers le cru sous la forme d'un sulfate de calcium  $\text{CaSO}_4$  à hauteur d'environ  $500\text{ppm}$ . Le calcium se fixe ensuite au niveau des joints de grain à la place du magnésium (Figure I.23). Cette infiltration permet d'améliorer la densification et d'obtenir une microstructure plus fine ( $0,9\mu\text{m}$  contre  $1,3\mu\text{m}$  après un frittage sous air à  $1500^\circ\text{C}$  et une HIP à  $1450^\circ\text{C}$ ) (Figure I.24) et une transmission optique plus élevée ( $80\%$  à  $650\text{nm}$  après frittage sous air à  $1450^\circ\text{C}$  avec du calcium et même transmission à  $1500^\circ\text{C}$  sans calcium) (Figure I.25). Au-delà de ces températures, un grossissement anormal des grains apparaît dû à la précipitation d'une phase secondaire d'aluminate de calcium.

Le groupe autour de Ramavath a comparé l'impact de la mise en forme par voie liquide et voie sèche sur une poudre de spinelle après frittage sous vide ( $1650\text{-}1700^\circ\text{C}$ ) suivi d'un post-traitement HIP ( $1800^\circ\text{C}$  5h) (Figure I.26) [108]. Dans le cas d'un pressage uniaxial par voie sèche, la céramique finale présente une microstructure hétérogène à gros grains de  $30\text{-}80\mu\text{m}$  due à une croissance anormale et des défauts dans la microstructure. La céramique préparée par coulage en moule de plâtre présente une microstructure homogène à grains plus fins de  $40\text{-}50\mu\text{m}$ , avec une

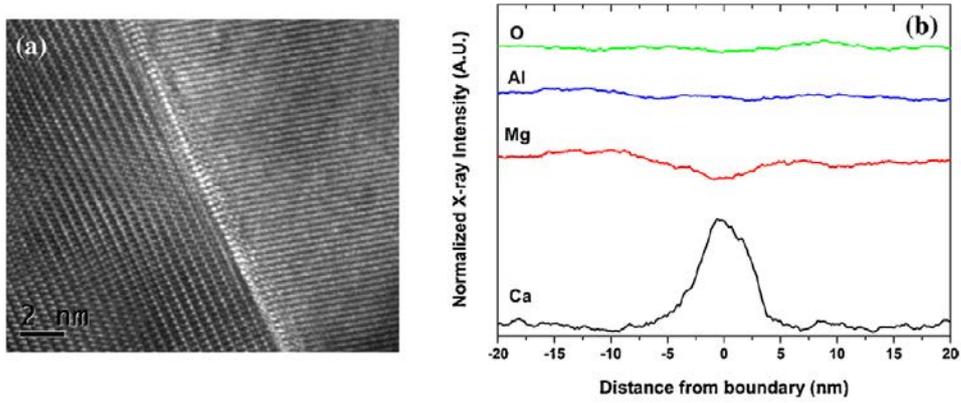


FIGURE I.23 – Analyse de l'échantillon coulé en moule de plâtre niveau du joint de grain par MET (a) et analyse chimique au MET couplé par de l'EDS (b) [131].

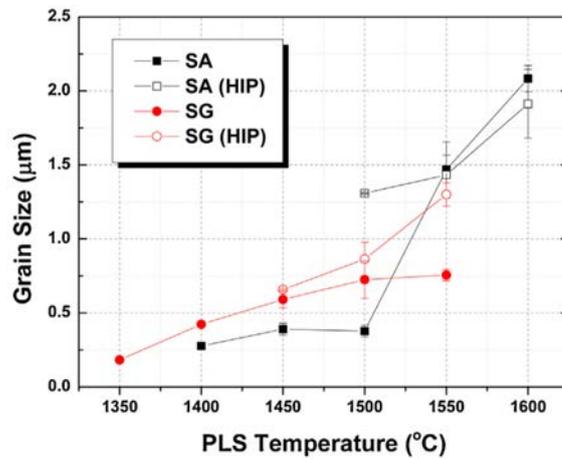


FIGURE I.24 – Grossissement des grains des échantillons coulés en moule d'alumine poreuse (SA) ou moule en plâtre (SG) à différentes températures de frittage [PLS=Pressureless Sintering] et de après post-traitement HIP à 1450 °C pendant 5 heures sous 180MPa d'argon [131].

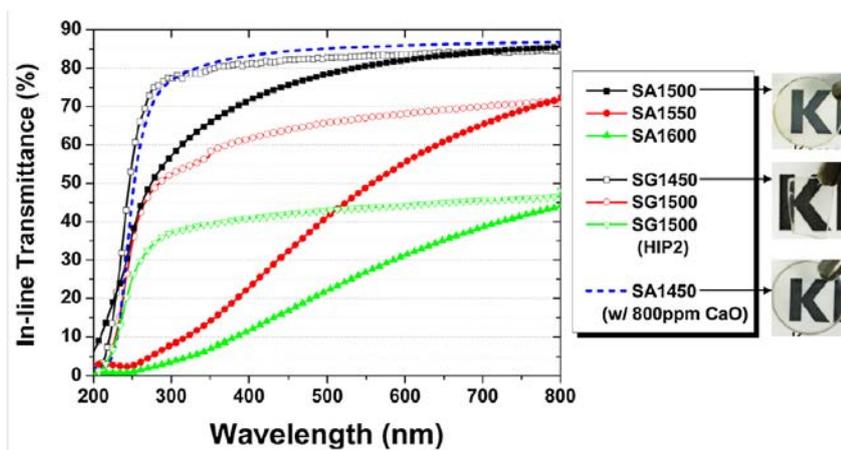


FIGURE I.25 – Mesures de transmission en ligne des échantillons d'épaisseur 1mm coulés en moule d'alumine poreuse (SA) ou moule en plâtre (SG) frittés à différentes températures [131].

densité finale de 99,9%. La différence de microstructure et ces défauts se répercutent directement sur la transmission avec une valeur supérieure à 80% dans le domaine visible pour la voie liquide contre environ 60% par la voie sèche. Ces résultats appuient l'intérêt d'un coulage en moule poreux, afin d'obtenir une microstructure homogène à grains fins et sans porosité résiduelle.

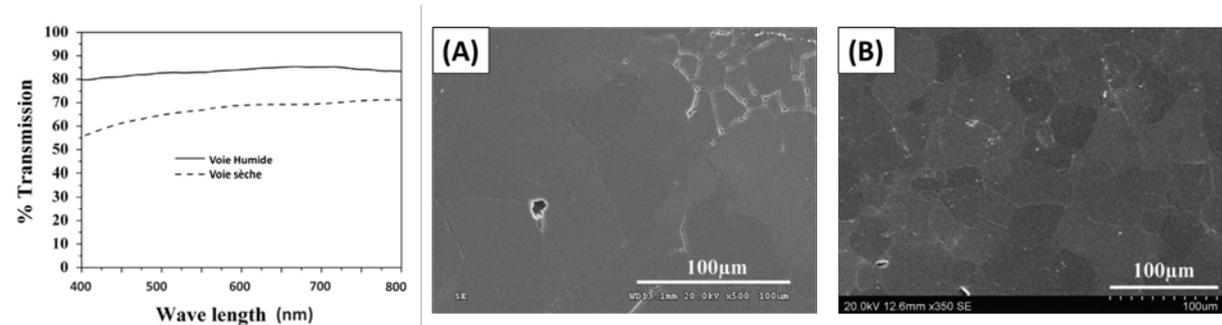


FIGURE I.26 – Comparaison de la méthode de mise en forme par voie sèche (A) et voie liquide (B) [108].

### c. Mise en forme par voie sèche

La mise en forme la plus conventionnelle et la plus employée est la voie sèche et plus précisément par pressage uniaxial. Il consiste en une compaction dans une matrice rigide ou non, d'une poudre. Le pressage uniaxial dans une matrice métallique nécessite cependant un bon écoulement de la poudre pour un remplissage homogène de la matrice, afin d'obtenir un cru le plus homogène que possible [100]. Dans le cas idéal de granules sphériques, le pressage uniaxial se fait par le passage de trois stades [100, 132] :

- stade I : réarrangement des granules sphériques sans déformation
- stade II : déformation des granules et élimination de la porosité entre les granules (porosité intergranulaire)
- stade III : réarrangement et fragmentation des particules avec élimination de la microporosité dans les granules (porosité intragranulaire)

L'évolution des porosités en fonction des différents stades du pressage uniaxial est présentée en Figure I.27.

Mais lors du pressage d'une poudre, un gradient de pression existe au sein de la matrice rigide et peut aboutir à des retraits différentiels pour un pressage simple effet (un seul piston). Il est dû aux forces de frottement entre les granules et la paroi. Il peut alors en résulter une compaction inhomogène et donc une microstructure hétérogène lors de l'étape de frittage. Afin d'éviter ou tout au moins atténuer ce phénomène, il peut être intéressant d'utiliser un système double effet avec deux pistons lors du pressage. Cette technique permet de réduire ce gradient de pression et de l'homogénéiser. Elle peut être complétée par l'utilisation de lubrifiant afin de réduire les frottements [100, 128].

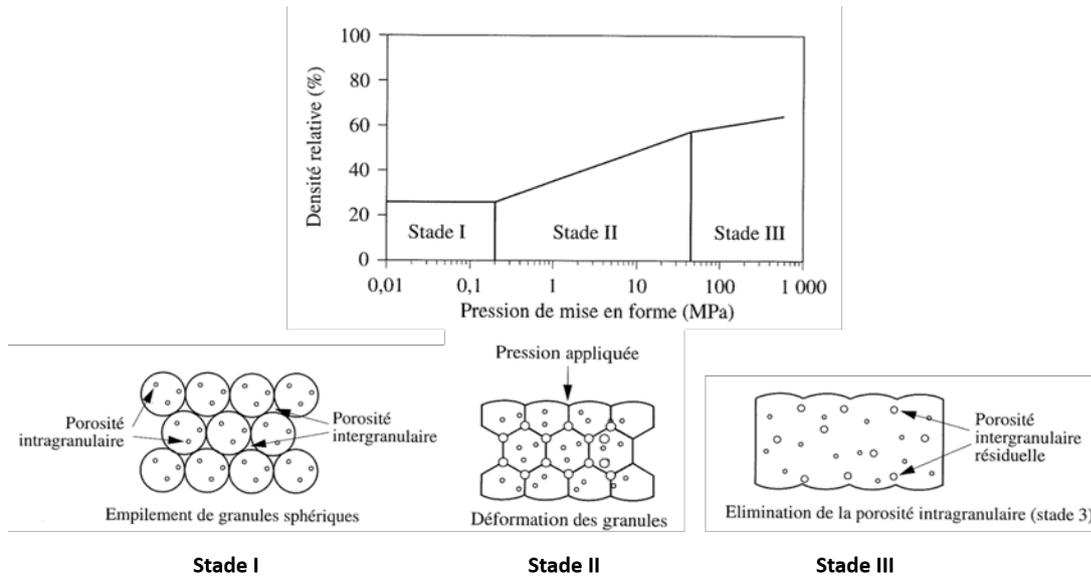


FIGURE I.27 – Évolution de la densité lors du pressage uniaxial selon Reed [132].

*d. Le cru et son impact sur le frittage*

Le cru et sa porosité ont un impact direct sur le frittage. La porosité intra-agglomérat a tendance à diminuer rapidement lors de la première étape du frittage, contrairement à la porosité inter-agglomérat qui a plus tendance à grossir. Cette différence est due à des vitesses de frittage [22, 133]. Ce phénomène aura donc tendance à augmenter l'hétérogénéité de la microstructure des frittés [22, 133]. Il est donc important et critique de garder un ratio entre pores inter et intra-agglomérat, le plus petit possible. À la suite de la fermeture de la porosité interne, les agglomérats prennent la place des cristallites en tant qu'unité de coordination des pores. Afin de maintenir une densification en constante augmentation avec la création de nouveaux joints de grain, il est nécessaire de garder toujours une énergie de surface suffisante d'un point de vue thermodynamique. Pour ce faire, il est nécessaire de garder une certaine coordinence des pores, par le biais des particules, plus faible que la valeur de coordinence critique de 6. Cette notion de coordinence critique sera abordé plus tard dans ce chapitre [22, 128, 133, 134].

### C.3. L'étape de déliantage

L'utilisation d'additifs (dispersant, liant, plastifiant, lubrifiant,...) permet d'améliorer le traitement de poudre mais également la mise en forme en apportant une meilleure cohésion du cru. Cependant l'utilisation de ce type d'auxiliaires organiques nécessite une étape supplémentaire lors de l'élaboration des céramiques : le déliantage. Cette étape thermique aide à l'élimination de ces polymères par oxydation ou combustion. C'est une étape critique qui peut engendrer de la porosité [22]. Cette porosité sera alors éliminée lors de l'étape d'élaboration suivante : le frittage.

#### C.4. Généralités sur le frittage des céramiques

##### a. Les mécanismes de frittage

Le frittage est au coeur du processus céramique, malgré sa dernière place dans le cheminement de l'élaboration (après la synthèse ou traitement de la poudre et sa mise en forme). Il est souvent révélateur des défauts qui peuvent être introduits au cours des précédentes étapes. Par exemple, la granularité des poudres intervient directement sur la densification et la croissance granulaire, donc la réussite du traitement des poudres est de ce fait validée par les performances de la pièce frittée [22, 100, 128, 134, 135].

Le frittage est la consolidation sous l'effet de la température d'un cru. L'enjeu du frittage est la formation de joints de grains (Figure I.28), avec l'élimination de la porosité du cru, par traitement thermique à haute température [128], pour donner un solide mécaniquement cohésif avec sa propre microstructure. La densification entraîne un retrait dû au processus de déplacement de la matière au niveau des joints de grains pendant le frittage, tandis que le grossissement des grains ne modifie que la microstructure sans retrait. La microstructure conditionnant les performances du matériau, le frittage nécessite donc des attentions particulières [22, 134, 135].

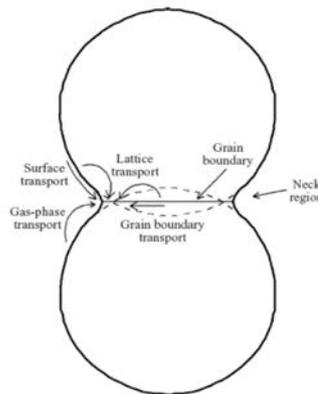


FIGURE I.28 – Schéma du frittage entre deux particules de poudre sphérique et phénomènes mise en jeux [22].

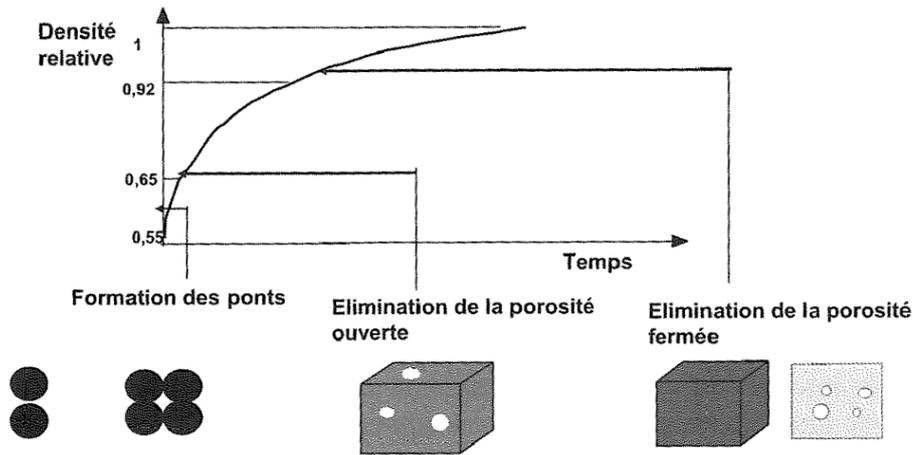
Le frittage est un procédé où des phénomènes se produisent en parallèle et en concurrence [22, 128] :

- consolidation : développement de ponts et cous qui soudent les particules entre elles
- densification : réduction de la porosité, donc contraction de l'ensemble (retrait)
- grossissement granulaire : grossissement des particules et grains (mûrissement d'Ostwald)

Le frittage se décompose en trois étapes (Figure I.29) [22, 128] :

- un stade initial où les particules sont en contact entre elles où des ponts de frittage se développent
- un stade intermédiaire où l'empilement de grains forme des pores (porosité ouverte avec une densification de maximum 91-93%)

- un stade final où la porosité est fermée, avec quelques pores isolés aux points quadruples entre les grains, en position intragranulaire



### b. Frittage sous vide et post-traitement HIP

Le frittage naturel sous vide est une technique conventionnelle de frittage pour l'élaboration de spinelle. Il permet d'éviter l'emprisonnement de gaz lorsque la porosité fermée se forme, ce qui peut limiter son élimination [107, 136]. La combinaison d'un frittage sous vide avec un post-traitement HIP permet de fritter à des températures plus basses, sans besoin d'obtenir une céramique complètement dense, car la porosité fermée est éliminée lors du post-traitement HIP. Ces conditions douces au frittage évitent une croissance des grains, qui serait liée à des températures élevées et ne conservent que de la porosité intergranulaire [22, 137]. Cependant, le post-traitement HIP combine une haute température à une forte pression isostatique afin d'éliminer la porosité fermée présente dans la céramique, tout en gardant une microstructure homogène (Figure I.30) [138, 139]. Pour un post-traitement par HIP efficace, la porosité doit être fermée [111].

Kwon *et al.* [140] montrent qu'un échantillon fritté doit atteindre une densité minimum de 94% présentant uniquement de la porosité fermée afin d'être densifié par HIP pour obtenir une densité de 100%. Dans le cadre des spinelles  $MgAl_2O_4$  transparentes, Spusta *et al.* montrent qu'une densité relative autour de 93% minimum après frittage au four sous vide est suffisant afin d'éliminer toute la porosité ouverte pour bénéficier d'un effet du post-traitement par HIP [141].

### c. La porosité pendant le frittage

Lors du frittage d'une céramique, la porosité perdure et conditionne la microstructure finale, par sa mobilité et sa présence au niveau des joints de grains. La présence de pores intergranulaires freine la croissance des grains au niveau de la propagation des joints de grains [128, 142, 143] : c'est

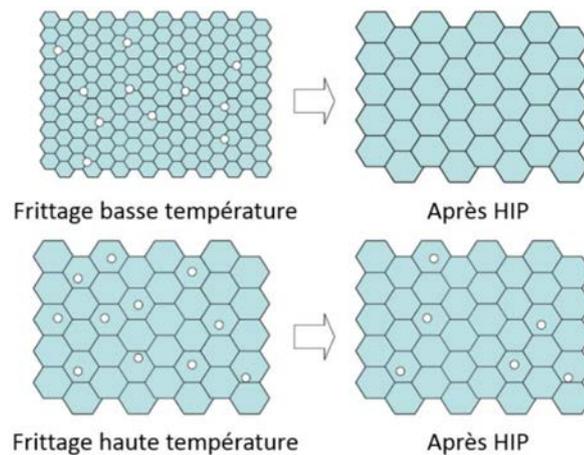


FIGURE I.30 – Influence du frittage et post-traitement HIP sur la microstructure (d'après [138]).

le phénomène d'épinglage Zener ou « *pinning effect* » [144]. Lorsque les pores sont mobiles et se déplacent à la même vitesse que les joints de grains lors du frittage, ils fusionnent par collision pour ne former qu'un pore (Figure I.31), qui est alors plus facile à éliminer [128, 134]. Dans le cas, où les pores sont de plus grandes tailles ou plus nombreux, ils migreront plus lentement que les joints de grains. Les pores seront alors piégés en position intragranulaire et il sera plus difficile de les éliminer. Ce phénomène peut être dû dans certains cas à une température de frittage trop élevée [145], c'est pourquoi une température de frittage plus basse peut aider à l'éviter [139].

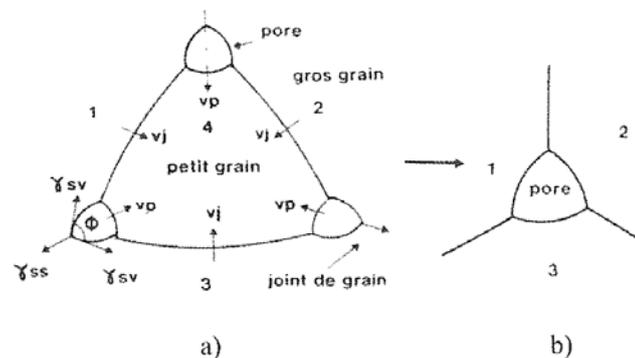


FIGURE I.31 – Grossissement normal des grains : avant grossissement (a) et après grossissement (b) [128].

La taille et la vitesse des pores jouent donc des rôles cruciaux dans la formation de la microstructure. Dans le cas d'un système à deux dimensions, le nombre de voisins du pore ou même du grain, induit la stabilité ou non du pore [128, 134]. Lorsque le nombre des plus proches voisins est égal à 6, le pore reste stable au cours du frittage car les tensions superficielles s'équilibrent parfaitement (Figure I.32 B). Lorsque ce nombre est inférieur ou supérieur à 6, le pore devient instable. Pour une entité avec moins de 6 voisins, les angles de joints de grains triples ont des valeurs de  $120^\circ$  avec des faces concaves dirigées vers l'intérieur du grain ou du pore (Figure I.32 A). Dans ce

cas-là, les joints de grains se déplacent vers leur centre de courbure, faisant disparaître peu à peu l'entité. Dans le cas où ce nombre est supérieur à 6, les joints de grains présentent des faces convexes, qui grossiront pendant le frittage (Figure I.32 C).

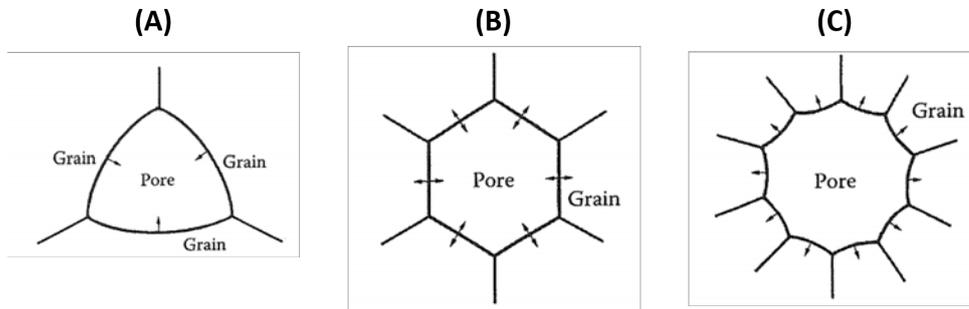


FIGURE I.32 – Stabilité d'un pore en deux dimensions : disparition (A), stabilité (B) et grossissement (C) (d'après [134]).

L'ensemble de ces phénomènes de disparition ou grossissement de pore conditionne la microstructure finale du matériau [128, 146]. Cependant, une croissance anormale des grains peut être observée dans le cas où des pores isolés grossissent de façon exagérée, amenant à une microstructure hétérogène dont les propriétés mécaniques seront moindres [35]. Afin d'éviter ce type de phénomène, il est préférable d'effectuer un frittage à plus basse température pour obtenir une microstructure plus fine malgré une porosité intergranulaire résiduelle. Cette porosité qui diminue fortement la transmittance des céramiques transparentes, pourra être éliminée grâce à un traitement thermique supplémentaire, par post-HIP [147, 148].

### C.5. Élaboration du spinelle dans la littérature

Différents travaux ont été menés sur les spinelles  $MgAl_2O_4$  depuis quelques années. Une liste non exhaustive est présentée dans le Tableau I.2 regroupant les conditions d'élaboration des poudres de spinelle, similaires que dans ces travaux de thèse (frittage et post-traitement HIP de poudres nanométriques), ainsi que leurs propriétés associées.

Les résultats du Tableau I.2 montrent qu'un pré-traitement de la poudre n'est pas toujours effectué, mais que l'ensemble des auteurs utilise des poudres de spinelle très réactive ( $S_{BET} = 17 - 50 m^2/g$ ). De plus, un post-traitement HIP est toujours adopté afin d'obtenir des valeurs de dureté à peu près identiques, avec cependant des tailles de grains très différentes avec des transmissions en ligne comprises entre 60 et 80% dans le visible. Seuls Krell *et al.* [60] présentent une céramique transparente (84% de transmission en ligne à 600nm) avec une très haute dureté de  $HV_{10} = 15 GPa$ , à partir d'une poudre synthétisée très réactive.

Poudre	Traitement de poudre	Mise en forme	Conditions de frittage	Conditions de post-HIP	Transmission en ligne	Taille des grains	Dureté	Référence
Nanocerox (30m <sup>2</sup> /g)	Ultrasons	CIP	1280 °C 3h sous air	1320 °C 3h 150MPa	80% à 750nm (e=2mm)	0,45µm		[64]
Baikowski (29m <sup>2</sup> /g)	Ultrasons	CIP	1480 °C 3h sous air	1550 °C 4h	80% 400-800nm (e=2,4mm)	8µm		[68]
Baikowski (29m <sup>2</sup> /g)		CIP	1550 °C sous air	1500 °C 1h 200MPa	60% à 632nm (e=1,1mm)	1µm	HV1=13GPa	[149]
Baikowski (29m <sup>2</sup> /g)	Attrition	Slip casting	1650 °C 1h sous air	1800 °C 5h 195MPa	>80% 400-800nm (e=4mm)	40-50µm	HV5=13GPa	[108]
Baikowski (29m <sup>2</sup> /g)		PU	1650 °C 1h sous air	1800 °C 5h 195MPa	60% 600-800nm (e=4mm)	30-80µm	HV5=13GPa	[108]
Baikowski (30m <sup>2</sup> /g)		PU	1600 °C 8h sous air	1700 °C 4h 200MPa		15µm	HV2=13,2GPa	[57]
Nanocerox (50m <sup>2</sup> /g)		CIP	1400 °C 80h sous air	1700 °C 3h 200MPa	77% à 635nm (e=2mm)	6-27µm	HV5=12,8GPa	[150]
Baikowski (30m <sup>2</sup> /g)	Microfluidisation	Slip casting	1450 °C 2h sous air	1450 °C 5h 180MPa	80% 400-800nm (e=2,7mm)	0,6µm		[131]
Exploratoire (29-34m <sup>2</sup> /g)		CIP	1240-1260 °C	1260 °C	84% 600nm (e=2,7mm)	0,3µm	HV10=15GPa	[60]
Exploratoire (17m <sup>2</sup> /g)		PU + CIP	1500 °C 24h sous vide	1600 °C 10h 190MPa	81% 400nm (e=2,3mm)	11,9µm	HK2=12,2GPa	[9]

TABLEAU I.2 – Liste non exhaustive de conditions d'élaboration de spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> issues de la littérature et leurs propriétés finales. CIP=Cold Isostatic Press; PU= Uniaxial Press; HIP= Hot Isostatic Press.

Des travaux antérieurs, dans les mêmes laboratoires que cette thèse, ont été menés par Caroline Gajdowski [9] sur l'élaboration de céramique transparente de spinelle  $MgAl_2O_4$  de géométrie plane, qui combine une haute qualité optique dans le domaine visible et des propriétés mécaniques élevées. Pour cette étude, Caroline Gajdowski a utilisé une poudre commerciale de haute pureté produite sur demande par la société Baikowski (nommée S17), sans traitement préalable ou additif, afin d'éviter toute contamination ou impureté. Une étude paramétrique des conditions de frittage naturel sous vide et du post-traitement par pressage isostatique à chaud (température et durée du palier) a été menée et a permis l'obtention de céramiques transparentes. Différentes microstructures ont été obtenues, avec des petits ou des gros grains ; des microstructures hétérogène ou homogène. Toutes ces microstructures ont été caractérisées optiquement et mécaniquement, ainsi que par des essais balistiques. Une procédure optimisée a été mise en place à la suite des études du frittage et du post-traitement HIP : frittage naturel sous vide à  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24h suivi d'un HIP à  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  à  $190\text{MPa}$  pendant 10h. Ces conditions d'élaboration ont permis d'obtenir une céramique de spinelle dense avec une transmission en ligne élevée de 77-83% dans le visible entre 400 et 800nm, et une microstructure homogène avec une taille de grains moyenne de  $12\mu\text{m}$  (Figure I.33).

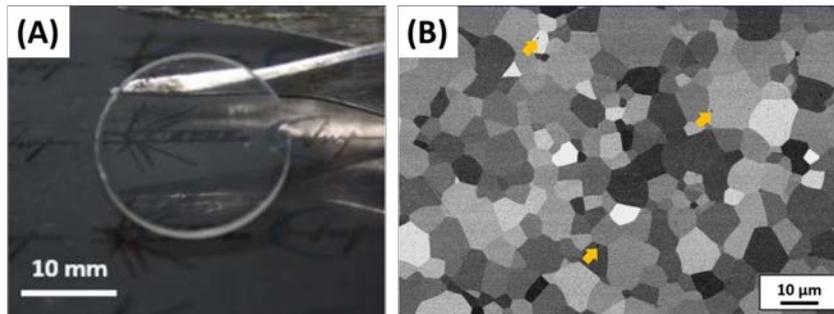


FIGURE I.33 – Photographie du spinelle optimisé (A) et observation MEB de la microstructure de l'échantillon dont les flèches orange correspondent à la porosité résiduelle (B) (d'après [9]).

Ces travaux de thèse ont également montré l'impact de la taille des grains et de leur homogénéité sur les aspects mécanique et balistique. L'échantillon optimisé possède de bonnes propriétés mécaniques et balistiques, avec une dureté Knoop HK2 de  $12,2\text{GPa}$  et une masse surfacique de  $61,7\text{kg/m}^2$ , grâce à sa microstructure fine et homogène, et est comparable à une céramique transparente de spinelle commerciale.

*Dans le but d'augmenter les propriétés mécaniques, propices à un bon comportement balistique, il a été envisagé d'affiner la microstructure (quelques  $\mu\text{m}$  au lieu de  $12\mu\text{m}$ ) et pour cela d'utiliser une poudre plus fine et donc plus réactive que la nuance S17 utilisée dans les travaux de Caroline Gajdowski. Des renforts peuvent également être ajoutés au sein de la matrice micronique du spinelle pour diminuer davantage la taille des grains, par des mécanismes de limitation de la croissance des grains et pour augmenter la ténacité par divers mécanismes de renforcement.*

## D Amélioration des propriétés mécaniques par l'utilisation de renforts

Une étude bibliographique montre que l'amélioration des propriétés mécaniques des céramiques peut s'effectuer par le biais d'ajout de renforts nanométriques au sein du matériau (matrice) comme des nanotubes [151, 152], des nanoparticules [153–157] ou des nanoplaquettes (graphène). L'amélioration de ces propriétés mécaniques dépend du type, de la taille, de la distribution du renfort et son interaction avec la matrice [152].

La présence d'une faible teneur en nanoparticules dans une matrice céramique peut en améliorer le taux de densification. Ainsi, Zhao *et al.* [153] montrent que l'ajout de nanoparticules de SiC (5% en volume) dans une matrice d'alumine permet d'améliorer la dureté Vickers à 100N de 19,2 à 21,2GPa en passant d'une céramique dense à 98,3% à 99,9%. La ténacité est également améliorée en passant d'une valeur de 2,7 à 3,6MPa.m<sup>1/2</sup>.

Un autre effet de l'ajout d'inclusions nanométriques est la réduction de la taille des grains de la matrice qui entraîne une augmentation de la dureté selon la relation de Hall-Petch I.11 et une augmentation de la résistance à la fracture. Ce phénomène a été montré par Borsa *et al.* [154] qui rapportent une amélioration de la résistance à la fracture en flexion quatre points avec l'ajout de SiC dans une matrice d'alumine, passant d'une taille de grains moyenne de 5,5µm avec 2,5% en masse de SiC à 1,6µm avec 20% en masse de SiC. Cette diminution de la taille des grains est expliquée par l'équation de Zener I.13, avec le phénomène d'épinglage Zener ou « *pinning effect* » [158]. En effet, lorsque des particules insolubles sont dispersées dans une matrice céramique, la croissance des grains est retardée ou même arrêtée [158]. Ces particules exercent des forces de blocage qui s'opposent à la mobilité des joints de grains, ce qui entraîne ce qu'on appelle un épinglage des joints de grains [158] :

$$d_{max} = \frac{8r_i}{3f_i} \quad (\text{I.13})$$

Avec :

$d_{max}$ , la taille maximale des grains de la matrice (µm)

$r_i$ , le rayon des inclusions (µm)

$f_i$ , la fraction volumique des inclusions

L'équation I.13 démontre que la taille des grains de la matrice va dépendre de la taille des inclusions ( $r_i$ ) et est inversement proportionnelle à la fraction volumique de ces inclusions ( $f_i$ ), ce qui explique que la taille des grains d'alumine diminue avec l'augmentation de la fraction volumique de SiC.

L'augmentation de la dureté d'une céramique peut être obtenue en affinant la microstructure mais aussi en ajoutant une phase plus dure comme de l'alumine ou du diamant. Concernant l'alumine, de nombreux travaux ont démontré l'intérêt de rajouter des particules d'alumine dans une matrice céramique ou métallique pour en améliorer la dureté. À titre d'exemple, Santos *et*

*al.* [159] ont montré que l'ajout de particules d'alumine dans une matrice de zircon conduit à une augmentation linéaire de la dureté de 1350HV pour 0%*m* d'alumine à 1600HV pour 30%*m* d'alumine (Figure I.34).

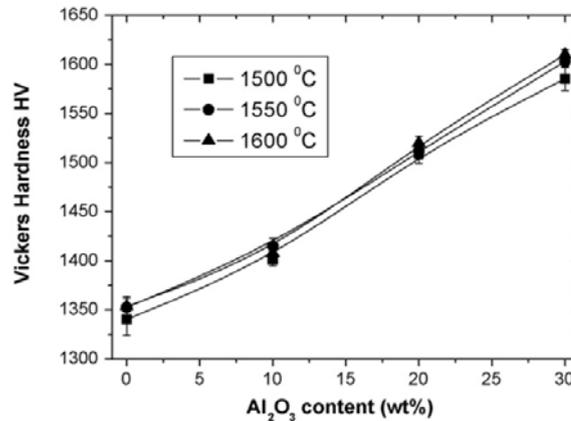


FIGURE I.34 – Évolution de la dureté Vickers à différentes teneur d'alumine après frittage sous vide à différentes températures [159].

Aucune référence relative à l'ajout de nanoparticules de diamant dans une matrice céramique oxyde n'a été trouvée. Par contre, plus récemment, Fattahi *et al.* [160] traitent du renforcement de composés  $ZrB_2-SiC$  à l'aide de nanodiamants (<10nm). Ces auteurs rapportent une augmentation linéaire la dureté Vickers de 19,5GPa à 24,6GPa pour 2% en masse de nanodiamants. Un phénomène similaire est observé pour les valeurs de ténacité passant de 4,3 à 5,4MPa.m<sup>1/2</sup> pour 2% en masse de nanodiamants. Cependant l'ajout de 3% en masse de nanodiamants a un effet négatif sur la densité relative du composite, ainsi que sur sa dureté (22,2GPa). Nguyen *et al.* [161] utilisent également les nanodiamants (5% en masse) dans une matrice de TiC. Les auteurs montrent que cet ajout a un effet néfaste sur la densité relative du composite (95% contre 90% avec les nanodiamants). Les propriétés mécaniques en sont également affectés, avec une diminution de la résistance en flexion (504MPa contre 371MPa) et de la dureté Vickers (30,7GPa contre 28,2GPa). Les auteurs attribuent ces observations à une graphitisation des diamants lors du frittage par Spark Plasma Sintering (SPS).

De nombreuses études traitent également de l'utilisation des nanodiamants en tant que renfort [162–164], notamment dans des polymères, comme le caoutchouc avec l'ajout de 2% en masse de nanodiamants avec une taille de 44nm [165]. Des études ont montré que l'efficacité des nanodiamants sur les propriétés mécaniques est plus grande pour des teneurs inférieures à 1% en masse [166, 167].

Maitra *et al.* ont également montré l'intérêt des nanodiamants sur l'amélioration des propriétés mécaniques [168]. Ils ont utilisé une poudre de nanodiamant avec une taille de particules d'environ 5nm. Les polymères renforcés mis en forme ont été caractérisés par nanoindentation Berkovich et leurs duretés ont été normalisées. Les résultats présentés à la Figure I.35 montrent que l'ajout de nanodiamants augmente fortement la dureté des polymères alcool polyvinylique. Une

augmentation de 75% est notée avec l'ajout de 0,6%<sub>m</sub> de nanodiamant. Le module de Young de ces matériaux évolue dans le même sens avec l'augmentation de la teneur de nanodiamants. Ces résultats encourageants montrent l'intérêt de l'utilisation des nanodiamants.

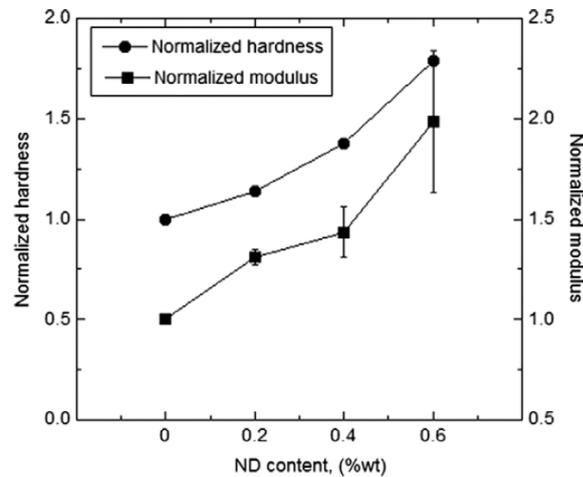


FIGURE I.35 – Évolution de la dureté Berkovich normalisée et du module de Young normalisé à différentes teneur de nanodiamants sur des polymères (alcool polyvinylique) [168].

Le renforcement d'une céramique peut également passer par un changement de phase du renfort. Cela est typiquement le cas de la zirconie qui permet d'augmenter cette fois la ténacité du composite [169, 170]. Lors de la propagation d'une fissure, le relâchement de la contrainte de la matrice autour des particules de zirconie quadratique permet la transition de phase de la zirconie de quadratique à monoclinique. Cette transformation s'accompagnant d'une dilatation volumique de 4% met la fissure en compression et arrête sa progression au sein du matériau. La grande majorité des études sur le renforcement avec la zirconie concernent la matrice d'alumine [171] et très peu d'études traitent du spinelle. Claussen *et al.* [172] rapportent une augmentation de la résistance en flexion du spinelle de 200 à 500MPa pour des composites contenant 25% en masse de zirconie. Fujita *et al.* [173] obtiennent également une augmentation importante de la résistance en flexion et de la ténacité de 230 à 400MPa et 3,1 à 6,3MPa.m<sup>1/2</sup> avec l'ajout de 14% en masse de zirconie. Quenard *et al.* [174] constatent également des valeurs deux fois plus élevées de la résistance en flexion et de la ténacité pour des teneurs en zirconie de 30% en masse (Figure I.36). Alors que le renforcement est modeste pour les faibles teneurs en zirconie, ils ont obtenu une amélioration significative de la dureté du spinelle avec seulement 1% en masse de zirconie (de 14,1 à 15,3GPa) et une taille moyenne de 1,4µm pour les grains de la matrice (Figure I.37).

Ces travaux montrent qu'une augmentation de la dureté des matériaux peut être obtenue en affinant la microstructure et/ou en ajoutant des nanoparticules comme l'alumine, le diamant ou même la zirconie. L'augmentation de la ténacité pour de faibles ajouts de renforts est quant à elle, plus délicate et dépendra des mécanismes de renforcement induits par la présence de nanoparticules comme la zirconie transformable. Les autres mécanismes de renforcement comme la déviation de fissure ou la mise en traction des interfaces ne sont pas, en effet favorisés par la

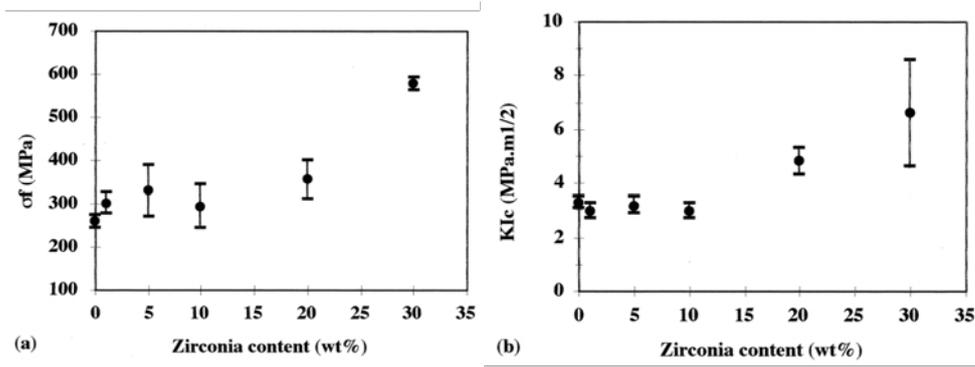


FIGURE I.36 – Mesures de résistance en flexion  $\sigma_f$  (a) et de ténacité  $K_{IC}$  (b) des composites spinelle/zircone avec différents teneurs en zircone [174].

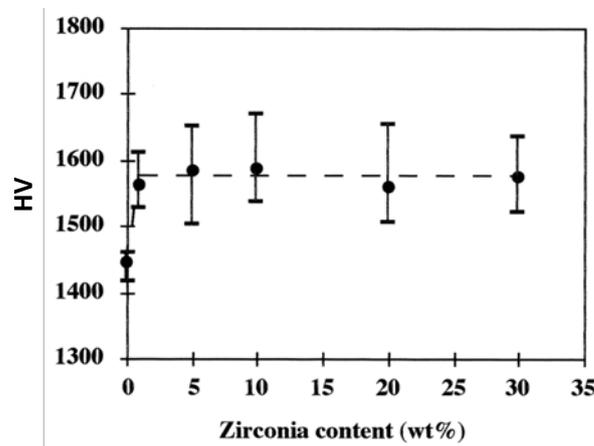


FIGURE I.37 – Mesures de dureté Vickers HV des composites spinelle/zircone avec différents teneurs en zircone [174].

taille nanométrique des inclusions [156, 168]. Dans notre cas, il est souhaitable d'augmenter à la fois la dureté et la ténacité tout en conservant la transparence du spinelle ce qui impose des conditions supplémentaires en terme de nature, quantité et taille des inclusions.

Il existe très peu d'études sur l'ajout de renforts au sein d'une matrice céramique transparente. Dans le cas du spinelle, Gledhill *et al.* [155] ont été les premiers à démontrer la faisabilité d'un tel nanocomposite, avec l'utilisation d'une poudre de spinelle (Surmet) et 2,5% en volume de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (50nm). La suspension formée est atomisée et la poudre obtenue est pressée uniaxialement à 50MPa, avant d'être densifiée par pressage à chaud à 1300 °C sous 60MPa. Une transmission en ligne supérieure à 70% dans l'infrarouge (3-4,5 $\mu\text{m}$ ) est ainsi obtenue. La transparence peut être atteinte dans le visible après un recuit sous air (1000 °C pendant 4h). Ces nanocomposites présentent des duretés Vickers HV1 de 15,7GPa et une ténacité de 1,3 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  avant recuit et HV1 de 14,2GPa avec une ténacité de 2,4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  après l'étape de recuit.

Sheikh *et al.* [175] ont également élaboré des nanocomposites de spinelle (S25CR de Baikowski) et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  à hauteur de 2% en masse, par granulation à l'aide d'un dispersant (2% en masse de Dolapix<sup>®</sup>) et d'un liant (1% en masse de PVA). Ces nanocomposites ont été frittés par SPS. Ces

composites présentent une dureté Vickers HV1 de 14,7GPa avec une ténacité de  $1,7\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$  avant recuit et 16,3GPa avec  $2,1\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$  après recuit. Les nanocomposites ont malheureusement perdu la transparence avec une transmission en ligne entre 5 et 15% dans le visible (400-800nm) contre 18-28% dans l'infrarouge (1000-2000nm). Ces faibles valeurs de transmission sont confirmées par les travaux plus récents de Nassajpour-Esfahani *et al.* [157] menés sur ces mêmes nanocomposites spinelle/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ , mis en forme par coulage en moule poreux d'alumine et frittés par SPS. Ces nanocomposites présentent une transparence dans le visible de 19% pour un ajout de 1% en masse de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et 15% pour un ajout de 3% à 500nm. Dans l'infrarouge ( $2\mu\text{m}$ ), ces composites présentent des transmissions en ligne respectives de 70% et 55%, avec un ajout de 1% et 3% en masse de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Ces différents travaux ont montré l'intérêt de renforcer le spinelle pour augmenter les propriétés mécaniques de la céramique avec toutefois le risque d'en détériorer les propriétés optiques.

## Conclusion du Chapitre I

L'allègement des structures de protections balistiques transparentes peut passer par le remplacement de la face avant de l'assemblage multicouche verre/polymère par une céramique. Le candidat le plus prometteur est la céramique polycristalline spinelle de magnésium et d'aluminium  $MgAl_2O_4$ . Cependant, l'élaboration de céramique transparente nécessite des prérequis, comme l'absence d'impuretés et de porosité qui sont des freins à une qualité optique élevée, ainsi qu'une croissance granulaire trop importante qui limite les propriétés mécaniques. C'est pourquoi la qualité de la poudre de départ et les étapes de mise en forme et de frittage sont des points importants de l'élaboration.

Des attentions particulières doivent être portées à la poudre de spinelle dont la réactivité repose sur la taille des particules, mais qui soulèvent des problèmes d'agglomération qui peuvent être néfaste lors de la mise en forme. La pureté de la poudre et sa stoechiométrie sont également deux aspects qui doivent être surveillés afin d'obtenir la transparence (absence de soufre, par exemple) et une céramique dense. Pour finir, la rhéologie de la poudre pour une mise en forme par pressage est un point essentiel pour avoir le meilleur réarrangement des particules de poudre lors de la mise en forme afin de limiter la porosité dans le cru.

Dans le cas où la poudre de départ ne remplit pas les conditions optimales pour la transparence et la mise en forme, la poudre peut être traitée par agglomération contrôlée. La poudre peut également être modifiée par l'ajout de renfort qui permettrait d'améliorer les propriétés mécaniques de la céramique après traitement thermique.

La mise en forme par pressage uniaxial permet d'éviter d'éventuelle contamination de la poudre et du cru. Toutefois, une mise en forme par coulage permet de s'affranchir de la limitation de géométrie simple et peut également permettre une meilleure densification et qualité optique de la céramique. Cependant, une étape et une étude supplémentaire de mise en suspension est nécessaire afin d'obtenir une barbotine stable. Pour ces deux techniques de mise en forme, une compaction isostatique à froid (CIP) des crus permet d'augmenter considérablement leur densité relative avant l'étape de frittage. La technique de frittage la plus avantageuse pour les céramiques transparentes est le frittage sous vide. Cependant, l'application d'un post-traitement supplémentaire par pressage isostatique à chaud (HIP) est nécessaire afin d'éliminer la porosité résiduelle en vue d'améliorer considérablement la transmission de la céramique.

Ce premier chapitre sur l'état de l'art de l'élaboration de céramiques transparentes a mis en lumière trois objectifs majeurs pour ces travaux de thèse :

- Le premier objectif est la diminution de la taille des grains dans le but d'augmenter la dureté du spinelle, en utilisant une poudre plus réactive que celle utilisée dans les travaux précédents, tout en gardant une bonne transparence et une microstructure homogène. L'objectif visé dans ces travaux de thèse est une taille de grains inférieure à  $10\mu m$ , tout en restant supérieure à la taille limite de  $30nm$ . Pour cet objectif, l'entreprise Baikowski a été contactée afin d'obtenir une

poudre de spinelle exploratoire, pure et réactive : la poudre S38. L'influence des caractéristiques (pureté, réactivité, rapport Mg/Al) de quatre poudres différentes de Baikowski a été étudiée (Chapitre III). Des pré-traitements de la poudre S38 qui est très réactive ont ensuite été étudiés afin d'améliorer sa mise en forme et son aptitude au frittage (Chapitre IV).

- Le second objectif est d'augmenter les propriétés mécaniques de cette céramique transparente par l'ajout de renfort nanométrique comme des nanoparticules d'alumine, de diamant et de zircon (Chapitre V).
- Le dernier objectif est l'étude de la faisabilité de fabriquer des pièces de formes complexes dans le but d'étendre les applications de cette céramique transparente et fait l'objet du Chapitre VI.



## Chapitre II

# Matériels et Méthodes

Dans ces travaux, les échantillons de spinelle ont été préparés en suivant le procédé classique d'élaboration des céramiques : poudre, éventuellement prétraitement de la poudre, mise en forme et traitements thermiques.

La première partie de ce chapitre présente les poudres qui ont été utilisées lors de ces travaux, ainsi que les différents traitements qui leur ont été appliqués. Les différentes techniques expérimentales employées pour la caractérisation des poudres sont également décrites dans cette partie. La deuxième partie traite des méthodes de mise en forme des poudres et de caractérisation des crus. La dernière partie décrit le procédé de frittage et de post-traitement HIP des échantillons mis en forme ainsi que les méthodes de caractérisation des céramiques.

### A Description des poudres de spinelle et des méthodes de caractérisation

#### A.1. Les différentes poudres commerciales de spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Les poudres utilisées dans l'ensemble de ces travaux sont des poudres de la société Baikowski (France). La synthèse de la poudre de spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  suit le procédé nommé « voie alun ». Il s'agit d'un mélange de deux précurseurs sulfatés : le sulfate d'aluminium ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) et le sulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). À la suite de différents traitements (dissolution, purification, cristallisation), l'alun de formule chimique :  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  est obtenu. Ce dernier est ensuite traité thermiquement avec du sulfate de magnésium  $\text{MgSO}_4$ , afin de former la phase spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . La poudre nommée commercialement S30CR (Fiche fournisseur en annexe) est un exemple typique de poudre de spinelle obtenue par cette méthode [176]. L'avantage de cette voie de synthèse est le contrôle fin des mélanges permettant d'obtenir une bonne homogénéité en taille de particule et de cristallite. Cependant, le fort taux de soufre présent dans la poudre ( $>400\text{ppm}$ ), lié à l'utilisation de précurseurs sulfatés, peut engendrer une coloration des échantillons, limitant leur qualité optique après frittage [66, 67].

C'est dans le but d'offrir une poudre de spinelle contenant moins de soufre que la poudre S30CR, que la poudre S25CR (Fiche fournisseur en annexe) a été développée [176]. Les conditions des traitements thermiques permettent alors de mieux contrôler le taux de soufre. Le graphique de la Figure II.1 a été établi lors du développement et l'optimisation de ces deux voies sur des lots de poudre entre 2013 et 2014. Cependant, ces deux voies de synthèse ont été optimisées depuis. Les valeurs du graphique ne correspondent donc plus aux lots synthétisés actuellement, mais la tendance globale de l'effet de la température sur le taux de soufre et la surface spécifique reste la même. La tendance globale de la Figure II.1 montre que la quantité de soufre dans les poudres peut être drastiquement diminuée en augmentant la température du traitement thermique.

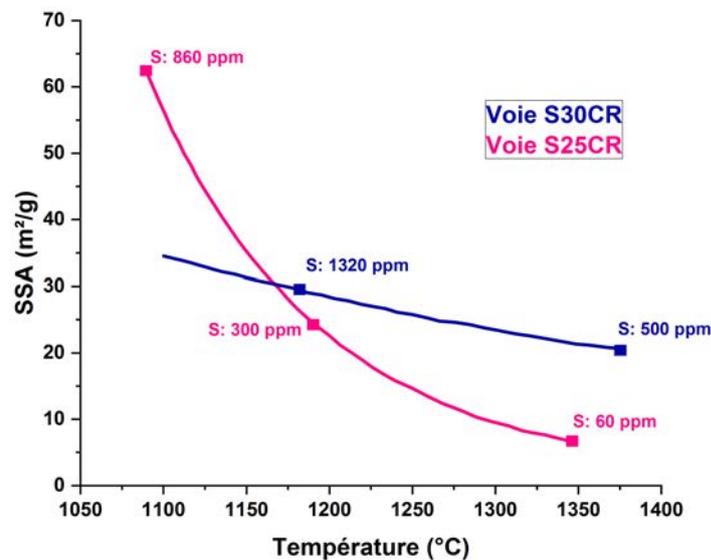


FIGURE II.1 – Évolution de la surface spécifique et de la teneur en soufre des poudres de spinelle Baikowski en fonction de la température de traitement thermique sur des lots développés entre 2013 et 2014 [176].

Mais en augmentant la température, la taille des particules de poudre est également augmentée, ce qui diminue ainsi la surface spécifique et donc la réactivité [177, 178]. Cependant, d'après la Figure II.1, pour un traitement entre 1150 °C et 1200 °C, une teneur d'environ 1320ppm de soufre pour la S30CR est observée contre 300ppm pour la S25CR. Le taux de soufre est plus bas avant traitement thermique pour la S25CR (860ppm) que pour la S30CR (>1320ppm). Le traitement thermique permet de diminuer davantage la teneur en soufre dans la poudre synthétisée par la voie S25CR que par la voie S30CR.

Les poudres nommées S25CRX sont des poudres pilotes basées sur le procédé de la poudre S25CR. Deux poudres S25CRX différentes ont été utilisées dans ce travail. La première, nommée S38 (Fiche fournisseur en annexe), est une poudre dont la température de traitement thermique est assez faible et se situe autour de 1150 °C. Ce traitement thermique à faible température permet de garder une surface spécifique élevée ( $38m^2/g$ ) et une granulométrie très fine, avec

un taux de soufre de 262ppm. La transformation des précurseurs en phase spinelle sans trace résiduelle d'oxyde de magnésium ou alumine est compliqué à obtenir, du fait de la faible activation thermique de la transformation. Cela est constaté par la présence d'environ 1,5% de phase MgO libre d'après le certificat d'analyse du fournisseur. La présence d'une phase libre de  $Al_2O_3$  n'est relevée que sous la forme de trace par le fournisseur. Lors du traitement de céramisation de la poudre, la transformation phasique de la poudre devra être terminée. La seconde poudre S25CRX est la poudre nommée S17, qui est calcinée à plus haute température, autour de 1225 °C, et qui possède une valeur de surface spécifique de  $17m^2/g$ . L'obtention d'une phase unique sans phase secondaire est plus aisée à atteindre, du fait de la cinétique de la calcination accélérée. C'est pourquoi, les phases libres de MgO et  $Al_2O_3$  ne sont quant à elles pas présentes dans cette poudre. Cependant la morphologie des grains obtenus est différente avec des grains plus gros. Son taux de soufre est quant à lui quasiment nul.

La nomenclature et les informations fournisseur liées aux poudres utilisées dans ces travaux de thèse sont rassemblées dans le Tableau II.1.

	S30CR	S25CR	S25CRX	
Nomenclature	S30	S25	S17	S38
Poudre	Commercialisée	Commercialisée	Expérimentale	Expérimentale
Lot n°	180363	170394	144012	22247-F
$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	26	22	17	38
Taux de soufre (ppm)	455	12	0	262

TABLEAU II.1 – Tableau récapitulatif des données fournisseurs concernant les poudres commerciales utilisées.

## A.2. Traitements de la poudre de spinelle par mise en suspension

Comme discuté dans le Chapitre I, lorsque la poudre est trop fine ou peu adaptée à une mise en forme, différents traitements peuvent être envisagés, afin de modifier sa morphologie et rhéologie pour améliorer sa processabilité (compaction et frittage). C'est le cas de la poudre S38 qui a fait l'objet de différents traitements lors de ces travaux.

### a. Mise en suspension de la poudre

La première étape des traitements est la mise en suspension de la poudre en milieu liquide (eau distillée ou éthanol absolu). La poudre y a été introduite à hauteur de 20% en masse par rapport au mélange considéré. Les suspensions ont été mélangées par agitation magnétique pendant une durée de 20 minutes à 500rpm (*rotation per minute*).

*b. Séchage de la suspension*

La seconde étape des traitements est le séchage de la suspension afin d'obtenir une poudre. Les trois dispositifs utilisés ont été l'étuve, le lyophilisateur et l'atomiseur (ou spray dryer).

*i. Séchage de la poudre en étuve*

La poudre est séchée en étuve *Memmert* pendant une nuit à 95 °C sous air. Après évaporation du solvant, un amas solide est obtenu. Ce dernier a été broyé à l'aide d'un broyeur en agate.

*ii. Séchage de la poudre par lyophilisation*

La suspension est centrifugée (*Sigma 6-15 Centrifuge* de Fisher Bioblock Scientific) pendant 10 minutes à 6000rpm, afin d'enlever l'excédent de liquide. La pâte ainsi obtenue est plongée dans l'azote liquide pour être solidifiée. Le mélange est finalement lyophilisé (*Alpha 2-4 LD plus* de Fisher Bioblock Scientific) toute une nuit.

*iii. Séchage de la poudre par atomisation*

Un spray-dryer de Büchi (*Mini Spray Dryer B-290*) est utilisé pour le séchage par atomisation. Une boucle d'inertage sous azote (*Inert Loop B295*) a été nécessaire lorsque le solvant était organique. Les paramètres utilisés pour le spray dryer ont été une température d'entrée de 120 °C, un débit d'aspiration de 35m<sup>3</sup>/h et un débit pour la pompe d'alimentation de 4mL/min.

**A.3. Caractérisations des poudres***a. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)*

Les phases cristallines ont été déterminées par diffraction des rayons X avec un appareil *Bruker D8 Advance* en configuration  $\theta - \theta$ , équipé d'une source au cuivre de longueur d'onde  $K\alpha = 1,5406\text{\AA}$  et d'un détecteur LynxEye avec une fente de 0,5°. Le pas utilisé est de 0,01°, avec un temps de 2s par pas, sur une plage de 10 à 100°-2 $\theta$ . Le bruit de fond (*background*), ainsi que la raie  $K\alpha_2$  du cuivre ont été soustraits à l'aide du logiciel EVA. L'indexation des différentes phases est menée à l'aide des fichiers JCPDS [179, 180], avec pour références pour la phase spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : 01-072-7232 et pour la phase MgO : 01-089-7746, ces deux phases étant cubiques.

*b. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)*

Des observations MEB ont été effectuées avec un microscope *NNS450* (Thermo Fisher Scientific) muni d'un détecteur CBS (Circular Backscatter), qui détecte les électrons rétrodiffusés, afin de déterminer la morphologie et la taille des particules des poudres. Une tension de 4kV a été utilisée pour les observations.

La poudre est déposée sur un adhésif en carbone puis métallisée avec une couche de quelques nanomètres d'or, afin de la rendre conductrice pour les observations.

La taille des particules et agglomérats est ensuite mesurée à l'aide de l'outil « mesure » du software ImageJ [181] et moyennée pour un total de 50 mesures aléatoires par zone, avec un total de trois zones.

*c. Mesures granulométriques*

1g de poudre a été mis en suspension dans 25mL d'eau distillée en y ajoutant cinq gouttes d'un dispersant polyméthacrylate d'ammonium PMAA – NH<sub>4</sub> (*Poly(methacrylic acid)* Darvan C<sup>®</sup>, Vanderbilt Minerals LLC). Ce dernier a été ajouté à la suspension à la suite d'une première étape de désagglomération de 30 secondes à la sonotrode. Une seconde étape de 30 secondes de désagglomération a ensuite été effectuée à nouveau avec la sonotrode.

Les distributions en tailles de particules et éventuels agglomérats ont été mesurées à l'aide d'un granulomètre laser *Malvern Mastersizer3000* équipé de l'accessoire *Hydro EV* sous agitation permanente. Un indice de réfraction de 1,72 a été utilisé pour le spinelle [36]. Le principe de la mesure repose sur le phénomène de diffraction d'un rayonnement laser par les particules en suspension (théorie de Mie) [182].

Les analyses ont été effectuées jusqu'à l'obtention de trois points successifs stables et un ratio signal sur bruit de fond suffisant (rapport de 10 environ). Ces analyses permettent d'obtenir la courbe de distribution en volume des tailles de particules, ainsi que les valeurs de  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$ , qui correspondent respectivement à la taille de particule pour laquelle la courbe cumulative en volume est égale à 10%, 50% et 90%.

*d. Mesure de la surface spécifique*

La surface spécifique des poudres utilisées a été évaluée par la méthode BET (Brunauer Emmett Teller) par adsorption et désorption d'azote. L'appareil utilisé est un *Micromeritics ASAP 2020*. Cette méthode permet également d'obtenir un diamètre de poudre moyen ( $D_{BET}$ , en nm) qui peut être calculé par la Formule (II.1), avec  $\rho$ , la masse volumique absolue du spinelle ( $3,58g/cm^3$ ) et  $S_{BET}$ , la surface spécifique de la poudre ( $m^2/g$ ).

$$D_{\text{BET}} = \frac{6 * 10^3}{\rho * S_{\text{BET}}} \quad (\text{II.1})$$

Une masse de 300mg de poudre est analysée, afin d'obtenir un minimum de  $10\text{m}^2$  en surface développée de poudre. Avant chaque analyse, la poudre a été dégazée sous vide pendant 2h à  $150^\circ\text{C}$  afin d'éliminer tout élément qui aurait pu être adsorbé.

*e. Caractérisation chimique par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy)*

Pour analyser chimiquement les poudres céramiques, il est préalablement nécessaire de les mettre en solution. Les poudres (340mg) sont dissoutes dans une solution d'eau ultra pure (4mL), acidifiée à l'aide d'acides nitrique (1mL) et phosphorique (4mL) et chauffée pendant 120 minutes à  $200^\circ\text{C}$ , dans un bloc de digestion (*QBlock Wireless de Questron Technologies Corp.*). Pour chaque poudre, deux solutions, diluées à deux concentrations différentes ont été préparées à partir de la solution-mère. La première solution, fortement diluée, permet de mesurer les éléments majeurs (Mg, Al) et leur rapport stoechiométrique. La seconde solution, faiblement diluée, permet de mesurer les impuretés qui se trouvent sous la forme de trace (jusqu'à 5ppm).

L'échantillon liquide est nébulisé dans un plasma d'argon dans le but d'exciter chacun des atomes et de les doser lors de leur retour à l'état fondamental (Figure II.2). Chaque atome lors du retour à son état fondamental émet des photons caractéristiques qui sont analysés et quantifiés.

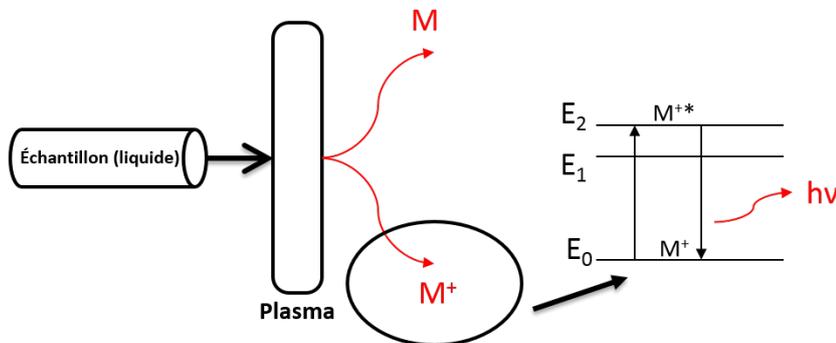


FIGURE II.2 – Schéma descriptif du fonctionnement de l'ICP-OES.

Les analyses par Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) ont été effectuées à l'aide d'un équipement *Optima 8000 de Perkin Elmer*.

*f. Caractérisation rhéologique des poudres*

Comme évoqué dans paragraphe A.2., des mesures par rhéologie ont été effectuées sur les différentes poudres. Ces analyses ont pour objectif de mettre en évidence des différences de com-

portements entre les poudres et d'identifier les paramètres de traitements pertinents permettant d'améliorer leur aptitude à la mise en forme.

Il est important de préciser que les analyses menées par rhéologie revêtent un caractère relatif permettant simplement de mettre en évidence des différences de comportement entre les poudres étudiées.

### *i. Angle de talus*

Une mesure d'angle de talus a été effectuée sur les poudres, afin de comparer leur caractère cohésif. La poudre est versée à travers un entonnoir de diamètre 60mm pour former un talus (Figure II.3), dont l'angle est mesuré par traitement d'image (logiciel ImageJ). La mesure est répétée à trois reprises avec la même masse de poudre.



FIGURE II.3 – Montage de mesure d'angle de talus de la poudre.

### *ii. Mesures au rhéomètre*

Les différentes caractéristiques influençant la mise en forme des poudres ont été étudiées à l'aide d'un rhéomètre à poudre *FT4* de Freeman Technology (Figure II.4 A) [183]. Cet équipement comprend une hélice actionnée selon un mouvement hélicoïdal au sein d'un cylindre en verre (25mL) contenant la poudre à caractériser. Au cours de ce mouvement, l'énergie nécessaire pour maintenir une rotation à vitesse constante (énergie consommée) est mesurée via l'enregistrement du couple (torque) et de la force verticale appliquée.

Une campagne de mesures est toujours précédée par une première étape de conditionnement des poudres à caractériser, au cours de laquelle l'hélice va effectuer un cycle de descente/montée à vitesse constante. Cette première étape est essentielle car elle permet de s'affranchir des variables « utilisateur » et garantit ainsi une meilleure reproductibilité des mesures sans tenir compte de son historique (stockage, agglomération).

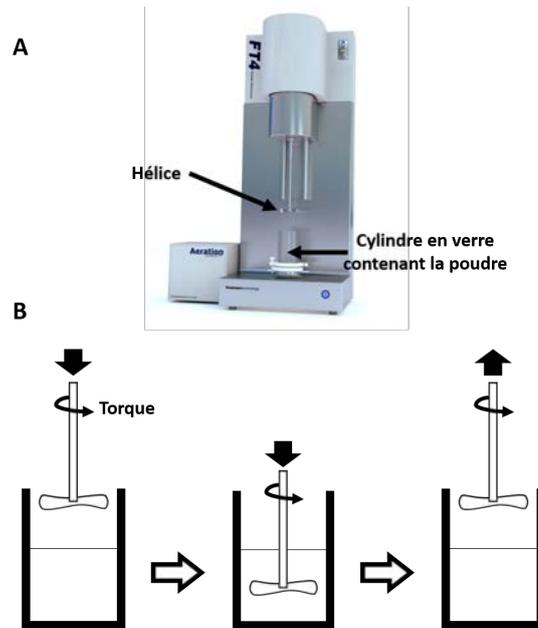


FIGURE II.4 – Photographie du rhéomètre à poudre FT4 (A) et schéma descriptif de son fonctionnement (B).

Le rhéomètre à poudre *FT4* permet d'évaluer jusqu'à 18 propriétés rhéologiques mais seulement les paramètres qui jouent un rôle prédominant au cours de la mise en forme telle qu'elle a été envisagée dans ce travail, ont été considérés, à savoir :

– **Test de stabilité**

Ce test permet d'évaluer la stabilité d'une poudre c'est-à-dire sa dépendance vis-à-vis de différents facteurs tels que le transport, la manipulation ou le stockage. Si une poudre est stable, les mesures rhéologiques ne seront pas influencées par des facteurs extérieurs et seront alors répétables. Lors de ce test, une série de 7 cycles à vitesse constante (100mm/s), similaires à celui des étapes de conditionnement, est appliquée et l'appareil mesure pour chacun d'entre eux les énergies nécessaires à la descente puis à la remontée de l'hélice. Ce premier test permet d'observer si la poudre change de comportement lorsque l'hélice est simplement introduite dans le lit de poudre.

Lors de ce test, il est possible de déterminer différentes grandeurs physiques :

- a) L'énergie *BFE* (*Basic Flowability Energy* - Énergie d'écoulement naturel) qui correspond à l'énergie requise pour déplacer le lit de poudre lorsque l'hélice descend dans la poudre. En comparatif, une poudre présentant une *BFE* plus faible présentera généralement un meilleur écoulement. Toutefois, cette notion est relativement complexe à interpréter, car elle dépend de nombreux paramètres, comme la taille des particules, leur distribution, leur morphologie,...
- b) L'énergie *SE* (*Specific Energy* - Énergie spécifique) qui correspond à l'énergie nécessaire à la remontée de l'hélice. La propriété de la poudre qui influence le plus la *SE* est la cohésion de la poudre. En général, une poudre présentant une faible cohésion sera caractérisée par

une valeur de  $SE$  inférieure à 5mJ/g tandis qu'une valeur supérieure à 10mJ/g indiquera au contraire une forte cohésion.

- c) L'indice de stabilité  $SI$  (*Stability Index*) (II.2) qui est calculé au travers du ratio entre l'énergie de descente nécessaire au 1<sup>er</sup> cycle et l'énergie de descente nécessaire au dernier. Dans le cas où la série serait composée de 7 mesures successives à vitesse constante (100mm/s), le  $SI$  serait donc calculé selon la formule suivante :

$$SI = \frac{EnergyTest7}{EnergyTest1} \quad (II.2)$$

On peut retrouver trois cas différents (Figure II.5) :

- A) Cas 1 :  $SI = 1$  ; l'énergie nécessaire aux différents cycles ne varie pas, la poudre est donc stable (A)
- B) Cas 2 :  $SI > 1$  ; l'énergie nécessaire aux cycles augmente, ce qui traduit donc une instabilité de la poudre qui peut être associée à des phénomènes de désaération, agglomération, ségrégation (B)
- C) Cas 3 :  $SI < 1$  ; l'énergie nécessaire aux cycles diminue, ce qui traduit une instabilité de la poudre pouvant être reliée à des phénomènes d'attrition et de désagglomération (C)

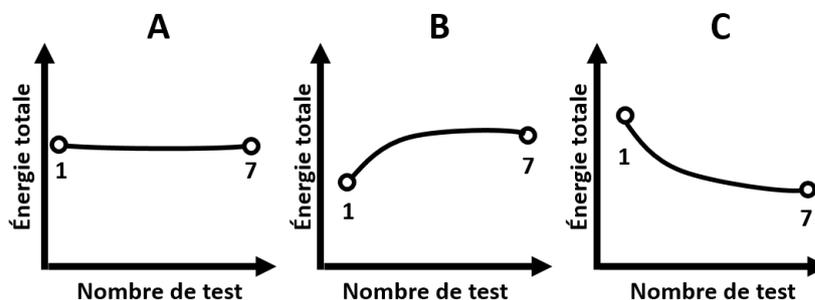


FIGURE II.5 – Profils des énergies mesurées pour évaluer l'indice de stabilité, exemple d'une série de 7 tests. (A) Une poudre stable et (B et C) une poudre qui n'est pas stable.

- d) La  $CBD$  (*Conditioned Bulk Density*) qui correspond à la densité en vrac de la poudre, mesurée après l'étape de conditionnement à partir de sa masse et de son volume défini.

#### – Test de consolidation

Cette mesure permet d'évaluer la capacité des particules de poudre à se réarranger naturellement. On définit le TD (*Tapped Density* - densité tapée) comme la densité apparente (en g/mL) de la poudre après une série de 50 tapements. On définit également la  $CE_{tap50}$  qui correspond à la BFE mais après un arrangement naturel de la poudre suite aux 50 tapements. Ce test permet donc d'observer si la poudre change de comportement lorsque cette dernière est tapée et se réarrange.

### – Test de compressibilité

Ce test va permettre de mesurer la variation de volume induite par l'application d'une charge mécanique. Plus précisément, une charge normale de 15kPa, représentative d'un tassement associé à la manipulation de la poudre au moyen d'une spatule, est appliquée sur la poudre. La densité CD (*Compressed Density* - Densité après compression) après application de la pression est ensuite mesurée. Cette variation de volume de poudre renseigne sur la capacité de cette dernière à se réarranger sous l'effet d'une charge. Ce test permet donc d'observer si la poudre change de comportement lorsque cette dernière est compressée.

Lors de ces trois premiers tests, la poudre est déstabilisée (aérée, tapée, compressée) et le comportement du lit de poudre est observé. Ces perturbations seront également rencontrées lors de la mise en forme par pressage dans une matrice. Les tests de stabilité, de consolidation et de compression donnent également des informations sur la densité de la poudre à chacune des étapes de mise en forme.

### – Test de perméabilité

Lors de ce test, la capacité de la poudre à se laisser traverser par un flux d'air est évaluée (la perméabilité). Ce test va donc permettre de caractériser le comportement de la poudre lors de sa compaction et plus précisément sa capacité à évacuer des poches d'air potentiellement créées ou à empêcher directement leur formation. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un piston ventilé qui laisse échapper l'air de bas en haut. Le piston se positionne à la surface de la poudre et un flux d'air à vitesse constante (2mm/s) est appliqué. Des contraintes croissantes sont alors appliquées par le piston sur le lit de poudre et des pressions différentielles (chute de pression - *Pressure Drop* (PD)) à travers le lit de poudre sont mesurées. Une faible chute de pression (PD en mbar) lors du test de perméabilité correspond à une forte perméabilité (en  $cm^2$ ) de la poudre.

## *g. Analyses thermiques*

### *i. Dilatométrie*

Le comportement au frittage de la poudre peut être étudié par dilatométrie. Le retrait du compact de poudre est étudié en fonction de la température et permet de connaître la température à laquelle la vitesse de frittage est la plus élevée (pente de la courbe) : cette température sera sélectionnée par la suite comme température de frittage. L'échantillon à analyser est pressé uniaxialement sous 50MPa puis isostatiquement à froid sous 300MPa. Le retrait de l'échantillon a été évalué à l'aide d'un palpeur situé au contact de celui-ci. Le cycle thermique sous vide utilisé est une montée en température à 10 °C/min jusqu'à 1000 °C puis à 2 °C/min jusqu'à la température finale de 1700 °C. La descente en température est effectuée à 5 °C/min jusqu'à température ambiante. Le modèle de l'appareil de dilatométrie est le *DIL 402C* de Netzsch équipé d'un four graphite.

*ii. Analyses thermique différentielle (ATD) et gravimétrique (ATG)*

L'analyse ATD suit l'évolution de la différence de température entre un échantillon et une référence thermiquement inerte, lors d'une montée en température et/ou d'un refroidissement. Elle permet alors d'observer les réactions se produisant au cours de l'évolution de la température (montée en température ou refroidissement). L'analyse ATG permet de suivre l'évolution en masse de l'échantillon, lors d'une montée en température et/ou d'un refroidissement. Pour ces deux analyses, la poudre est placée dans un creuset en alumine, sous un flux d'argon. Le cycle thermique utilisé dans cette étude contient une rampe de température de 10 °C/min jusqu'à 1500 °C et un refroidissement jusqu'à température ambiante à la même vitesse.

## **B Description des méthodes de mise en forme des poudres et de caractérisation des crus**

### **B.1. Mise en forme**

#### *a. Mise en forme par voie sèche*

Une étape de précompaction des poudres par pressage uniaxial (noté PU) a été effectuée au moyen d'une presse quasi-statique INSTRON 5500-K9400. La poudre est introduite directement dans une matrice en acier. Une pression de 50MPa est appliquée avec une vitesse de déplacement de 2mm/min. Le cru obtenu après cette étape est ensuite placé dans un sachet afin d'être mis sous vide pour la seconde étape de mise en forme. Une compaction isostatique à froid (noté CIP [*Cold Isostatic Pressing*] de la société ACB) en bain d'huile et à une pression de 300MPa a été appliquée, pour finaliser la mise en forme du cru. Un ensemble de trois échantillons a été préparé pour chacune des poudres étudiées.

#### *b. Mise en forme par voie liquide*

La poudre, l'eau distillée (50%*m* par rapport à la poudre) et le dispersant Darvan C<sup>®</sup> (2,5%*m* par rapport à la poudre) sont introduits dans un mélangeur planétaire (*Planetary Micro Mill Pulverisette 7* de la marque Fritsch) avec des billes en agate (ratio massique poudre/billes 1/50) et mélangés avec une vitesse de rotation de 400rpm pendant 1h30, afin d'obtenir un mélange stable. Après ajout du liant Duramax<sup>®</sup> B-1000 de la société Rohm and Haas (1%*m* par rapport à la poudre), la suspension est ensuite mélangée par agitation magnétique pendant 1h. La barbotine est ensuite coulée dans des moules en plâtre de différentes formes et tailles, afin d'obtenir des crus.

## B.2. Analyse des suspensions

### a. Caractérisation rhéologique des suspensions

Les suspensions ont été analysées par des mesures rhéologiques et leur déformation ainsi que leur écoulement ont été étudiés sous l'effet d'une contrainte extérieure. Le rhéomètre utilisé est un *rhéomètre Gemini* de la marque Malvern, qui est configuré en géométrie cône-plan (Figure II.6). L'angle de cône  $\theta$  est très faible ( $\leq 4^\circ$ ) afin d'obtenir un taux de cisaillement vertical constant. Le plan inférieur reste fixe alors que le cône tourne à une vitesse qui peut varier selon l'étude. La viscosité instantanée (Pa.s) est tracée en fonction de la vitesse de cisaillement ( $s^{-1}$ ). Dans le cadre de cette étude, la viscosité de la suspension a été relevée lorsque le cône a atteint son palier de vitesse, correspondant à un gradient de vitesse de  $300s^{-1}$ , avec un cône d'angle  $\theta=2^\circ$  et de diamètre 55mm.

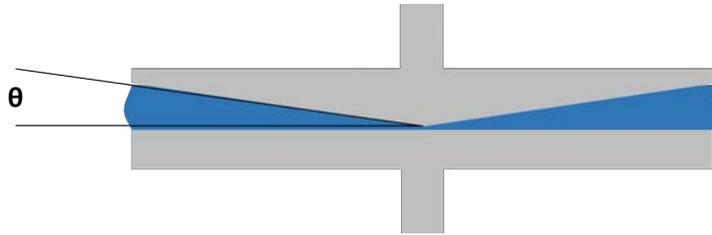


FIGURE II.6 – Configuration du rhéomètre cône-plan.

### b. Estimation de la stabilité par test de sédimentation

Pour estimer la stabilité d'une suspension, des tests de sédimentation en tubes à essais ont été réalisés (Figure II.7). Une masse de 0,3g de poudre de spinelle est introduite dans 8mL de solvant (eau ou éthanol). Des bases ou acides sont ajoutés, tout comme le dispersant Darvan C<sup>®</sup>, afin de connaître la stabilité au cours du temps dans chacun des environnements. Les différents mélanges sont ensuite légèrement agités et laissés au repos. Des photos sont prises à intervalles de temps réguliers pour observer la stabilité de la suspension.



FIGURE II.7 – Exemple de test de stabilité de suspensions de spinelle dans l'éthanol avec ajout de dispersant (Darvan C<sup>®</sup>) après un jour, dans différents milieux (acide et basique).

### B.3. Analyse des crus

#### a. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les crus mis en forme ont été observés par MEB, afin d'obtenir une estimation de la porosité et de la microstructure. L'échantillon a été mis sous vide en étuve à 100 °C pendant toute une nuit. L'échantillon a ensuite été métallisé par dépôt d'une fine couche d'or de quelques nanomètres à sa surface. Les paramètres d'observation et le traitement restent identiques à ceux décrits dans la partie A.3 b.

#### b. Mesures de densité et porosimétrie à intrusion de mercure

Un porosimètre à intrusion de mercure *AutoPore IV 95000* de Micromeritics a été utilisé pour caractériser les crus. L'intrusion du mercure (fluide non mouillant) dans le volume poreux sous différentes pressions, permet de déterminer la taille des pores, leur volume ainsi que la distribution en porosité. En effet, le diamètre des pores peut être relié à la pression appliquée à l'aide de l'équation de Washburn (II.3) :

$$D_p = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

$D_p$ , le diamètre des pores dans lesquels le mercure pénètre pour une pression donnée (m)

$P$ , la pression de mercure (Pa)

$\gamma = 0,485\text{N/m}$ , la tension de surface du mercure

$\theta = 130^\circ$ , l'angle de mouillage du mercure sur le spinelle [60]

Les échantillons crus ont été préalablement mis à l'étuve à 150 °C pendant 3h. Chaque analyse se déroule en deux étapes : une mesure aux basses pressions (jusqu'à  $7.10^4\text{Pa}$ ) permet d'estimer les macropores (100nm) et une mesure aux hautes pressions (jusqu'à  $7.10^6\text{Pa}$ ) permet d'estimer les

mésopores (2-50nm). Les résultats d'intrusion de mercure sont tracés en fonction du diamètre des pores.

### c. Mesures de densité

La méthode de mesure de densité par le principe d'Archimède permet de connaître à la fois la densité relative de l'échantillon, la porosité ouverte et la porosité fermée du compact.

Cette méthode peut être appliquée à des crus, grâce à un traitement thermique préalable à 800 °C pendant 1h sous air [141]. Le but de ce traitement est de consolider partiellement l'échantillon pour qu'il ne se délite pas pendant l'immersion dans l'eau distillée. Les mesures de densité ont été effectuées à trois reprises pour chacun des échantillons testés.

Juste avant la mesure de la masse sèche de l'échantillon  $M_s$ , les échantillons sont placés dans une étuve sous vide à 100 °C pendant une durée de 2h. Ils sont ensuite placés dans une enceinte sous vide pendant 2h contenant de l'eau distillée. Leur masse immergée,  $M_i$ , peut alors être mesurée à l'aide d'une balance adaptée. Pour finir, l'excédent d'eau en surface est retiré de l'échantillon à l'aide d'un chiffon humide pour obtenir la masse humide  $M_h$ . La densité relative et les porosités ouverte et fermée sont obtenues par les Formules (II.4) :

$$\left\{ \begin{array}{l} d_{rel} = \frac{M_s}{M_h - M_i} * \frac{\rho_{eau}}{\rho_{theo}} * 100 \\ \%PO = \frac{M_h - M_s}{M_h - M_i} * 100 \\ \%PF = (1 - (d_{rel} + \%PO)) * 100 \end{array} \right. \quad (II.4)$$

Avec :

$d_{rel}$ , la densité relative de l'échantillon (%)

$\rho_{eau}$ , la masse volumique de l'eau ( $\rho_{eau} = 1g/cm^3$ )

$\rho_{theo}$ , la masse volumique théorique du spinelle, ( $\rho_{spinelle} = 3,578g/cm^3$ )

%PO, le pourcentage de porosité ouverte de l'échantillon (%)

%PF, le pourcentage de porosité fermée de l'échantillon (%)

## C Description de la technique de frittage et des méthodes de caractérisation des frittés

### C.1. Frittage et post-traitement

Avant frittage, les crus sont déliantés à 800 °C pendant 1 h dans un four sous air P330 Nabertherm. Ce cycle thermique permet d'éliminer les traces de composés organiques comme des additifs

utilisés lors des traitements ou de la mise en forme. Afin de faciliter la mise sous vide et le dégazage, les crus sont placés dans une étuve sous vide, toute une nuit avant le déliantage.

La méthode de frittage utilisée est le frittage naturel sous vide suivi d'un post-traitement par pressage isostatique à chaud (HIP, Hot Isostatic Pressing). Le frittage naturel sous-vide a été effectué dans un four *Lilliput* de la société ECM Technologies, avec une enceinte en tungstène. Il a permis d'éliminer une grande partie de la porosité, tout en évitant une croissance de grains trop importante et une pollution des crus par un four graphite par exemple.

Les différents crus sont frittés pendant 2 ou 24h, à des températures comprises entre 1250 et 1500 °C, avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

Après frittage, un post-traitement HIP, à l'aide d'une presse de la société EPSI, est appliqué. Il consiste à éliminer la porosité résiduelle des échantillons, afin d'obtenir des matériaux totalement denses possédant de bonnes propriétés mécaniques et optiques. La HIP est équipée de deux fours différents, en fonction de la gamme de température utilisée : un four molybdène est utilisé pour une température de traitement jusqu'à 1450 °C et un four graphite pour des températures dépassant les 1500 °C. Dans chacun des cas, la vitesse de chauffe est de 200 °C/h jusqu'au palier d'une durée de 3 ou 10 h, sous une pression d'argon de 190 MPa.

Trois échantillons sont frittés pour chaque condition de frittage ou de post-traitement HIP.

## C.2. Analyses des frittés

### a. Mesures de densité

La densité relative et les porosités ouverte et fermée sont obtenues par la même méthode que présentée dans la partie B.3 c. par l'utilisation des formules (II.4).

### b. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation par diffraction des rayons X a été effectuée de la même manière que pour les poudres dans la partie A.3 a. Une attention particulière doit être portée aux échantillons frittés à analyser qui doivent être correctement placés, afin d'éviter des décalages de pic.

### c. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations MEB nécessitent une surface de l'échantillon totalement plane, c'est pourquoi plusieurs étapes de polissage ont été requises. Ces étapes ont été réalisées avec une polisseuse planaire automatique *AutoMet 300* de Buehler avec des disques de polissage contenant des diamants de tailles allant de 70µm à 3µm. La dernière étape avec une polisseuse vibrante *VibroMet 2* de Buehler et un disque de polissage sur lequel une suspension de silice colloïdale

de  $0,05\mu\text{m}$  est ajoutée, pendant 4 h, permet d'éliminer les derniers défauts de surface. Les échantillons ont été entourés de bandes adhésives cuivrées afin d'en évacuer les charges lors des observations et éviter leur métallisation.

Les paramètres d'observation et le traitement des clichés MEB des échantillons frittés restent identiques à ceux décrits dans la partie A.3 b.

Des analyses EDS (spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie), couplées au MEB, ont également été menées sur les échantillons frittés. Elles permettent de détecter les éléments et la composition chimique de l'échantillon, à partir des rayons X émis lors des interactions électrons-matière. Le spectromètre utilisé est un *X-Flash 6* de la société Bruker.

#### d. Spectroscopie Raman

La diffusion *Raman* provient d'interactions entre les modes de vibrations des molécules de l'échantillon et le faisceau de lumière incident et se traduit par une variation de longueur d'onde et donc de fréquence lors des interactions (Figure II.8). Si la lumière cède de l'énergie ( $h\nu$ ) au système, il y a alors création d'un phonon et diffusion de la lumière avec une fréquence inférieure à celle de l'état initial (diffusion *Stokes*). Dans le cas contraire, lorsque la lumière gagne de l'énergie, il y a perte d'un phonon et diffusion de la lumière avec une fréquence supérieure (diffusion *anti-Stokes*). Toutes les espèces chimiques diffusent la lumière avec une bande de *Raman* spécifique, ce qui permet de les discriminer avec l'utilisation des raies de Stokes, qui émettent des phonons.

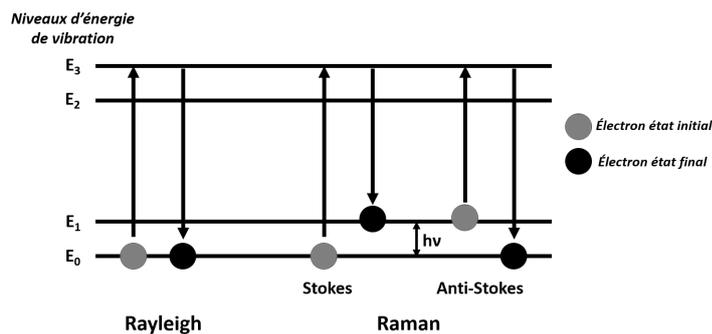


FIGURE II.8 – Schéma des diffusions de la lumière par la matière.

Les mesures de spectroscopie Raman ont été menées sur un spectromètre Raman *Labram BX40* de la société Horiba équipé de deux lasers de longueur d'onde différentes, 532nm et 632nm, à polarisation rectiligne.

### C.3. Caractérisations mécaniques

#### a. Mesure de dureté

La dureté du matériau est une caractéristique mécanique importante pour l'application balistique visée. Elle est déterminée en mesurant la pénétration d'un indenteur dans le matériau sous une charge donnée. Dans le cas des céramiques, la charge appliquée lors des mesures influence considérablement la valeur de dureté. La dureté augmente lorsque la charge appliquée diminue. Ce phénomène, décrit par la loi de Meyer [184], est connu sous le nom de «Indentation Size Effect (ISE)». Il est donc indispensable de préciser la valeur de la charge imposée lorsqu'une valeur de dureté est donnée.

Il existe différents types d'indenteur qui permettent de caractériser cette dureté, mais deux sont plus particulièrement utilisés pour les céramiques : les indenteurs Vickers et Knoop. Ce dernier a été le plus largement utilisé, car il convient mieux aux matériaux très durs et cassants comme la céramique, sur lesquels la méthode Vickers pourrait entraîner des fissures autour de l'empreinte (imprécision de mesure). Le duromètre utilisé pour cette étude est un microduromètre *Wilson VH1202* de Buehler équipé de deux types d'empreinte et différents grossissements afin d'observer les indentations. La gamme de charge utilisée varie de 50 à 2000g.

La dureté Knoop a été mesurée à l'aide d'un indenteur Knoop, qui est constitué d'une pointe diamant pyramidale dissymétrique à base rectangulaire avec un angle de bord longitudinal de  $172^{\circ}30'$  et un angle de bord transversal de  $130$  [185] (Figure II.9).

Après application de la force, l'indenteur laisse une empreinte en forme de losange sur la surface dont la mesure de la grande diagonale  $L$  permet de calculer la dureté Knoop  $HK$  grâce à la formule (II.5). Cette empreinte est la réponse à la contrainte imposée par l'indenteur par déformation plastique de la céramique.

$$HK = \frac{P}{c_p L^2} \quad (\text{II.5})$$

avec :

$P$ , la force d'indentation (kgf)

$c_p$ , une constante dépendante de l'indenteur ( $c_p = 0,0703$  pour Knoop)

$L$ , la longueur de la grande diagonale de l'empreinte (mm)

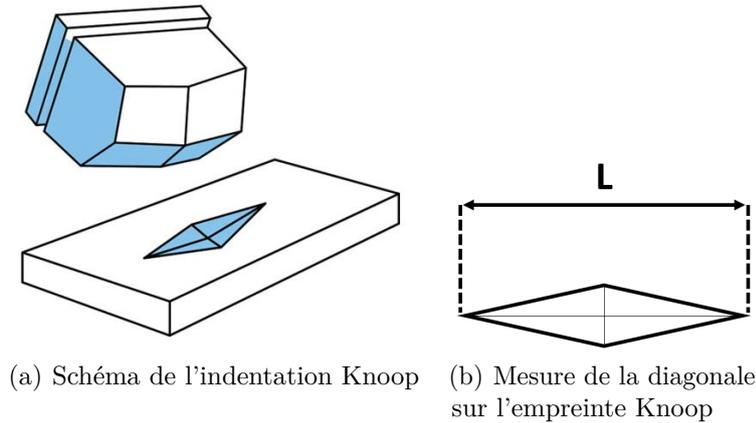


FIGURE II.9 – Schéma descriptif d'une mesure de dureté Knoop.

La mesure de dureté Vickers reste identique à la dureté Knoop, avec pour seule différence l'utilisation d'une pointe diamant, qui est de géométrie pyramidale à base carrée avec un angle au sommet de 136° entre les faces opposées (Figure II.10). L'indenteur laisse après application de la force, une empreinte carrée dont les deux diagonales  $L_1$  et  $L_2$  permettent de calculer la valeur de dureté Vickers HV à l'aide de la formule (II.6).

$$HV = \frac{1,854P}{L^2} \tag{II.6}$$

avec :

P, la force d'indentation (kgf)

L, la moyenne des longueurs des diagonales de l'empreinte (mm)

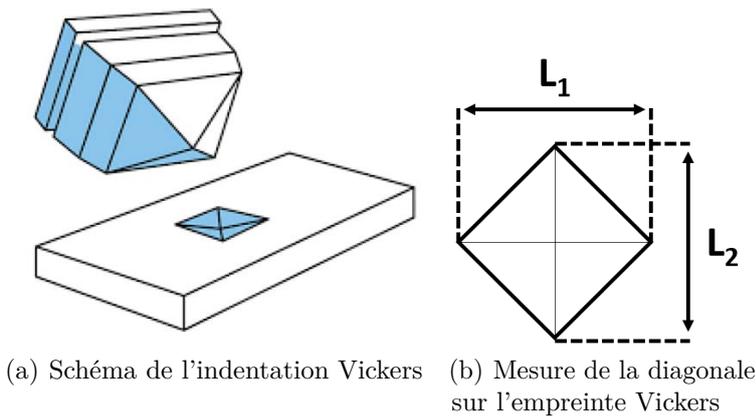


FIGURE II.10 – Schéma descriptif d'une mesure de dureté Vickers.

*b. Mesure du module de Young*

Les mesures d'indentation Knoop permettent de calculer également le module de Young de l'échantillon, qui sera également nécessaire pour calculer la ténacité par la suite (Figure II.11).

*Marshall et al.* [186] ont démontré que les dimensions de l’empreinte Knoop étaient reliées au module de Young par la Formule (II.7) :

$$\frac{b'}{a'} = \frac{b}{a} - \alpha'' \left( \frac{\text{HK}}{E} \right) \quad (\text{II.7})$$

Ce qui donne :

$$E = \frac{\alpha'' \text{HK}}{\frac{b}{a} - \frac{b'}{a'}} \quad (\text{II.8})$$

avec :

$a'$ , la longueur de la grande diagonale de l’empreinte Knoop (mm) [notée L dans la Figure II.9]

$b'$ , la longueur de la petite diagonale de l’empreinte Knoop (mm)

$\frac{b}{a}$ , un coefficient lié à la pointe diamant Knoop ( $= \frac{1}{7}$ )

$\alpha''$ , une constante ( $= 0,45$ )

HK, la dureté Knoop (GPa)

E, le module de Young (GPa)

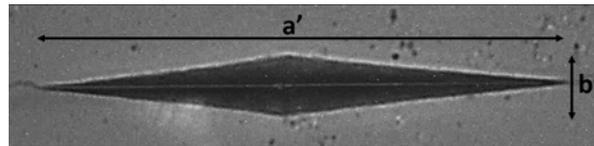


FIGURE II.11 – Empreinte de l’indenteur Knoop et mesure des diagonales.

### c. Mesure de la ténacité $K_{IC}$

Les mesures d’indentation de la pointe Vickers permettent également d’estimer la ténacité du matériau qui correspond à sa capacité à résister à la propagation d’une fissure [187]. La ténacité ( $K_{IC}$ ) peut se calculer à partir de la longueur des fissures formées lors de l’indentation, à partir de différents modèles. *Niihara et al.* ont montré que lors de l’indentation deux types de fissure peuvent se former : les fissures Palmqvist et les fissures médianes [188, 189] (Figure II.12). Chacune des fissures possède son propre modèle de calcul permettant de déterminer le  $K_{IC}$ . Il est donc nécessaire de connaître le type de fissure rencontrée pour sa détermination.

Les fissures de Palmqvist se situent uniquement en surface de part et d’autre de l’empreinte, alors que les fissures médianes englobent entièrement l’empreinte. *Niihara et al.* proposent un modèle afin de les différencier. Il s’agit d’évaluer le ratio  $\frac{c}{a}$  ou  $\frac{l}{a}$ . Si ce dernier est supérieur à 2,5, il s’agit de fissures médianes et s’il est inférieur à 2,5 alors ce sont des fissures Palmqvist.

Une fois le type de fissure déterminé, le calcul de la ténacité s’effectue à l’aide de deux équations (II.9) et (II.10) respectivement, pour les fissures de types médianes et Palmqvist :

$$K_{IC} = 0,067 \left( \frac{E}{HV} \right)^{0,4} HV a^{\frac{1}{2}} \left( \frac{c}{a} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (\text{II.9})$$

$$K_{IC} = 0,018 \left( \frac{E}{HV} \right)^{0,4} HV a^{\frac{1}{2}} \left( \frac{l}{a} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{II.10})$$

Avec :

$K_{IC}$ , la ténacité ( $\text{MPa.m}^{\frac{1}{2}}$ )

HV, la dureté Vickers (GPa)

E, le module de Young (GPa)

$a$ , la longueur moyenne des diagonales de l'empreinte (mm)

$c$ , la longueur moyenne des fissures médianes (mm)

$l$ , la longueur moyenne des fissures Palmqvist (mm)

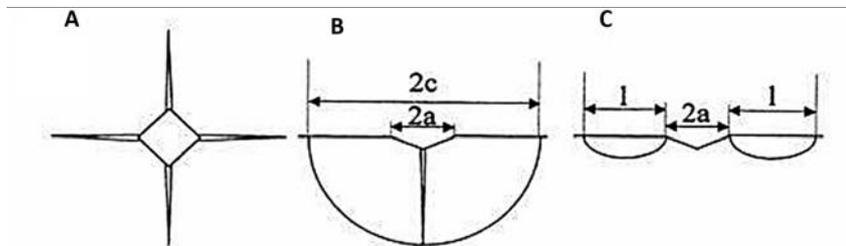


FIGURE II.12 – Mesure de ténacité à l'aide d'une indentation Vickers : empreinte Vickers avec fissures vues du dessus (A), schéma et mesure d'une fissure de type médiane en plan de coupe (B) et schéma et mesure d'une fissure de type Palmqvist en plan de coupe (C) [190].

#### C.4. Caractérisations optiques

##### a. *Transparence*

Une première appréciation de la qualité optique de l'échantillon est effectuée par l'observation des échantillons directement sur une table lumineuse ou à une distance d'environ 3cm de la table lumineuse. L'épaisseur de l'échantillon doit être prise en compte afin d'évaluer sa transparence et son homogénéité. La transparence est d'autant plus représentative de la réalité lorsque l'échantillon est placé à une certaine distance de l'arrière-plan (Figure II.13) [104].

##### b. *Mesures de transmission*

Les mesures de transmission s'effectuent sur des échantillons qui ont préalablement été polis à  $3\mu\text{m}$ , en suivant la procédure de la partie C.2 c. Les mesures de transmission en ligne réelle permettent d'évaluer de façon quantitative et qualitative la transparence des échantillons, en mesurant leur densité optique. Le spectrophotomètre utilisé est un modèle *Cary7000* de chez

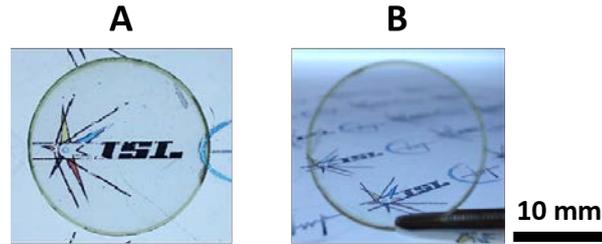


FIGURE II.13 – Échantillon de spinelle transparent directement sur table lumineuse (A) et placé à une distance d'environ 3cm de l'arrière-plan (B).

Agilent qui possède une incertitude de mesure de 1,5% sur une gamme de longueur d'onde de 300nm à 3000nm. Les mesures ont été effectuées après calibration systématique de l'appareil. Elles ont été menées par transmission sur l'ensemble des longueurs d'onde, avec une taille du faisceau réduite pour obtenir une meilleure précision de la caractérisation de l'échantillon en son centre. Ces mesures de transmission peuvent être complétées à l'aide de mesures de transmission dans le domaine de l'infrarouge entre 1300nm et 9000nm, à l'aide d'un *Spectromètre FTIR Frontier* de PerkinElmer. Chaque échantillon n'ayant pas exactement la même épaisseur après polissage, il a été nécessaire de normaliser les valeurs obtenues afin de pouvoir les comparer, suivant la Formule (II.11) [39]. Elles ont été normalisées par rapport à une épaisseur de 2mm. Les valeurs de transmission sont ensuite confrontées à la valeur théorique du spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  qui est de 86,8% [36].

$$T_{norm} = T_{theo} \left( \frac{T_{exp}}{T_{theo}} \right)^{\frac{e_{norm}}{e_{exp}}} \quad (\text{II.11})$$

Avec :

$T_{norm}$ , la transmission normalisée (%)

$T_{theo}$ , la transmission théorique du spinelle (%)

$T_{exp}$ , la transmission expérimentale (%)

$e_{norm}$ , l'épaisseur normalisée choisie de l'échantillon (2mm)

$e_{exp}$ , l'épaisseur expérimentale mesurée de l'échantillon (mm)



## Chapitre III

# Étude comparative de poudres commerciales de spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Pour rappel, comme il a été mentionné dans le Chapitre II et d'après les informations du fournisseur, deux voies de synthèse de poudre de spinelle Baikowski ont été utilisées : la voie S30CR et la voie S25CR. La poudre S30 est la première nuance de poudre à avoir été optimisée et commercialisée. Cette dernière présente l'avantage d'être désagglomérée avec une grande surface spécifique ( $26\text{m}^2/\text{g}$ ) mais elle contient un taux élevé de soufre issu directement du procédé de synthèse (Chapitre II). C'est pourquoi un nouveau processus de fabrication a été mis en place et a abouti au développement et à la commercialisation d'une autre nuance de poudre contenant moins de soufre et présentant une surface spécifique équivalente : la poudre S25. À ces deux poudres, s'ajoutent deux poudres pilotes S25CRX qui ont été synthétisées selon le protocole S25CR mais à des températures de calcination différentes : la S17 avec peu d'impuretés mais une taille de particules de poudre plus importante, et une surface spécifique un peu plus faible ( $15 - 17\text{m}^2/\text{g}$ ), et la S38 qui est une poudre fine, et donc réactive [177, 178] mais avec un taux d'impuretés plus élevé. L'objectif de ce Chapitre III est de comparer ces quatre poudres (Tableau III.1) afin d'étudier l'impact des caractérisations initiales de la poudre sur son comportement à la mise en forme et au frittage avec l'obtention de la transparence comme perspective.

Procédé de synthèse	Nomenclature	Numéro de lot	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Taux de soufre (ppm)
S30CR	S30	180363	26	455
S25CR	S25	170394	22	12
S25CRX	S17	144012	17	0
	S38	22247-F	38	262

TABLEAU III.1 – Tableau récapitulatif des poudres utilisées.

## A Caractérisation des poudres de spinelle $MgAl_2O_4$

### A.1. Composition chimique et cristallographique

Comme décrit dans le Chapitre I, la pureté de la poudre et le rapport stoechiométrique  $Al_2O_3/MgO$ , jouent un rôle primordial sur la transparence finale de la céramique. Ainsi, des analyses ICP ont été menées sur les poudres S17 et S38, qui ont été comparées aux poudres commerciales S30 et S25, afin de connaître ce ratio et de vérifier la présence d'impuretés connues pouvant provenir des matières premières ou du procédé de synthèse (Ca, Fe, K, Si et S). Le Tableau III.2 regroupe l'ensemble des analyses ICP réalisées dans ce travail et les données des fiches techniques.

Les teneurs en impuretés mesurées par nos soins pour les deux poudres expérimentales sont plus élevées que celles annoncées sur les fiches du fournisseur avec un total de 169ppm et 536ppm pour les nuances S17 et S38.

Parmi les poudres de la série « S25CR », la poudre S38 affiche une teneur en soufre plus élevée par rapport aux poudres S17 et S25, avec respectivement 262ppm selon la fiche technique contre 0ppm et 12ppm. Selon les données du fournisseur, la poudre S38 issue d'un protocole permettant de réduire la quantité de S contient une quantité de soufre nettement inférieure à la poudre S30, comme attendu. Par contre, l'autre nuance de la voie S25CR, la S17 ne contient pas de soufre, selon les données du fournisseur. Il est important de souligner que le soufre est l'une des entraves principales à l'utilisation des poudres et le fait que nos mesures ne correspondent pas toujours aux données fournisseurs est interpellant. Il peut s'agir de l'effet d'une minéralisation différente ou de l'effet mémoire du soufre [191,192]. Les autres impuretés dans les quatre poudres sont relativement faibles, jusqu'à quelques dizaines de ppm pour certaines, comme par exemple le potassium avec respectivement 84ppm et 62ppm pour les poudres S17 et S38, d'après nos mesures. Nous constatons également pour ces autres impuretés que nos valeurs sont souvent plus élevées que les valeurs attendues.

Voie de synthèse	S30CR		S25CR					
	S30		S25		S17		S38	
Impuretés (ICP)	Fiche.	Exp.	Fiche	Exp.	Fiche	Exp.	Fiche	Exp.
Ca (ppm)	6,8	-	3,6	-	4,4	3	4	13
Fe (ppm)	4,4	-	5,7	-	6	18	3,6	27
K (ppm)	43,8	-	16,3	-	16	84	21,2	62
Si (ppm)	14,1	-	12	-	12,7	35	14,3	33
S (ppm)	455	-	12	-	0	29	262	401
<b>Total (ppm)</b>	524,1	-	49,6	-	28,7	169	305,1	536
<b>Rapport <math>Al_2O_3/MgO</math></b>	1,03	-	1,03	-	0,99	0,99	0,98	0,97

TABLEAU III.2 – Tableau récapitulatif des données ICP pour les quatre poudres (Fiche : données fournisseur, Exp. : nos mesures).

Dans le Chapitre II, il a été montré qu'une poudre traitée thermiquement à basse température présente un taux de soufre plus élevé. L'augmentation de cette température entraîne la diminution de la teneur en soufre de manière progressive. La poudre S38 provenant d'un traitement thermique à plus basse température, il est logique d'obtenir une proportion plus importante de soufre comparée aux poudres S25 et S17. La présence de soufre dans les poudres peut causer une coloration jaunâtre des échantillons après frittage [66, 68] et détériorer ainsi la qualité optique de la céramique. La présence des autres impuretés peut également influencer la transparence des céramiques. Toutefois, au vu des très faibles valeurs d'impureté relevées par les analyses ICP, ces dernières n'auront pas d'impact notable sur les qualités optiques des spinelles.

Les analyses montrent également une très faible différence de ratio entre les éléments majoritaires Mg et Al, principaux constituants de la phase spinelle  $MgAl_2O_4$ . En théorie pour le spinelle, le rapport des espèces chimiques  $Al_2O_3$  et  $MgO$  est égal à 1. Toutefois, des excès d' $Al_2O_3$  ou de  $MgO$  peuvent être observés pour les poudres de spinelle en fonction de la voie de synthèse. Ainsi les ratios  $Al_2O_3/MgO$  des poudres commerciales étudiées sont tous très légèrement différents de la valeur de 1. Les poudres S30 et S25 présentent des ratios identiques légèrement supérieurs à 1, avec une valeur de 1,03. Les poudres S17 et S38 présentent quant à elle des rapports légèrement inférieurs à 1 avec respectivement 0,99 et 0,97, ce qui indique un faible excès en  $MgO$  par rapport à l'alumine.

Des analyses de diffraction des rayons X ont également été menées sur les poudres afin de vérifier leur composition en phases cristallines. Les différents diffractogrammes des poudres analysées ont été normalisés par rapport au pic le plus intense de la phase spinelle ( $MgAl_2O_4$ ) et sont présentés Figure III.1.

Dans les poudres S30, S25 et S17, seule la phase cubique spinelle est détectée par diffraction des rayons X. La poudre S38 présente quant à elle une faible quantité de phase cubique de magnésie ( $MgO$ ), à hauteur d'environ 3%, en plus de la phase majoritaire de spinelle.

La présence de magnésie peut être expliquée par le traitement thermique à une température assez faible, pour cette poudre S38, qui ne permet pas une transformation totale des précurseurs. Les hautes températures de calcination des autres poudres expliquent de ce fait l'absence de phase libre de  $MgO$ , puisque la réaction de synthèse est alors complète. Cependant, comme cela sera montré dans la suite, la phase  $MgO$  n'est pas un problème pour la transparence. Des analyses DRX menées sur des échantillons de spinelle S38 frittés ont en effet confirmé que le frittage a bien terminé la transformation phasique de la poudre, ce qui mène à l'absence de  $MgO$  après frittage. Bien qu'un excès d'alumine soit visible par ICP, aucune autre phase n'a été détectée par DRX dans les poudres S30 et S25. Cet excès peut être soit présent au sein de la maille de spinelle, ou l'alumine n'est simplement pas détectable (phase amorphe ou teneur trop faible).

*Les différentes poudres présentent majoritairement la même composition, avec une phase majoritaire de spinelle cubique  $MgAl_2O_4$ . Seule la poudre S38 présente une phase secondaire de  $MgO$*

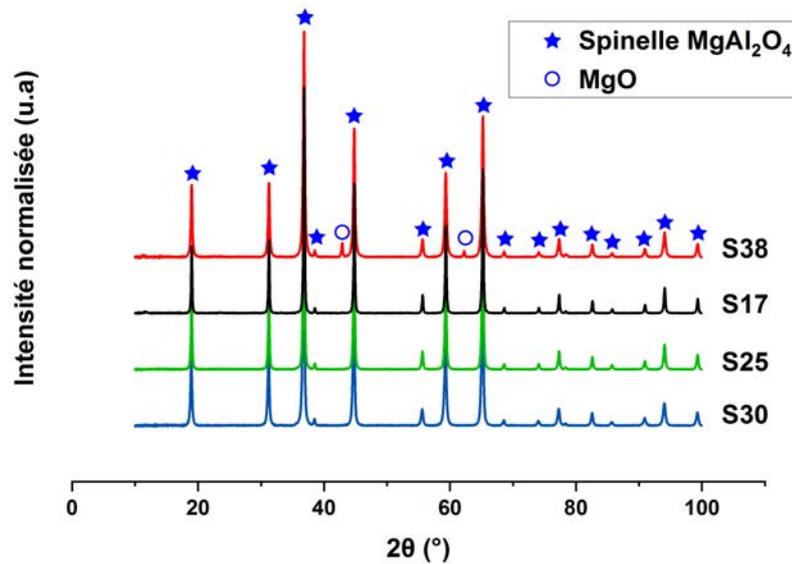


FIGURE III.1 – Diffractogrammes RX des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38.

libre (environ 3%). En ce qui concerne l'impureté soufre, les poudres S30 et S38 en contiennent quelques centaines de ppm, alors que les deux autres poudres en sont quasiment exemptes.

## A.2. Analyse de la morphologie

La morphologie des poudres peut influencer sur la compaction lors de la mise en forme et lors du frittage. Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été menées afin d'évaluer la morphologie et la taille des particules élémentaires.

Les observations MEB (Figure III.2) montrent que toutes les poudres présentent une morphologie pseudo-sphérique des particules.

D'après les observations MEB (Figure III.2 et Figure III.3), la comparaison de la taille des particules élémentaires correspond aux valeurs de surface spécifique ( $S38 < S30 < S25 < S17$ ). De plus, chacune des poudres est sujette à une forte agglomération (Figure III.3). Contrairement à la poudre S30, avec une taille moyenne de particules de  $0,05 \pm 0,01 \mu\text{m}$ , les trois autres poudres présentent des distributions de tailles de particules avec deux populations dont les tailles sont rassemblées dans le Tableau III.3. Parmi ces trois poudres bimodales, la poudre S38 présente la distribution de tailles la plus étroite, avec deux populations granulaires très proches de  $0,04 \pm 0,01 \mu\text{m}$  et  $0,06 \pm 0,01 \mu\text{m}$ .

Les tailles de grains déterminées sont en accord avec les mesures de surface spécifique (Tableau III.3). En effet, les deux poudres avec les grains les plus fins d'après le MEB (S38 et S30)

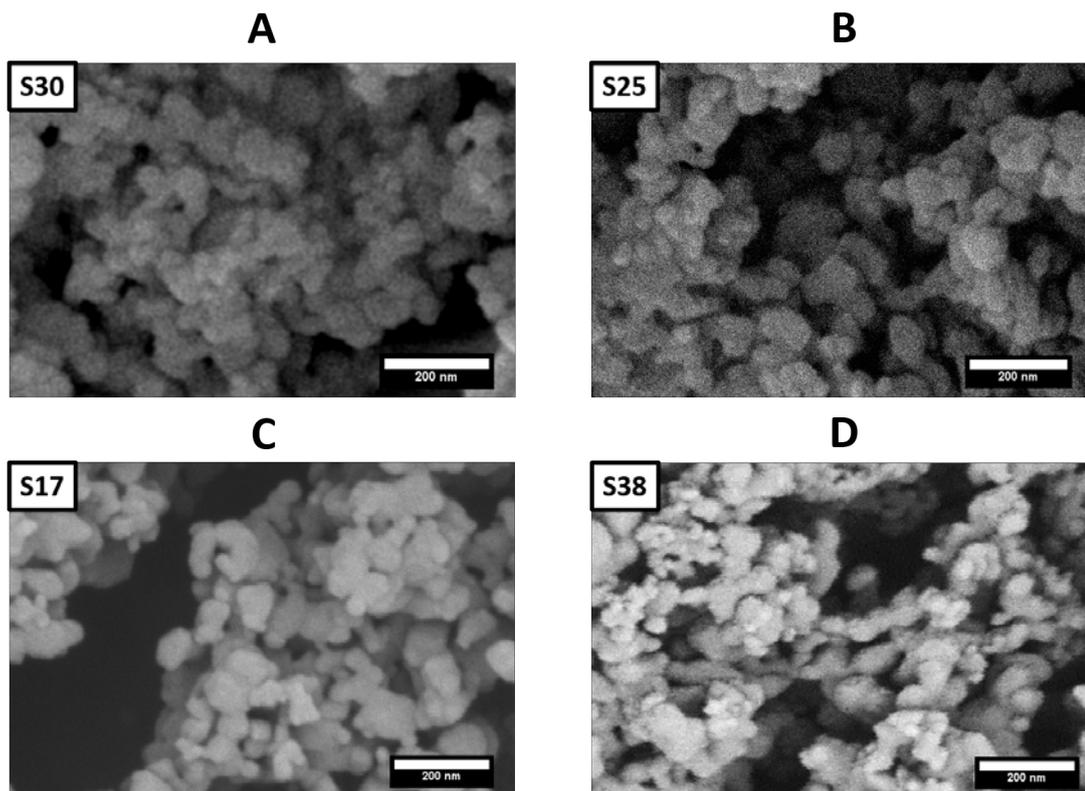


FIGURE III.2 – Images MEB des particules de spinelle S30 (A), S25 (B), S17 (C) et S38 (D).

affichent les surfaces spécifiques les plus élevées avec expérimentalement  $36$  et  $26\text{m}^2/\text{g}$ , alors que les poudres S17 et S25, plus grossières d'après le MEB, possèdent des surfaces spécifiques plus faibles, avec respectivement  $16\text{m}^2/\text{g}$  et  $22\text{m}^2/\text{g}$ .

La surface spécifique permet également de calculer des diamètres de particule équivalente, en faisant l'hypothèse que les particules sont sphériques. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III.3. Pour les quatre poudres, le diamètre équivalent BET correspond au diamètre moyen des particules mesurées par MEB. Cette observation permet de confirmer que les particules des quatre poudres de spinelle sont quasi-sphériques.

Poudre de spinelle		S30	S25	S17	S38
$\varnothing_{\text{MEB}}$ ( $\mu\text{m}$ )	Particules	$0,05 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$
			$0,11 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,01$
$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Fournisseur	26	22	17	38
	Expérimentale	-	-	$16,6 \pm 0,1$	$36,1 \pm 0,2$
$\varnothing_{\text{BET}}$ ( $\mu\text{m}$ )		0,06	0,08	0,10	0,05

TABLEAU III.3 – Tableau récapitulatif des données MEB et données de surface spécifique.

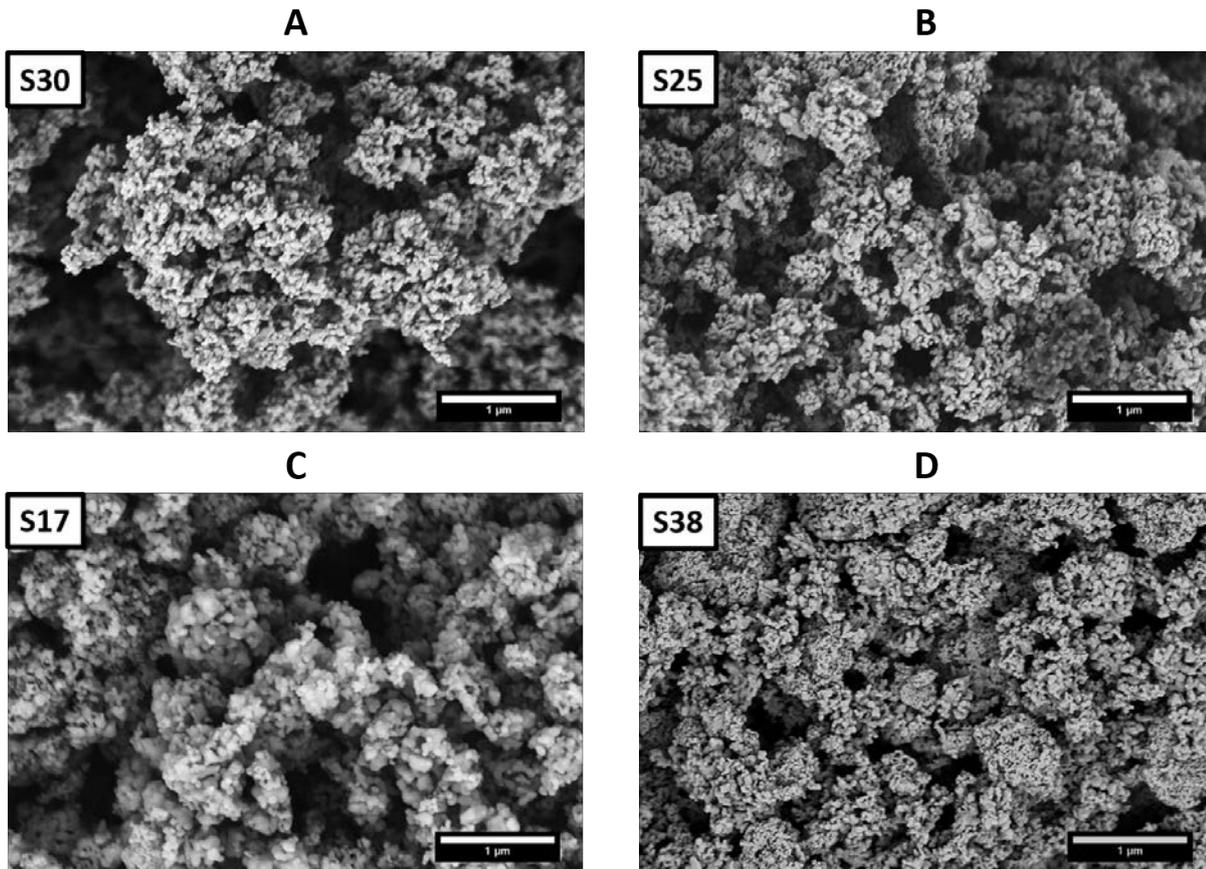


FIGURE III.3 – Images MEB des poudres de spinelle S30 (A), S25 (B), S17 (C) et S38 (D).

La Figure III.4 présente les courbes de distribution granulométrique en volume des tailles de particules des quatre poudres étudiées. Ces mesures ont été menées par granulométrie laser en suivant le protocole mentionné dans le Chapitre II.

La poudre S30 présente une distribution granulométrique avec un profil centré sur une valeur de taille de particules de  $0,12\mu\text{m}$  avec un épaulement à  $0,4\mu\text{m}$  et un pic à  $2,5\mu\text{m}$ . Les poudres de la série S25CR(X) affichent quant à elles, des distributions trimodales centrées sur  $0,7\mu\text{m}$  pour la majorité des particules, un second maximum à  $0,09\mu\text{m}$  et un troisième pic à  $2,5\mu\text{m}$ . Les maximums mesurés pour les quatre poudres autour de  $2,5\mu\text{m}$  pourraient correspondre à des agglomérats mous résiduels qui n'ont pas pu être cassés par la sonotrode lors des mesures.

Les valeurs de  $d_{50}$ , qui correspond au diamètre médian des particules et agglomérats, concordent avec les valeurs du fournisseur pour chacune des poudres, comme le montre le Tableau III.4.

Les courbes de granulométrie montrent que la S30 est la poudre la plus homogène en distribution avec des agglomérats fins ( $d_{50}=0,15\mu\text{m}$ ), mêmes si quelques agglomérats larges sont aussi détectés. Parmi les poudres de la série S25CR(X), la poudre S17 présente le  $d_{50}$  le plus élevé avec  $0,58 \pm 0,011\mu\text{m}$ , ce qui correspond aux agglomérats les plus grands. Étonnamment, la poudre S38 de la série S25CR(X) affiche le même profil de distribution granulométrique que les autres

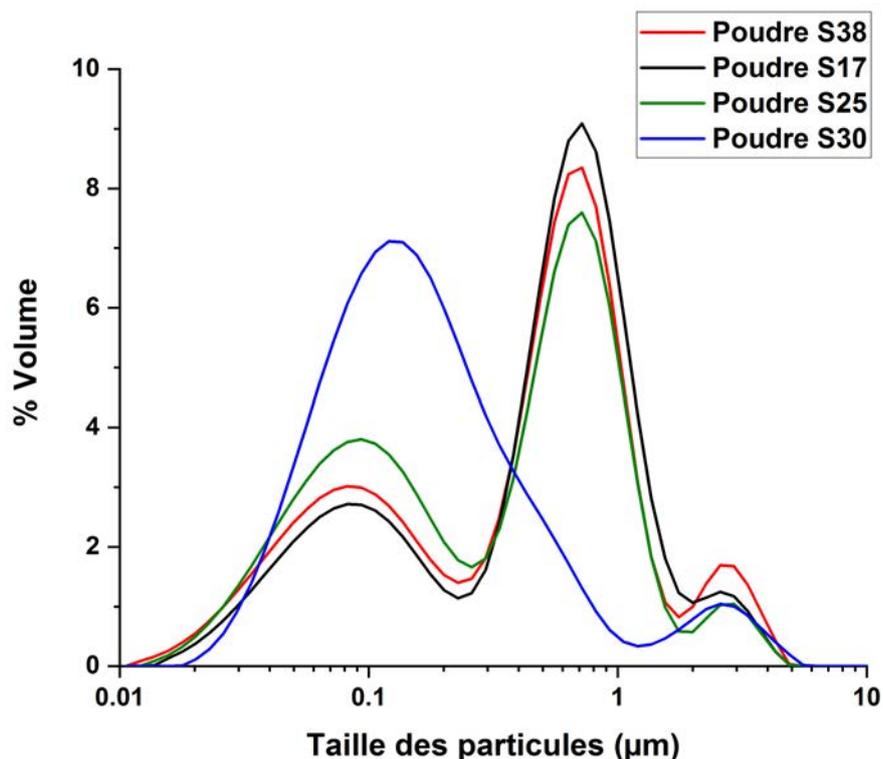


FIGURE III.4 – Courbes de distribution granulométrique des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38.

Poudre de spinelle		S30	S25	S17	S38
Données fournisseur ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$	0,14	0,41	0,54	0,55
Données expérimentales ( $\mu\text{m}$ )	$d_{10}$	$0,06 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$
	$d_{50}$	$0,15 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,01$	$0,58 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,01$
	$d_{90}$	$0,64 \pm 0,01$	$1,12 \pm 0,01$	$1,36 \pm 0,04$	$1,34 \pm 0,03$

TABLEAU III.4 – Tableau récapitulatif des données de granulométrie laser.

poudres de la série S25CR(X) (S17 et S25). Seule une légère différence au début de la courbe de granulométrie peut être constatée pour la poudre S38, avec des particules plus fines. De plus, son  $d_{50}$  est aussi relativement proche de celui de la poudre S17, avec une valeur de  $0,52 \pm 0,009 \mu\text{m}$  contre  $0,58 \pm 0,011 \mu\text{m}$ . Malgré la finesse de la poudre S38, comparée aux poudres S25 et S17, les distributions de tailles des agglomérats sont donc très proches pour les trois poudres de la série S25CR(X).

La voie de synthèse semble donc jouer un rôle sur la distribution granulométrique des poudres.

### A.3. Étude du comportement rhéologique

Comme il a été énoncé [85], la rhéologie de la poudre conditionne sa mise en forme, entre autres, par la coulabilité et le réarrangement de la poudre.

#### a. Indice de stabilité : SI

La stabilité de la poudre est indiquée par l'indice de stabilité (SI) (Figure III.5). Ainsi la poudre S30 montre un SI très proche de 1 :  $1,04 \pm 0,05$ . Les poudres S25, S17 et S38 présentent, quant à elles, des indices de stabilité respectifs de  $0,83 \pm 0,03$ ,  $1,09 \pm 0,15$  et  $0,85 \pm 0,05$ . Les SI des poudres S25 et S38 sont relativement éloignés, par leurs valeurs inférieures à 1, valeur caractéristique de la stabilité, ce qui montre une tendance à se désagglomérer. Au contraire, les poudres S17 et S30, avec des SI très proches de 1 montrent une meilleure stabilité par rapport aux poudres S25 et S38.

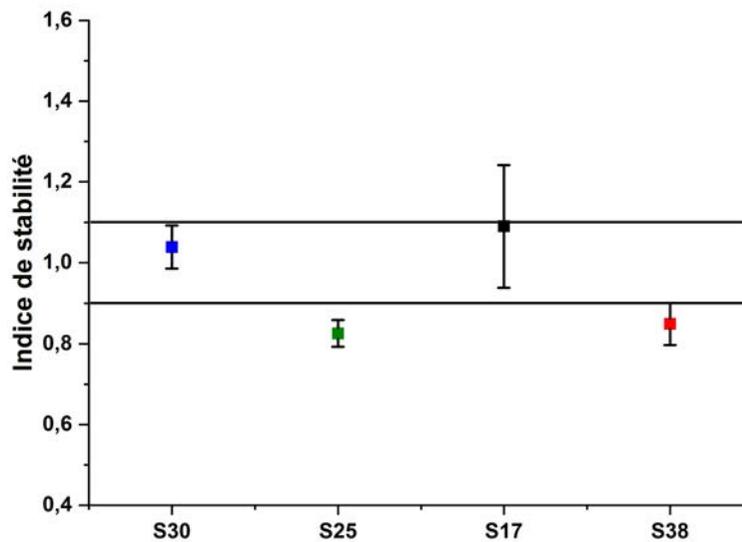


FIGURE III.5 – Indices de stabilité (SI) des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38.

#### b. BFE (Basic Flow Energy) - Énergie d'écoulement naturel

La mise en forme des échantillons étant opérée par pressage uniaxial dans un moule en acier, elle sera conditionnée par la coulabilité et le réarrangement de la poudre. Cette coulabilité peut être traduite par la mesure de l'énergie nécessaire pour déplacer la poudre quand l'arbre de l'hélice descend lors du test au rhéomètre, appelée BFE (Énergie d'écoulement naturel).

Les poudres S30 et S38 avec des valeurs de surface spécifique élevées et proches présentent des valeurs de BFE respectives de  $133 \pm 12\text{mJ}$  et  $108 \pm 3\text{mJ}$ . Alors que les deux autres poudres se caractérisent par des BFE beaucoup plus élevées : deux fois plus pour la S25 ( $194 \pm 25\text{mJ}$ ) et trois fois plus élevée pour la S17 ( $365 \pm 30\text{mJ}$ ). Cette mesure indiquerait donc une plus mauvaise coulabilité des poudres S25 et S17.

c. *SE (Specific Energy) - Énergie spécifique*

La cohésion de la poudre est analysée par les mesures de l'énergie spécifique (SE) qui est l'énergie nécessaire à la remontée de l'hélice. La Figure III.6 présente les valeurs de SE pour les quatre poudres.

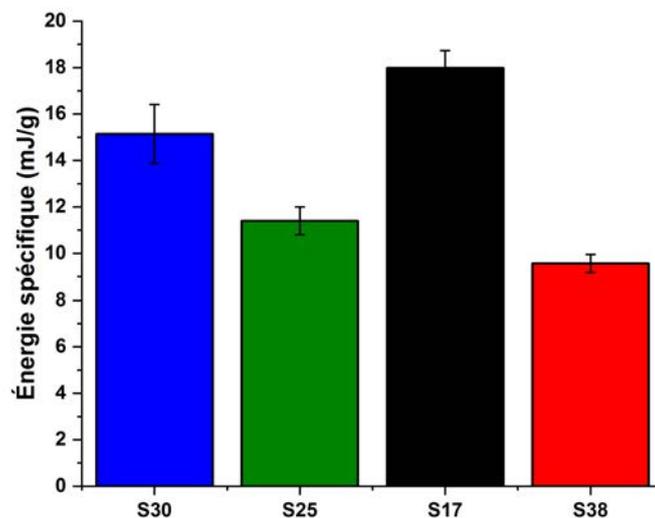


FIGURE III.6 – Énergie spécifique (SE) des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38.

La poudre S30 présente une SE de  $15,14 \pm 1,26\text{mJ/g}$ . Les poudres de la série S25CR(X) affichent des SE, respectivement de  $11,39 \pm 0,59\text{mJ/g}$ ,  $17,98 \pm 0,74\text{mJ/g}$  et  $9,56 \pm 0,38\text{mJ/g}$  pour la S25, S17 et S38. Les poudres S25 et S38 ont une SE proche de 10, contrairement à la S17. La SE dépend fortement de la morphologie de la poudre et de la taille des particules. Plus la SE est grande, plus il y a de friction et de cohésion entre les particules durant le réarrangement granulaire. La poudre S17 apparaît donc à nouveau comme celle présentant la plus mauvaise coulabilité, d'après ce test.

d. L'énergie de tapement  $CE_{tap50}$

Le réarrangement naturel de la poudre est évalué par la mesure de l'énergie de déplacement de l'hélice dans la poudre après 50 tapements :  $CE_{tap50}$  qui correspond à la BFE après la réorganisation de la poudre (Chapitre II). Les énergies de déplacement après un arrangement naturel de la poudre (BFE) et de déplacement après tassement à l'issue de 50 tapements  $CE_{tap50}$  sont présentées Figure III.7.

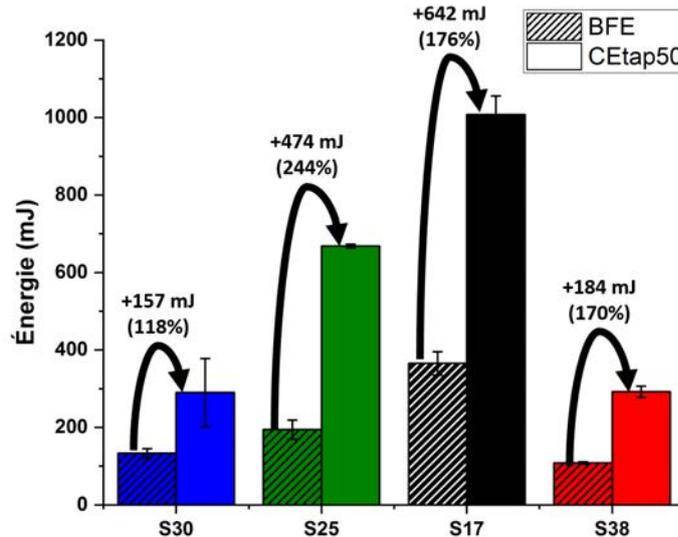


FIGURE III.7 – Énergie de déplacement (BFE) et  $CE_{tap50}$  des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38.

La poudre S30 montre une  $CE_{tap50}$  de 290mJ, avec une augmentation de 118% par rapport à la BFE avant réarrangement de la poudre. Les poudres des séries S25CR(X) présentent respectivement pour les poudres S25, S17 et S38 des énergies après tapement de 668mJ, 1008mJ et 292mJ. L'évolution d'énergie la plus importante concerne la poudre S25 avec un écart de 244% et l'évolution d'énergie la plus faible concerne la poudre S30 avec un écart de 118%.

Il est nécessaire d'apporter plus d'énergie à la poudre S17 pour la mouvoir après tassement (+642mJ). Cette poudre est donc celle dont les grains sont les mieux arrangés après tapements. La poudre S25 nécessite également un grand apport d'énergie pour la mouvoir après tassement (+474mJ), cependant cette énergie est plus faible que pour la poudre S17. Les poudres S38 et S30 évoluent de façon plus limitée lors des tapements et restent peu compactes après ce traitement.

e. Conclusion partielle sur les énergies mesurées

Les premiers résultats du rhéomètre présentent toujours le même ordre concernant les valeurs d'énergie : les plus grandes énergies pour S17, puis S25 et enfin S30 et S38.

D'après les données de BFE, les poudres S30 et S38 présenteraient une meilleure coulabilité de la poudre conditionnée que les poudres S25 et S17. Les données de  $CE_{tap50}$  montrent que la poudre S17 se tasse le mieux avec l'énergie  $CE_{tap50}$  la plus élevée. Les données de SE montrent une énergie nécessaire à faire remonter l'hélice plus grande pour la poudre S17, qui va dans le sens de la BFE. Cette poudre S17 se compacte mieux, donc il est plus difficile de monter l'hélice (SE), comme il est difficile de la faire descendre (BFE).

Tous les résultats d'énergie sont cohérents entre eux : S17, S25, S30 puis S38 (sauf la SE de la poudre S25 qui était attendue plus haute que la SE de la poudre S30, au vu des BFE et  $CE_{tap50}$ ). La S30 possède donc un comportement rhéologique intermédiaire parmi ces quatre poudres. Or, par granulométrie laser, la poudre S30 se démarque clairement des autres poudres avec une distribution monomodale. La taille des agglomérats durs, mesurée par granulométrie laser, n'influence donc pas significativement la rhéologie dans notre cas. Cependant, la taille des particules primaires, estimée par BET, suit la même tendance que les propriétés rhéologiques avec la poudre S17 qui présente les plus gros grains, puis la poudre S25 et pour finir, les deux autres poudres S30 et S38. La surface BET est donc un indicateur privilégié pour les propriétés rhéologiques de ces poudres, puisque la surface BET augmente quand les grains sont petits, rugueux et éloignés d'une sphère, tous les critères qui diminuent la coulabilité de la poudre.

#### f. Aptitude à la compaction

Le comportement à la compaction des poudres a été étudié par les mesures de différentes densités : la densité après conditionnement de la poudre (CBD *Conditioned Bulk Density*) correspondant à la densité en vrac, la densité après tapements (TD *Taped Density*) et la densité après application d'une contrainte normale de 15kPa (CD *Compressed Density*). Ces différentes valeurs sont présentées dans le Tableau III.5.

Poudre	CBD (g/mL)	TD (g/mL)	CD (g/mL)
S30	0,21±0,02	0,24±0,02	0,38±0,04
S25	0,31±0,02	0,42±0,01	0,48±0,03
S17	0,42±0,01	0,54±0,01	0,63±0,01
S38	0,24±0,01	0,30±0,01	0,40±0,01

TABLEAU III.5 – Récapitulatif des densités après conditionnement (CBD), après tapements (TD) et après compression à 15KPa des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38.

La poudre S30 montre une densité en vrac de  $0,21 \pm 0,02$ g/mL. La poudre la plus dense de la série S25CR(X) est la poudre S17 avec une densité de  $0,42 \pm 0,01$ g/mL contre  $0,24 \pm 0,01$ g/mL pour la poudre S38 qui est la moins dense de la série. La poudre S25 affiche une densité de  $0,31 \pm 0,02$ g/mL, intermédiaire aux deux autres poudres. En ce qui concerne la densité en vrac, les valeurs sont donc décroissantes dans l'ordre : S17, S25, S38, puis S30.

Le même ordre est observé après tapements. En ce qui concerne l'augmentation relative de densité, la densité de la poudre S30 n'a que faiblement augmenté pendant le traitement : +14% par rapport à la densité en vrac. Les poudres de la série S25CR(X) présentent des évolutions de densité après tapements bien supérieures à la poudre S30, avec +35% pour la S25, +29% pour la S17 et +25% pour la S38.

Les poudres ont également été pressées à 15kPa pour comparer leur évolution sous contrainte et, encore une fois, les poudres se classent dans le même ordre, avec la densité après compression la plus élevée pour la poudre S17, suivie par les poudres S25, S38 et finalement S30. L'écart entre ces deux dernières poudres s'est resserré et leurs densités après compression sont quasiment identiques ( $0,40 \pm 0,01 \text{g/mL}$  pour la S38, contre  $0,38 \pm 0,04 \text{g/mL}$  pour la S30). Lors de la compression, les densités des poudres S17 et S25 n'ont que peu augmenté (leurs valeurs étant déjà élevées auparavant) : +17% pour la S17 et +14% pour la S25, par rapport à la densité tapée TD. Les deux autres poudres se sont bien plus compactées, avec +33% pour la S38 et même +58% pour la S30, même si, comme dit précédemment, leurs densités finales restent nettement plus faibles que pour la S25 et surtout la S17.

La poudre S17 présente donc la densité en vrac (CBD), la densité tapée (TD) et la densité après compression (CD) les plus élevées comparées aux autres poudres. La poudre S25 présente des valeurs intermédiaires et les deux autres poudres sont dans tous les cas les moins denses.

#### *g. Compressibilité*

La compressibilité des poudres a été évaluée par l'application de différentes charges normales (Figure III.8).

La compressibilité des poudres est calculée par rapport à la densité en vrac de celle-ci. Lorsque la contrainte appliquée augmente, la variation de volume de chacune des poudres suit un profil identique. Toutes les poudres analysées sont modérément compressibles, avec une sensibilité moyenne à la compression comme la plupart des poudres cohésives. Les poudres S30 et S38 montrent un comportement similaire de compression avec une compressibilité à 15kPa de 41%. Les poudres S25 et S17 présentent des variations de volume plus faibles, avec des compressibilités à 15kPa respectives de 36% et 33%.

La compressibilité d'une poudre est liée en grande partie à l'arrangement des grains dans la poudre vrac (donc CBD). Si la densité en vrac est faible, beaucoup d'air est piégé entre les particules. Lorsque la poudre sera compressée, l'air sera éliminé et un retrait à la compaction plus élevé sera observé pour cette poudre qui était peu dense en vrac, que pour une poudre qui s'arrange mieux naturellement et qui se serait mieux tassée avant la compression. Cela est illustré par la Figure III.9, avec la poudre A qui présente la meilleure compressibilité comparée à la poudre B, alors que cette dernière donne des densités plus élevées.

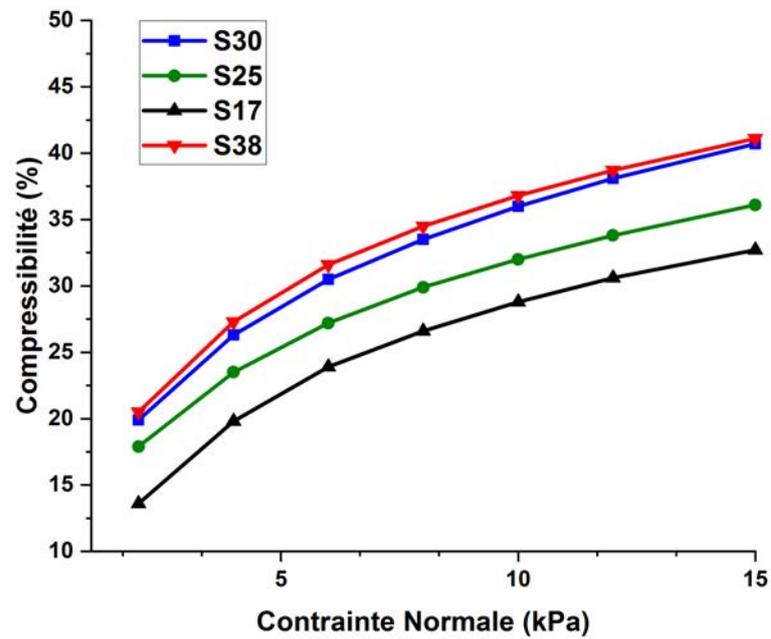


FIGURE III.8 – Évolution de la compressibilité des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38 en fonction d'une charge normale appliquée.

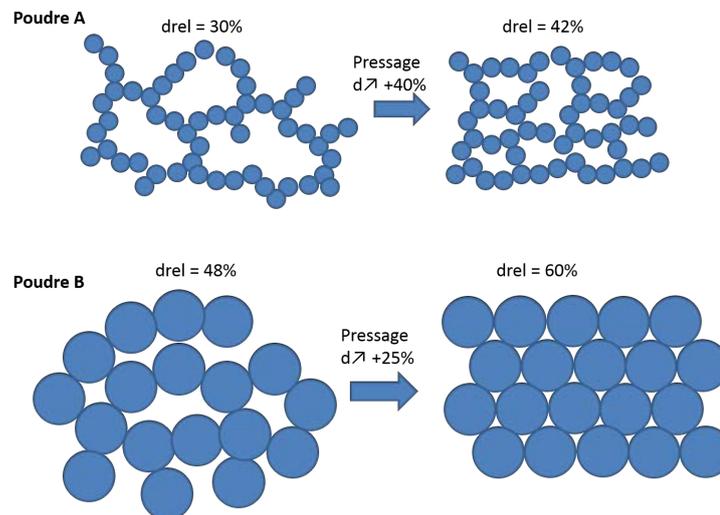


FIGURE III.9 – Comparaison de la compressibilité de deux poudres (A et B) qui présentent deux coulabilités différentes. La poudre A présente une meilleure coulabilité que la poudre B mais conduit à une densité du cru plus faible alors que le taux de compressibilité est plus grand.

Or la poudre S38 présente une meilleure compressibilité (41% à 15kPa) par rapport aux poudres de la série S25CR(X), avec une compressibilité à 15kPa de 33% pour la poudre S17. Cette même observation est remarquée pour la poudre S30. Les poudres S30 et S38 se comportent de façon similaire en compressibilité. Considérer uniquement les valeurs de compressibilité semble donc quelque peu trompeur. Il est plus pertinent selon nous de prendre en compte l'ensemble des valeurs de densités (vrac, tapée et après compression).

#### *h. Comparaison de la BFE et de la compressibilité*

La notion de BFE (ou de SE) est difficile à interpréter, car la BFE dépend de nombreux paramètres. Elle dépend des propriétés physiques intrinsèques de la poudre, comme la taille, la morphologie, la distribution des particules mais elle dépend également des propriétés de l'environnement comme l'humidité, les forces électrostatiques au sein de la poudre,... [85]. L'ensemble de ces paramètres interagissent les uns avec les autres rendant difficile l'interprétation et la comparaison de poudres qui présentent des caractéristiques différentes. En général une faible BFE indique une bonne coulabilité (la facilité de déplacer des particules), mais non pas la coulabilité d'une poudre lorsqu'on la verse, indiquée par la densité en vrac (CBD) mais la coulabilité d'une poudre déjà versée dans un récipient.

La poudre S17 est celle dont les grains s'arrangent naturellement le mieux, en comparaison des autres poudres étudiées ici, ce qui explique sa densité (CBD) la plus élevée. Il est donc logique que ce soit plus difficile de faire descendre l'hélice dans une poudre bien tassée naturellement, expliquant ainsi une valeur de BFE élevée. La poudre S38 présente quant à elle un mauvais arrangement naturel de ses grains menant à sa faible densité en vrac. Il est donc plus facile d'y faire descendre l'hélice, ce qui explique une valeur de BFE faible. La BFE n'est donc pas à prendre en compte telle quelle, mais elle est à nuancer avec les valeurs de densité en vrac (CBD) et de compressibilité.

Mais la comparaison de la BFE et de la compressibilité reste cohérente dans notre étude en tenant compte du caractère cohésif de la poudre [193]. En effet, pour des poudres fines, les forces d'interaction entre les particules sont beaucoup plus grandes que les forces gravitationnelles, ce qui rend la poudre cohésive, avec la formation d'agglomérats et le piégeage d'une grande quantité d'air. Pour ce type de poudre, les particules forcées de s'écouler sur la face de l'hélice peuvent être logées dans les vides qui existent entre les agglomérats formés, se traduisant par la même occasion par une compressibilité élevée. La zone d'écoulement qui en résulte est donc relativement localisée (Figure III.10). Le volume de poudre déplacé lors du test est donc faible ce qui entraîne une énergie BFE mesurée également faible. C'est le cas de la poudre S38, qui est une poudre très fine avec une BFE faible et une compressibilité élevée. Dans le cas d'une poudre avec de grosses particules et donc peu cohésive où les forces gravitationnelles l'emportent sur les forces inter-particulaires, moins d'air sera emprisonné dans la poudre, ce qui résulte d'une faible compressibilité. La zone d'écoulement située en avant de l'hélice sera alors plus étendue

(Figure III.10). Le volume de poudre déplacé lors du test sera alors très grand, résultant d'une BFE mesurée élevée. C'est le cas de la poudre S17, qui est une poudre grossière, comparée à la poudre S38, avec une BFE élevée et une compressibilité faible.

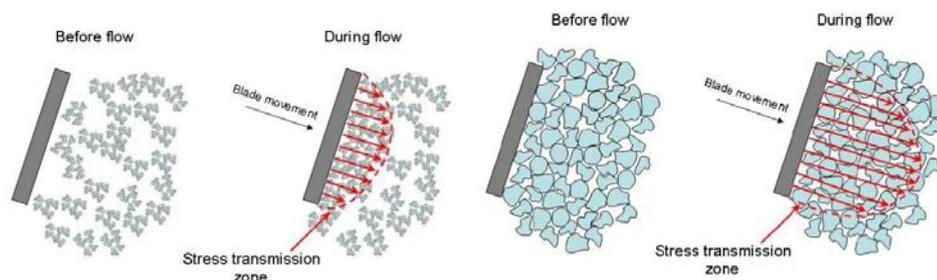


FIGURE III.10 – Étendue de la zone d'écoulement pour une poudre fine cohésive (gauche) et une poudre grossière non cohésive (droite) [85, 193].

Afin de comparer la coulabilité d'une poudre, le paramètre le plus important dans notre cas, n'est pas la BFE mais plutôt la valeur de la densité en vrac, qui se rapproche le plus du scénario rencontré lors de la mise en forme en versant la poudre dans une matrice de pressage.

#### *i. Aptitude d'évacuation de l'air*

Les mesures de perméabilité des poudres permettent d'apprécier la facilité d'évacuation de l'air piégé à travers la poudre lors d'un pressage. Lors de ces mesures, la chute de la pression d'air est observée lorsqu'une contrainte normale est appliquée. Les mesures de chutes de pression et de perméabilité sont présentées à la Figure III.11. Une faible chute de pression implique une perméabilité de la poudre plus élevée, ce qui signifie que l'air piégé peut plus facilement être évacué.

Les poudres S25 et S17 présentent des chutes de pression minimales à travers le lit de poudre, avec peu d'effet de la compression sur la perméabilité. Concernant les poudres S38 et S30, les chutes de pression augmentent avec la compression. Cette augmentation est nettement plus importante pour la poudre S38 que pour la poudre S30. Les poudres S17 et S25 présentent de fortes perméabilités par rapport à la poudre S38, avec des perméabilités respectives à 15kPa de  $9,15 \pm 0,51 \text{ cm}^2$  (S17) et  $8,26 \pm 0,56 \text{ cm}^2$  (S25) contre  $1,15 \pm 0,01 \text{ cm}^2$  (S38). Cette différence de perméabilité est expliquée par la présence de plus grosses particules pour les poudres S25 et S17 (particules de 110nm) que pour la poudre S38 (particules de 64nm), comme l'ont montré les observations MEB. Les poudres S17 et S25 auront donc plus tendance à évacuer facilement l'air piégé lors d'une mise en forme par pressage, que la poudre S38.

#### *j. Tableau récapitulatif des données des analyses rhéologiques*

L'ensemble des données est rassemblé dans le Tableau III.6.

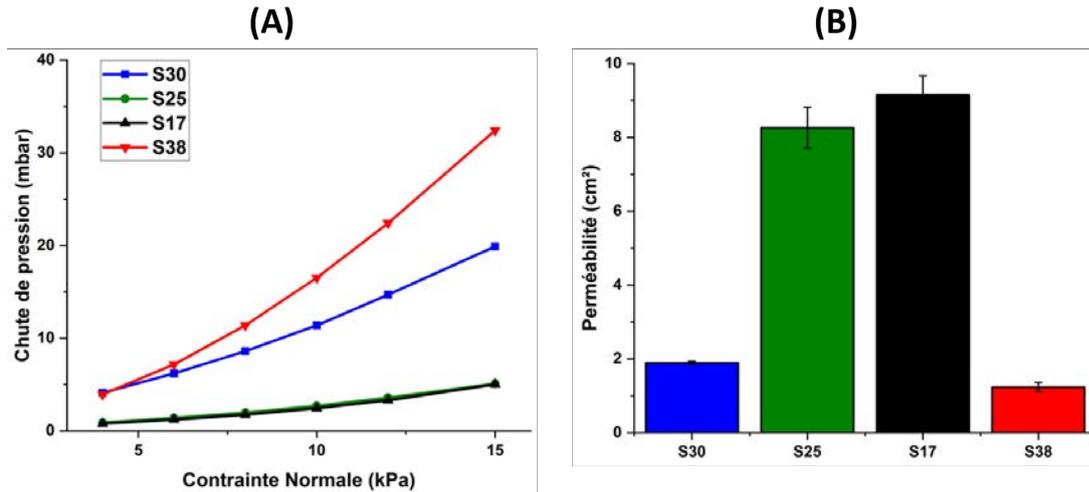


FIGURE III.11 – Évolution de chutes de pression à travers un lit de poudre (A) et mesures de perméabilité à 15kPa (B) des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38.

		S30	S25	S17	S38
<b>SI</b>		1,04	0,83	1,09	0,85
BFE	mJ	133	194	365	108
$CE_{tap50}$	mJ	290	668	1008	292
SE	mJ/g	15	11	18	10
<b>Conditioned Bulk Density (CBD)</b>	g/mL	0,21	0,31	0,42	0,24
<b>Tapped Density (50tap)</b>	g/mL	0,24	0,42	0,54	0,30
<b>Compressed Density (15kPa)</b>	g/mL	0,38	0,48	0,63	0,40
Compressibility (15kPa)	%	41	36	33	41
<b>Permeability (15kPa)</b>	$cm^2$	1,9	8,3	9,2	1,2

TABLEAU III.6 – Tableau récapitulatif des données de rhéologie.

Une étude complète de comparaison des poudres de spinelle a été effectuée afin de faire ressortir la ou les poudres qui s'adapteront mieux à la mise en forme par compaction. D'un point de vue rhéologique, la poudre idéale doit présenter un indice de stabilité proche de 1, une  $CE_{tap50}$  élevée, des densités en vrac (CBD), après tassement (TD) et après compression (CD) élevées et une perméabilité élevée. La poudre qui respecte le plus ce cahier des charges dans notre cas est la poudre S17. Les autres notions comme l'énergie d'écoulement de déplacement (BFE), l'énergie spécifique (SE) et la compressibilité peuvent être trompeuses dans le cadre d'une comparaison de poudres destinées à être compactées. Ces poudres de spinelle sont toutes issues du même procédé de synthèse par la « voie alun » et calcinées à différentes températures. Une des choses qui les différencient vraiment est la taille des particules et donc leur surface spécifique. Au vu des résultats rhéologiques, c'est ce dernier point qui semble être le meilleur indicateur dans la comparaison de ces poudres.

Le Tableau III.7 récapitule l'ensemble des données des poudres. Comme dit précédemment, la poudre S17 est la meilleure poudre du point de vue rhéologie, grâce à des densités en vrac (CBD),

	S30	S25	S17	S38
Taux de soufre	☹	☺	☺	☹
Rapport $Al_2O_3/MgO$	☹	☹	☺	☺☺
Taille particules	☺	☹	☹	☺☺
Morphologie particules	☺	☺	☺	☺
Agglomerats	☹☹	☹	☹	☹☹
Surface spécifique	☺	☺	☹	☺☺
Diametre particules BET	☺	☺	☹	☺
Distribution granulometrique	☹	☺	☺	☺
<b>SI</b>	☺	☹	☺	☹
<b><math>CE_{tap50}</math></b>	☹	☺	☺☺	☹
<b>Conditioned Bulk Density (CBD)</b>	☹	☺	☺☺	☹
<b>Tapped Density (50tap)</b>	☹	☺	☺☺	☹
<b>Compressed Density (15kPa)</b>	☹	☺	☺☺	☹
<b>Permeability (15kPa)</b>	☹	☺	☺	☹

TABLEAU III.7 – Tableau récapitulatif des données concernant les poudres S30, S25, S17 et S38 (☹ correspond à un paramètre qui n'est pas en faveur de la poudre et ☺ correspond à un paramètre qui est en faveur de la poudre.

après tapement ( $TD$ ) et après compression les plus élevées, et une perméabilité et une  $CE_{tap50}$  les plus grandes comparées aux autres poudres de spinelle. La poudre S38, malgré des propriétés rhéologiques légèrement en dessous des autres poudres, est une poudre de choix vu sa grande valeur de surface spécifique (double par rapport à la S17 et la S25). Elle contient de plus un taux de soufre limité en comparaison de la S30. La faible taille des grains de la poudre S38 devrait induire une meilleure réactivité au frittage et la possibilité d'obtenir ainsi une microstructure plus fine et une meilleure résistance balistique ce qui est l'objectif de ces travaux de thèse.

## B Étude comparative des céramiques densifiées

À la suite des analyses morphologiques et rhéologiques des différentes poudres de spinelle, l'étude s'est portée sur la comparaison des céramiques lors du frittage et du post-traitement HIP. Les différentes poudres ont été précompactées dans une matrice en acier de diamètre 30mm sous l'application d'une charge de 50MPa.

Cette étape qui se déroule avant le pressage isostatique à froid permet d'avoir l'aperçu de la compressibilité réelle lors de la mise en forme des différentes poudres. La compressibilité des poudres a été calculée à partir du déplacement du piston lors du pressage. Elle est présentée dans la Figure III.12.

La densité relative de l'ensemble des poudres commence autour de 10% au début de la compression. À partir d'une contrainte d'environ 4MPa, la densité commence à augmenter, ce qui correspond au réarrangement des agglomérats au sein de l'empilement dans la matrice [100]. Lorsque la contrainte atteint une valeur d'environ 10MPa, un ralentissement de la densification est observé,

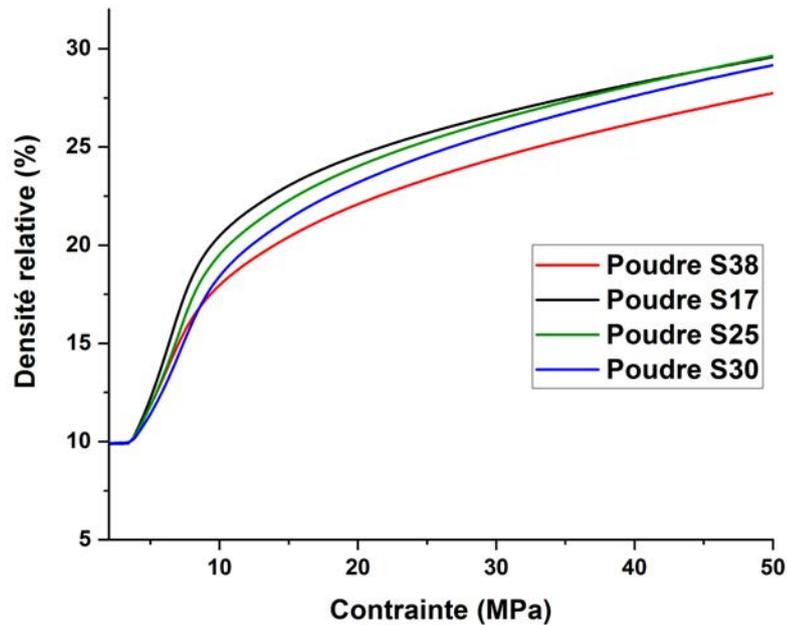


FIGURE III.12 – Courbes de compressibilité des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38.

avec à présent une déformation des agglomérats et une divergence des comportements des poudres. Les densités des poudres S30, S25 et S17 augmentent en effet plus rapidement que la poudre S38, jusqu'à la charge maximale de 50MPa. Les densités finales de ces poudres atteignent une valeur légèrement supérieure à 29% pour la S17 (29,6%) et S25 (29,7%), et un peu inférieure pour la S30 (29,2%). La poudre S38 atteint une valeur finale un peu moindre, de 27,7%. Avant l'étape de pressage isostatique à froid (CIP), les poudres S17 et S25 présentent donc les crus les plus denses, ce qui correspond aux résultats de l'étude rhéologique.

Les densités finales des crus ont été mesurées après pressage par CIP à 300MPa et un cycle de déliantage à 800 °C sous air pendant une heure. Les crus présentent des densités relativement similaires pour les quatre poudres S30, S25, S17 et S38, avec une densité relative respectivement de  $48\pm 1\%$ ,  $49\pm 1\%$ ,  $50\pm 1\%$  et  $48\pm 1\%$ . On retrouve avec cette densité, le meilleur réarrangement de la poudre S17 puis de la poudre S25 et une moins bonne aptitude pour les deux autres poudres, qui a été montrée avec les mesures rhéologiques de la partie précédente. Les densités en cru finales sont présentées dans le Tableau III.8.

Un frittage des échantillons mis en forme a été effectué à 1500 °C sous vide pendant 24h, en suivant un cycle optimisé pour la poudre S17 dans le cadre de la thèse de C. Gajdowski [9]. Les densités apparentes obtenues après frittage sont toutes supérieures à 98%. La Figure III.13 présente des photographies des différents échantillons obtenus après frittage. Il est important de noter que l'aspect visuel général des céramiques après frittage est différent en fonction de la poudre d'origine.

Référence	Densité relative		
	Cru	Après frittage	Après HIP
S30	48%	98%	>99%
S25	49%	99%	>99%
S17	50%	99%	>99%
S38	48%	99%	>99%

TABLEAU III.8 – Densité relative des échantillons S30, S25, S17 et S38 après mise en forme, après frittage à 1500 °C pendant 24h et après post-traitement HIP à 1600 °C pendant 10h sous 190MPa.

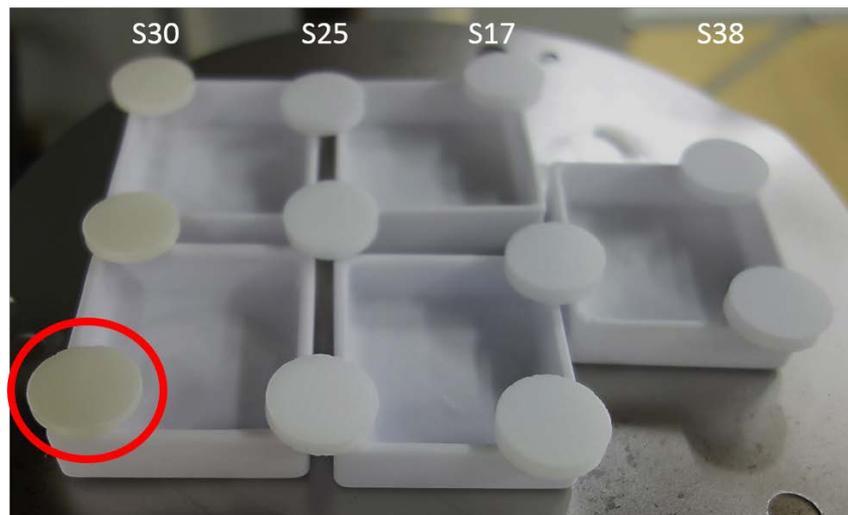


FIGURE III.13 – Échantillons après frittage sous vide à 1500 °C pendant 24h des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38.

En effet, après ce cycle de frittage la présence d'une coloration jaune des échantillons préparés à partir de la poudre S30 est observée. Les autres séries d'échantillons restent quant à elles de la même couleur que la poudre de spinelle, c'est-à-dire blanche. Goldstein *et al.* ainsi que Zegadi *et al.* mentionnent des colorations similaires après frittage, avec une poudre de spinelle S30 et une poudre de spinelle de série S25CRX, avec des teneurs en soufre respectives de 400-600ppm et 300ppm [66, 68]. Ainsi, ces auteurs attribuent la coloration des échantillons à la présence de soufre en grande quantité.

Pour rappel, le taux de soufre de la S30 utilisée dans cette étude est de 455ppm. Il est également important de rappeler que d'après la littérature, cette valeur de soufre non négligeable et proche des valeurs présentée par les auteurs, permet d'expliquer la coloration jaune obtenue après frittage. La teneur en soufre des poudres S17 et S25 étant très faible (respectivement 0ppm et 12ppm), il semble donc logique de ne pas constater de changement de couleur pour ces échantillons. Cependant, les échantillons préparés à partir de la poudre S38 dont la teneur en soufre est de 262ppm selon la fiche technique auraient pu présenter également une couleur jaunâtre, ce qui n'est pas le cas (Figure III.14).

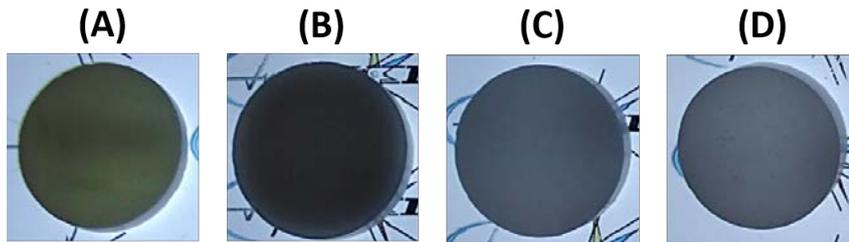


FIGURE III.14 – Échantillons après frittage sous vide à 1500 °C pendant 24h des poudres de spinelle S30 (A), S25 (B), S17 (C) et S38 (D) sur table lumineuse.

Les différents échantillons frittés ont été caractérisés au microscope électronique à balayage (MEB), afin de comparer les tailles de grains, leurs distributions et la porosité résiduelle. Les microstructures des quatre échantillons frittés sont présentées à la Figure III.15. Elles sont homogènes en tailles de grains, avec une croissance non exagérée. On remarque par ailleurs, une différence de taille de grains entre l'échantillon S38 et les échantillons frittés S30, S17 et S25. La microstructure de l'échantillon fritté S38 présente une taille de grains moyenne de  $15,2 \pm 5,4 \mu\text{m}$ , contre respectivement  $9,9 \pm 2,8 \mu\text{m}$ ,  $10,5 \pm 4,1 \mu\text{m}$  et  $10,0 \pm 4,3 \mu\text{m}$  pour les échantillons S30, S25 et S17 (Tableau III.9).

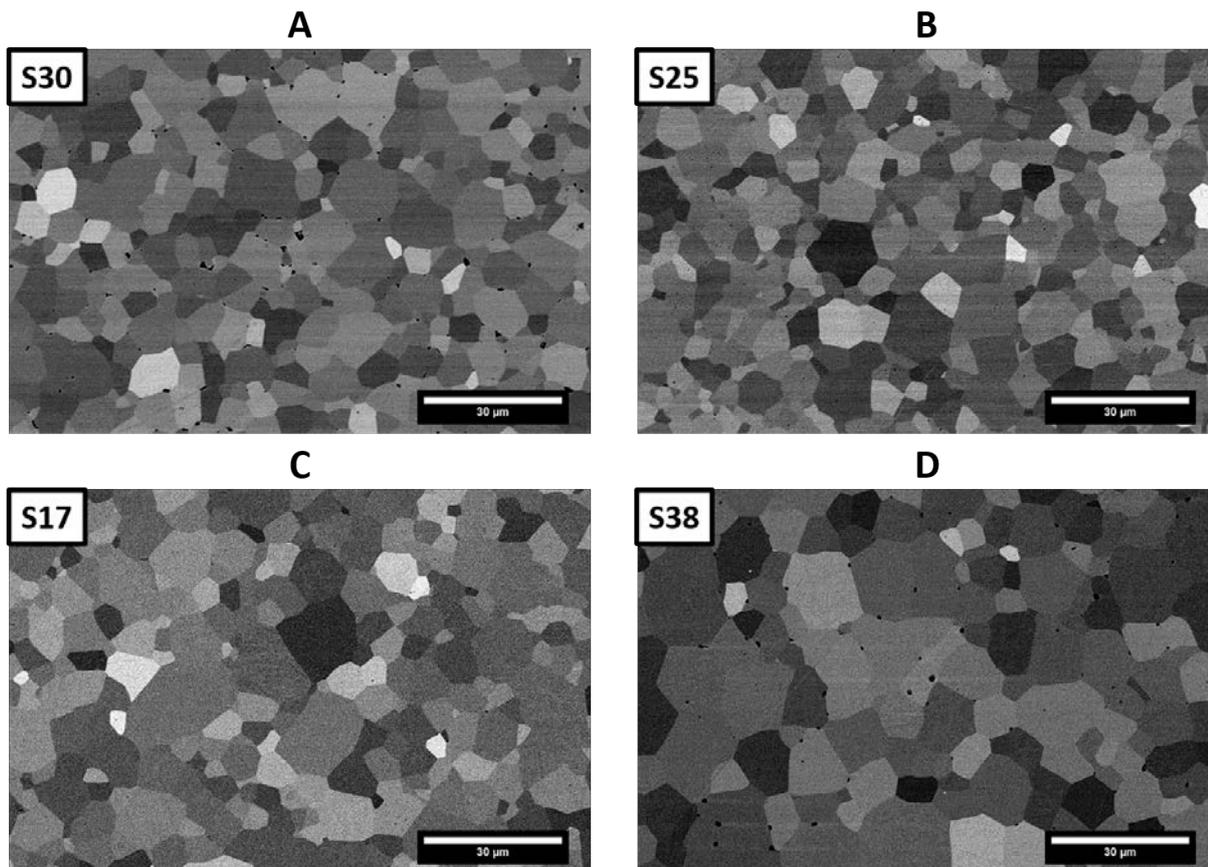


FIGURE III.15 – Observations MEB des microstructures des échantillons S30 (A), S25 (B), S17 (C) et S38 (D) après frittage sous vide à 1500 °C pendant 24h.

Le grossissement plus important des grains pour la poudre S38 peut être expliqué par la réactivité de la poudre S38, qui est plus fine, alors que les conditions de frittage restent identiques. On peut en déduire que la température de frittage est trop élevée par rapport à la réactivité de la poudre [177, 178]. Une température de frittage plus basse ou un palier plus court peuvent éviter ces phénomènes de grossissement. Ceci fera l'objet de l'étude présentée dans la partie E de ce chapitre.

Les seuls échantillons à présenter de la porosité visible sont les échantillons S30 et S38 (Figure III.15 A et D). La porosité se situe essentiellement en position intergranulaire. Un post-traitement HIP a alors été mené afin d'éliminer cette porosité et finaliser ainsi la densification des échantillons frittés.

Les échantillons frittés sous vide S30, S25, S17 et S38 ont été placés dans un lit de poudre de spinelle à l'intérieur d'un creuset d'alumine pour un post-traitement HIP à 1600 °C, avec un palier de 10h sous 190MPa d'argon.

Après HIP et une étape de polissage (décrite au Chapitre II), la céramique S30 présente une bonne transparence, mais elle garde sa coloration jaune (Figure III.16 (A)). Les céramiques S25 et S17 présentent une transparence totale et homogène, même à longue distance comme le montre la Figure III.16 (B) et (C). Le dernier échantillon S38 montre quant à lui une transparence plus nuancée, avec un voilage et l'apparition d'une couronne plus transparente que le coeur (Figure III.16 D). Les échantillons après HIP ont tous une densité supérieure à 99% (Tableau III.8).

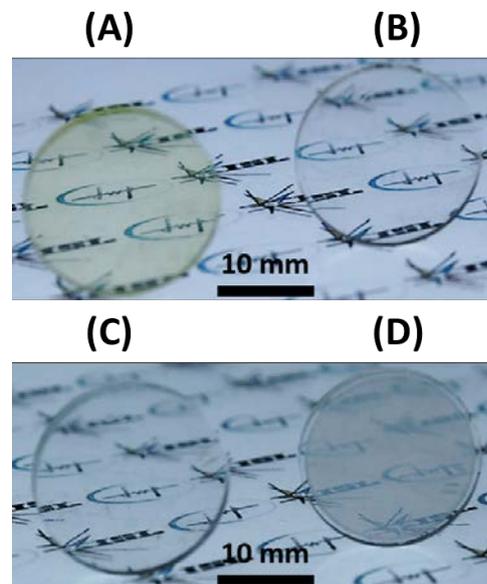


FIGURE III.16 – Céramiques transparentes après post-traitement HIP à 1600 °C pendant 10h des poudres de spinelle S30 (A), S25 (B), S17 (C) et S38 (D) sur table lumineuse.

Les microstructures des céramiques ont évolué lors du post-traitement HIP (Figure III.17). Les échantillons S30, S25 et S17 présentent des microstructures hétérogènes avec deux populations de tailles de grains. La céramique S17 présente une première population centrée sur  $62,2 \pm 13,4 \mu\text{m}$

et une seconde de grains plus fins de  $24,7\pm 6,8\mu\text{m}$ . La céramique S25 présente quant à elle une première population de  $52,3\pm 12,6\mu\text{m}$  et une seconde de grains plus fins de  $23,7\pm 5,9\mu\text{m}$ . La différence entre les deux populations est plus marquée pour la céramique S30, avec une population de gros grains de  $58,6\pm 22,7\mu\text{m}$  et de grains plus petits de  $16,7\pm 3,9\mu\text{m}$ . La microstructure de la céramique S38 est plus homogène en tailles de grains avec une valeur moyenne de l'ordre de  $28,7\pm 6,5\mu\text{m}$  (Tableau III.9).

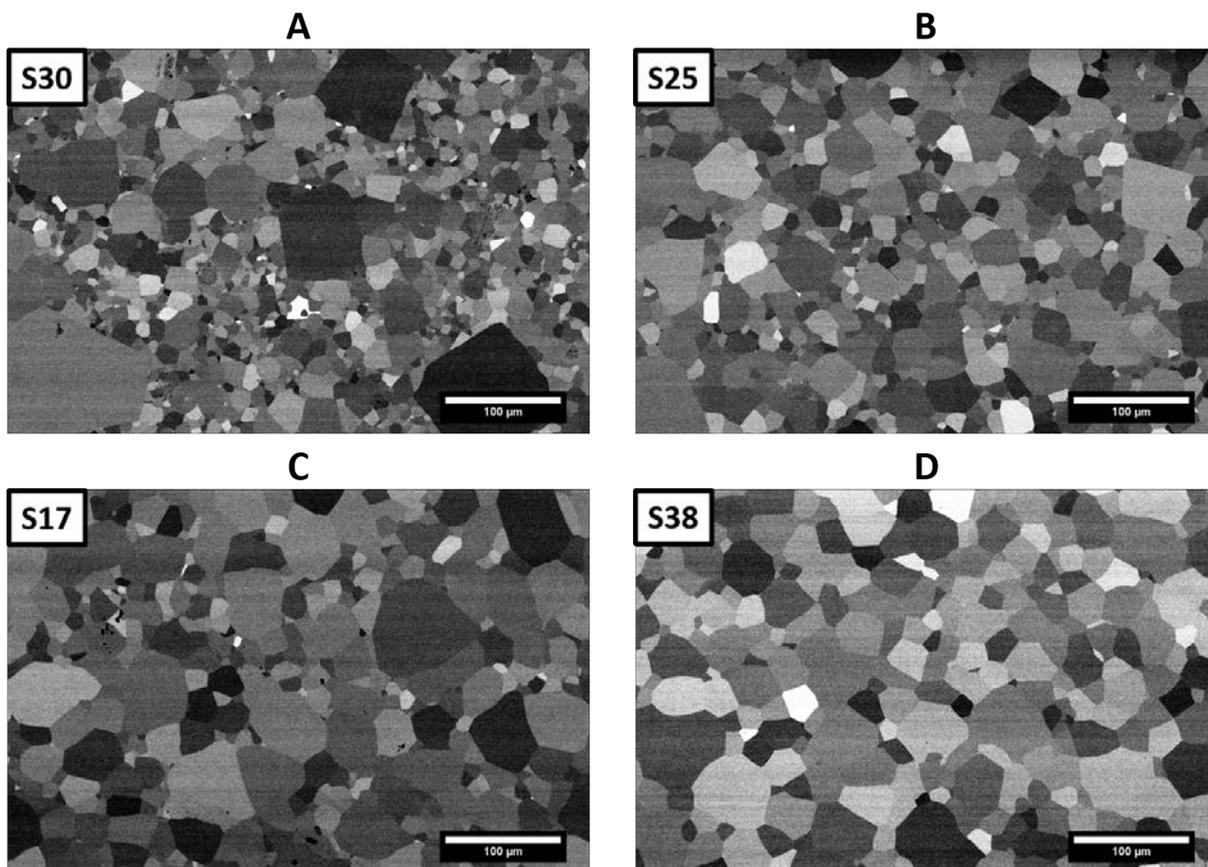


FIGURE III.17 – Observation MEB des microstructures des échantillons S30 (A), S25 (B), S17 (C) et S38 (D) après post-traitement HIP à 1600 °C pendant 10h.

Poudre		S30	S25	S17	S38
Taille grain ( $\mu\text{m}$ )	Après frittage	$9,9\pm 2,8$	$10,5\pm 4,1$	$10,0\pm 4,3$	$15,2\pm 5,4$
	Après post-traitement HIP	$16,7\pm 3,9$	$23,7\pm 5,9$	$24,7\pm 6,8$	$28,7\pm 6,5$ (cœur)
		$58,6\pm 22,7$	$52,3\pm 12,6$	$62,2\pm 13,4$	

TABLEAU III.9 – Tailles de grains mesurées sur les microstructures MEB des échantillons S30, S25, S17 et S38, après frittage à 1500 °C pendant 24h et après post-traitement HIP à 1600 °C pendant 10h sous 190MPa.

Le fait d'avoir deux populations de tailles de grains dans les céramiques après HIP de S30, S25 et S17 n'a cependant pas d'impact sur la transparence des échantillons comme le montre la Figure III.16.

Une différence entre le centre et le bord de la céramique S38 est visible (Figure III.18) et correspond à l'effet coeur-couronne observé macroscopiquement. En effet, le bord présente une microstructure à gros grains de  $95,5 \pm 36,3 \mu\text{m}$ , contrairement au centre dont la microstructure est plus fine de  $28,7 \pm 6,5 \mu\text{m}$ . Wang *et al.* ont observé ce même phénomène lors de l'étude de frittage de spinelle par SPS [96]. L'origine de ce voile grisâtre a été attribuée à la formation de lacunes d'oxygène qui se forment aussi facilement lors de frittage sous vide [71]. Cependant, ce phénomène n'est pas rencontré pour les autres poudres de spinelle étudiées. Dans notre cas, cette différence pourrait plutôt être expliquée par une compaction de l'échantillon non homogène et donc un gradient présent lors du pressage uniaxial [194], du aux moins bonnes propriétés rhéologiques de cette poudre.

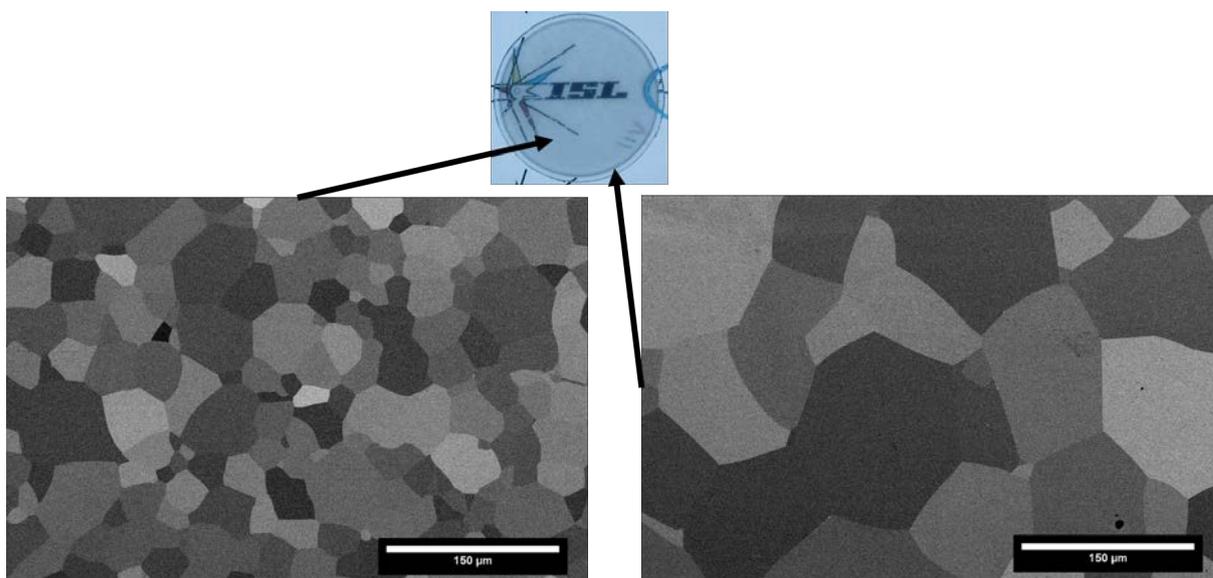


FIGURE III.18 – Aspect coeur/couronne de l'échantillon S38 avec les deux microstructures distinctes.

*Les poudres de spinelle ont été mises en forme par pressage uniaxial, puis CIP, avant d'être traitées thermiquement. Les cycles de frittage et de post-traitement HIP ont permis d'obtenir des céramiques transparentes avec différentes microstructures en fonction de la poudre de spinelle utilisée. La poudre S38, de par sa grande réactivité, présente une microstructure homogène à gros grains, après frittage. Elle est également la seule à présenter une seule population de grains après post-traitement HIP. Les autres céramiques présentent quant à elles, deux populations de grains. Toutefois l'échantillon S30 est le seul à présenter, après frittage et HIP, une coloration jaune non désirée dont l'origine semble être le soufre.*

## C Traitement post-HIP de l'échantillon S30

Dans l'objectif d'éliminer la coloration jaune des échantillons S30, il est nécessaire de mieux comprendre l'origine du défaut qui apparaît à la suite de l'étape de frittage.

L'hypothèse la plus probable concernant la coloration jaune serait la présence de soufre issue de la voie sulfatée de synthèse [66, 68]. Cependant la forme exacte sous laquelle se présente le soufre n'est pas certaine. En effet, le soufre peut se présenter sous la forme de molécules  $S_8$  [68], de sulfates ou alors de soufre dans les sites d'oxygène. L'anion sulfate peut aussi s'introduire dans le réseau d'oxygène en se substituant aux anions  $O^{2-}$  [73]. Si le soufre est sous la forme de la molécule  $S_8$ , il s'oxyde et se vaporise sous la forme  $SO_2$  lors du recuit sous air. Cependant dans le cas de compacts denses soumis à un recuit sous air, il est possible que le  $SO_2$  ne puisse pas diffuser suffisamment le long des joints de grain.

L'objectif de cette étude a donc été d'agir sur l'atmosphère du post-traitement HIP, pour observer son effet sur le soufre. Une atmosphère plus réductrice pourrait par exemple favoriser les ions  $S^{2-}$  par rapport aux ions  $SO_4^{2-}$  ou les molécules  $S_8$  par rapport aux molécules  $SO_2$ , et ainsi modifier la capacité de diffusion du soufre. Pour cela, deux configurations ont donc été utilisées (Figure III.19) afin de connaître les conditions requises pour éliminer cette coloration jaune : un premier échantillon fritté de S30 est posé directement dans le four graphite (S30-G) et un deuxième dans un lit de poudre en creuset d'alumine (S30-L) (Figure III.19 C). Ces deux configurations diffèrent par l'environnement de l'échantillon. En effet, pour la première configuration l'échantillon est en atmosphère libre contrairement à la seconde configuration où l'échantillon est en atmosphère plus confinée. Le même cycle de post-traitement sous atmosphère d'argon sous 190MPa à 1600 °C pendant 10 heures a été appliqué.

Après HIP, l'échantillon S30-G montre une coloration grisâtre (Figure III.19 A) alors que l'échantillon S30-L garde sa coloration jaune (Figure III.19 B).

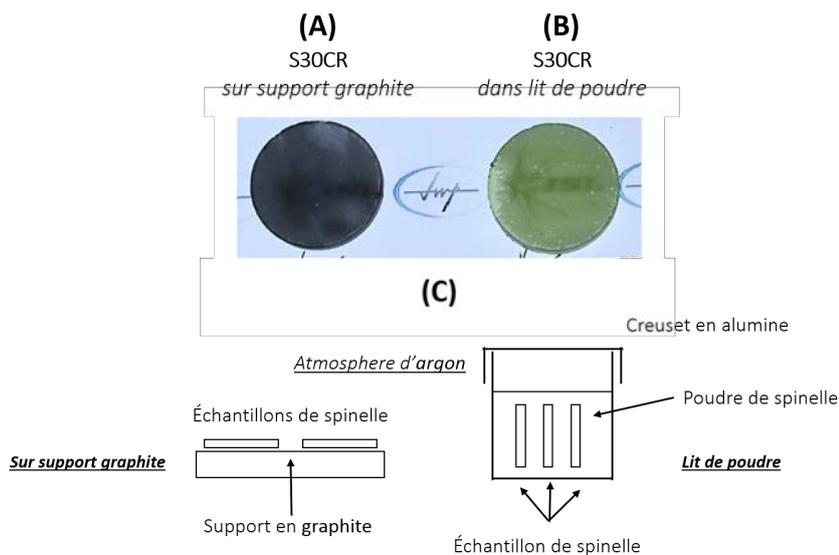


FIGURE III.19 – Échantillons de spinelle S30 après post-traitement HIP dans les deux configurations sur support graphite (A) et dans le lit de poudre (B), avec un schéma récapitulatif des configurations (C).

D'après la littérature, la contamination au carbone de l'échantillon S30-G et sa coloration peuvent être atténuées voire éliminées par un recuit sous air [68]. Les échantillons S30-G et S30-L ont donc été recuits sous air à 1100 °C pendant 3h [9]. Le recuit a permis d'éliminer la coloration grise de l'échantillon S30-G mais au profit d'une teinte jaunâtre contrairement à la céramique S30-L qui a gardé sa couleur jaune (Figure III.20). À la suite d'une étape de polissage, le S30-G est devenu transparent incolore en son centre et seul le contour de la céramique reste jaune. Toutefois, la coloration jaune de la céramique S30-L n'a pas pu être éliminée par l'étape de polissage.

La coloration sombre de l'échantillon S30-G provient de la contamination au carbone. L'utilisation d'un lit de poudre permet d'éviter cette contamination et maintient un environnement riche en oxygène. Mais elle limite apparemment la vaporisation des espèces soufrées.

L'élimination de la teinte jaune sans lit de poudre peut être due à l'environnement, qui ne bloque pas la diffusion du soufre à travers le sous réseau d'oxygène. Le soufre, dont la forme est encore inconnue, est alors présent à la surface de l'échantillon et peut ensuite être éliminé par l'étape de polissage, sauf sur les bords qui ne sont pas polis. Le soufre présent à la surface de l'échantillon peut être dû à une phase de vapeur formée pendant le traitement HIP, qui se condense à la surface pendant le refroidissement.

Afin de confirmer la présence du soufre dans la céramique S30-L et connaître sa forme, des analyses Raman ont été menées sur S30-L et S30-G après le recuit et l'étape de polissage (Figure III.21). Les deux spectres Raman présentent des similitudes au niveau de quatre pics principaux : à  $312\text{cm}^{-1}$ ,  $404\text{cm}^{-1}$ ,  $667\text{cm}^{-1}$  et  $765\text{cm}^{-1}$ . D'autres pics sont également observés pour les deux spectres, avec une particularité pour le S30-G avec un large pic à  $1091\text{cm}^{-1}$ . Les quatre principaux pics correspondent aux modes de vibration du spinelle :  $T_{2g} = 311$  et  $672\text{cm}^{-1}$ ,  $E_g = 410\text{cm}^{-1}$  et  $A_{1g} = 770\text{cm}^{-1}$  [195–197]. Le large pic du S30-G à  $1091\text{cm}^{-1}$  peut être associé à une vibration externe de groupement carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  [195,198]. Cette vibration pourrait provenir d'une contamination carbone de l'échantillon S30-G par le four graphite lors du post-traitement HIP. En revanche, la présence de soufre ne peut pas être confirmée par ces analyses Raman. En effet, le soufre sous la forme  $\text{S}_8$ , qui est la forme la plus probable, possède des modes de vibration en dessous de  $500\text{cm}^{-1}$  et plus précisément un pic autour de  $470 - 480\text{cm}^{-1}$  [199]. Les deux spectres S30-L et S30-G affichent des pics respectivement à  $481\text{cm}^{-1}$  et  $467\text{cm}^{-1}$ , avec un pic légèrement plus important pour le S30-L, qui correspondrait à la vibration de  $\text{S}_8$  (Figure III.22). Mais ce pic présent dans les deux spectres ne suffit pas à discriminer la présence du soufre dans l'échantillon S30-L et son absence dans S30-G, ce qui ne permet pas de confirmer la contamination au soufre pour l'échantillon S30-L uniquement et expliquer sa coloration jaune.

Les microstructures des deux échantillons (S30-G et S30-L) ont été étudiées par MEB. Les deux échantillons présentent des microstructures hétérogènes (Figure III.23). Les deux faces de l'échantillon S30-G (face bas sur support graphite et face haute) présentent la même microstructure avec des tailles de grains identiques. Cet échantillon présente une croissance exagérée des grains avec une microstructure à grains fins de  $10,6 \pm 2,3\mu\text{m}$  et de très gros grains de  $371 \pm 98\mu\text{m}$ ,

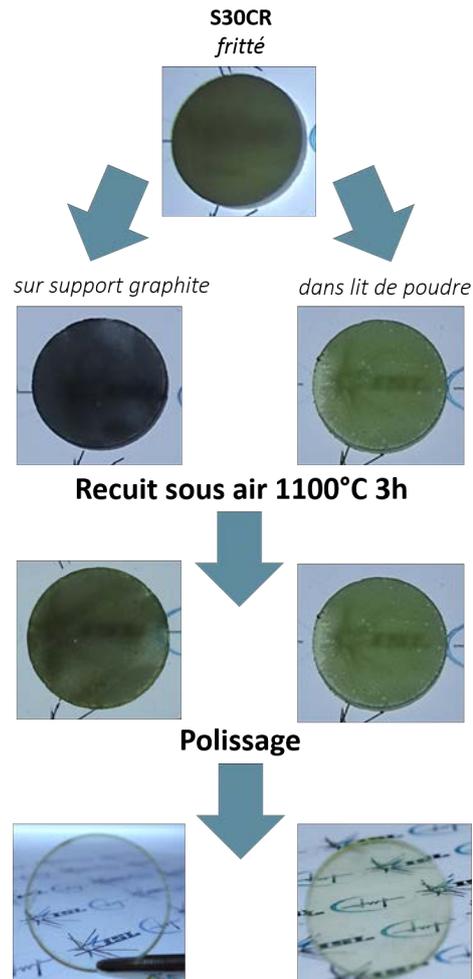


FIGURE III.20 – Recuit sous air à 1100 °C pendant 3h des échantillons dans les deux configurations de HIP.

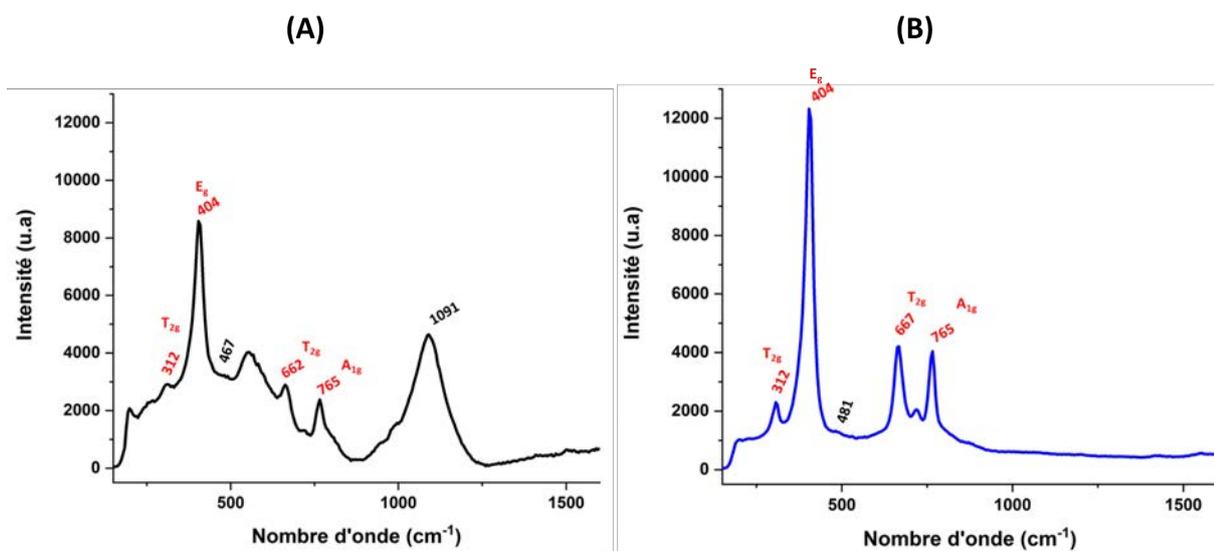


FIGURE III.21 – Analyses Raman à une longueur d’onde de 532nm des céramiques S30-G (A) et S30-L (B), les positions en rouge correspondent au spinelle.

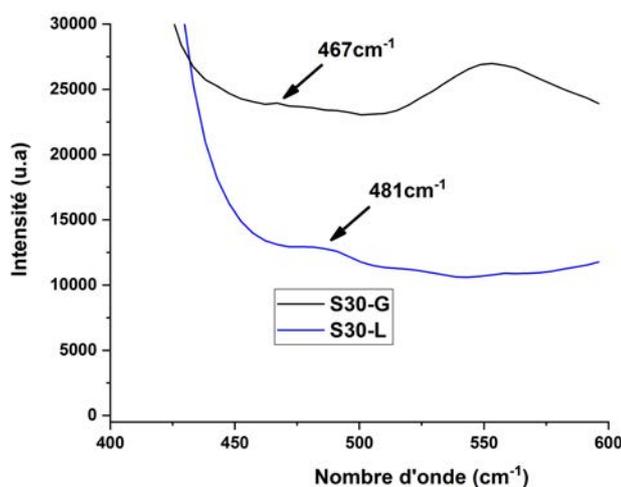


FIGURE III.22 – Analyses Raman à une longueur d’onde de 532nm des céramiques S30-G (A) et S30-L (B), avec zoom sur la zone d’intérêt de présence du soufre (autour de  $480\text{cm}^{-1}$ ).

avec un rapport de taille de 35 (gros sur petits grains). L’échantillon S30-L montre quant à lui une microstructure à grains fins de  $16,7 \pm 3,9\mu\text{m}$  et de gros grains de  $58,6 \pm 22,7\mu\text{m}$  avec un rapport de taille de 3,5. Ce rapport est dix fois plus petit que celui de la microstructure de S30-G, alors que les petits grains ont le même ordre de grandeur. Les gros grains sont quant à eux très différents en termes de taille de grains ( $58\mu\text{m}$  pour le lit de poudre contre  $371\mu\text{m}$  sans lit de poudre).

La croissance anormale des grains pour S30-G peut trouver son origine dans la présence de lacunes d’oxygène par les défauts de Schottky. En effet, ces défauts se forment en plus grande quantité sous atmosphère d’argon (donc sous très faible pression partielle d’oxygène) contrairement à l’échantillon en lit de poudre qui est en atmosphère plus riche en oxygène vu qu’il est entouré d’une poudre oxyde [200–202]. Ces lacunes générées sous faibles pressions partielles d’oxygène permettent une croissance anormale des grains [202], ce qui explique la microstructure de l’échantillon S30-G.

*Une étude du post-traitement HIP a été menée sur les échantillons S30, qui présentaient une coloration jaune après frittage. Cette étude a permis d’éliminer la coloration jaune de l’échantillon après HIP en disposant directement l’échantillon à post-traiter sur support graphite et en effectuant une étape de recuit sous air et une seconde étape de polissage. Cependant, l’hypothèse de la présence du soufre comme origine de cette coloration n’a pas pu être confirmée par les analyses Raman. Cette étude a permis également d’obtenir pour la céramique S30 deux microstructures bien différentes. Ces dernières peuvent conditionner les propriétés optiques et surtout mécaniques des céramiques.*

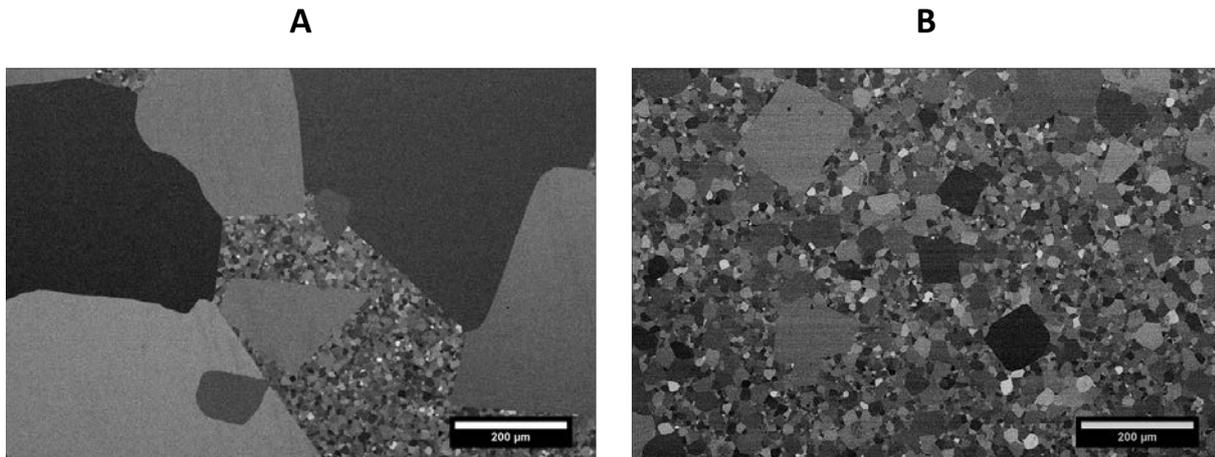


FIGURE III.23 – Comparaison des microstructures MEB des échantillons S30-G (A) et S30-L (B).

## D Analyse des propriétés optiques et mécaniques des céramiques issues des quatre poudres étudiées

Une simple observation visuelle sur table lumineuse permet d’apprécier la qualité optique d’une céramique transparente mais leur comparaison ne peut être effectuée que par des moyens quantitatifs tels que des mesures de transmission en ligne. Ces dernières sont rassemblées à la Figure III.24.

Comme le laissait supposer leur aspect visuel, les échantillons S25, S17 et S30-G présentent une parfaite transparence sur l’ensemble des longueurs d’onde mesurées (300-3000nm). En particulier dans le spectre visible, pour une longueur d’onde de 650nm par exemple, les échantillons S25, S17 et S30-G montrent des transmissions en ligne respectives de 86,7%, 85,7% et 86,5%, valeurs extrêmement proches de la valeur théorique qui est de 86,8%. Pour cette même longueur d’onde (650nm), les échantillons S30-L et S38 affichent des valeurs de transmission respectivement de 77,0% et 61,6%. Cependant, l’échantillon S30-L révèle un aspect particulier de la transmission avec un pic d’absorption. En effet, une chute brutale de la transmission intervient à 409nm avec une transmission de seulement 50,5%, alors qu’elle atteignait 56,2% à 375nm. Ce pic d’absorption peut être associé à la coloration jaune de l’échantillon. Goldstein *et al.* montrent un comportement similaire avec un échantillon transparent teinté de jaune après post-traitement HIP dû à la présence de sulfates, comme le montre la Figure III.25 [73]. La courbe (2) montre plusieurs chutes brutales de la transmission, et en particulier à 400nm où elle atteint un minimum local pour augmenter à nouveau par la suite. Cette baisse est attribuée à la présence de molécules  $S_8$  résultant de la réduction des sulfates présents dans la poudre.

Les observations de Goldstein *et al.* peuvent être mises en parallèle des résultats de transmission obtenus dans cette étude, avec un pic d’absorption à une longueur d’onde similaire. Toutefois, Goldstein a pu éliminé cette coloration par le biais d’un recuit sous air, qui ne fonctionne pas

dans le cas de la céramique S30. De plus, Goldstein explique que la coloration jaune peut provenir d'autres sources, comme par exemple l'ion fer qui se situe dans la même région d'absorption. Cependant, la poudre S30 ne contient qu'une très faible teneur en fer (4,4ppm d'après les analyses ICP). La présence de molécules  $S_8$  n'est donc pas clairement mise en évidence par ces analyses de transmission, mais elle reste probable.

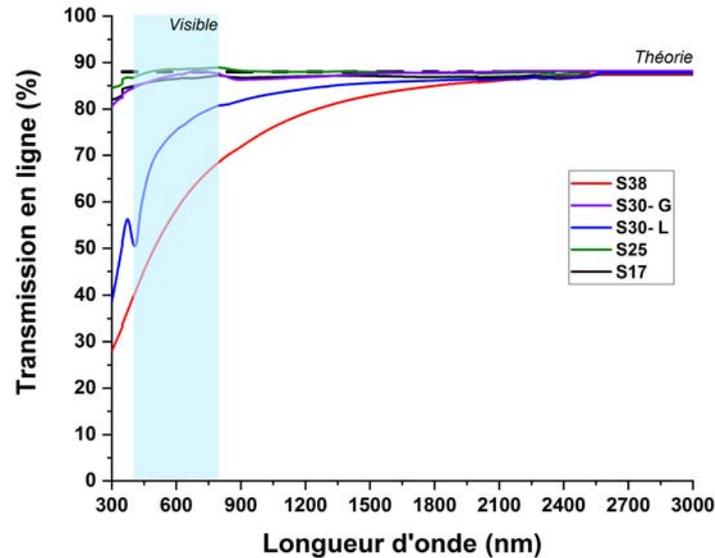


FIGURE III.24 – Mesures de transmission en ligne des échantillons de spinelle S30-L, S30-G, S25, S17 et S38 après post-traitement HIP à 1600 °C 10h sous 190MPa.

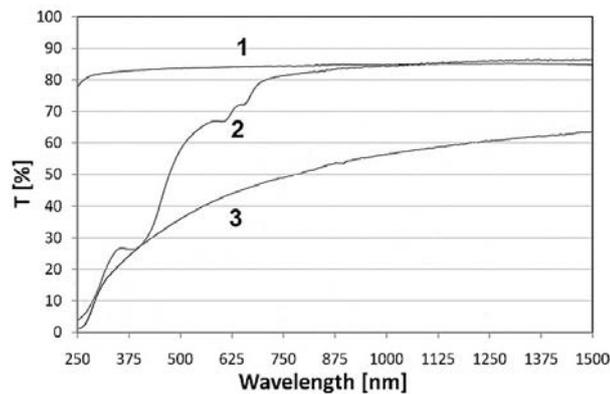


FIGURE III.25 – Spectres de transmission en ligne de spinelles transparents ( $e=2\text{mm}$ , polis). (1) Échantillon transparent sans coloration (Frittage + HIP). (2) Échantillon transparent teinté de jaune (Frittage + HIP), issu d'une poudre contenant des sulfates. (3) Échantillon translucide sans coloration (Frittage 1380 °C 3h et sans HIP). Goldstein *et al.* [73].

En ce qui concerne l'échantillon S38, l'aspect visuel particulier cet échantillon avec un voilage au centre et un aspect plus transparent en périphérie est confirmé par les mesures de transmission

en ligne, puisque la transmission mesurée au centre est effectivement bien plus faible dans le visible que pour les autres céramiques étudiées.

L'intérêt principal des céramiques transparentes de type spinelle réside dans leurs propriétés optiques mais également dans leurs propriétés mécaniques, pour la protection balistique. C'est pourquoi ces dernières ont été évaluées par dureté Knoop sur les échantillons après post-traitement HIP (Figure III.26).

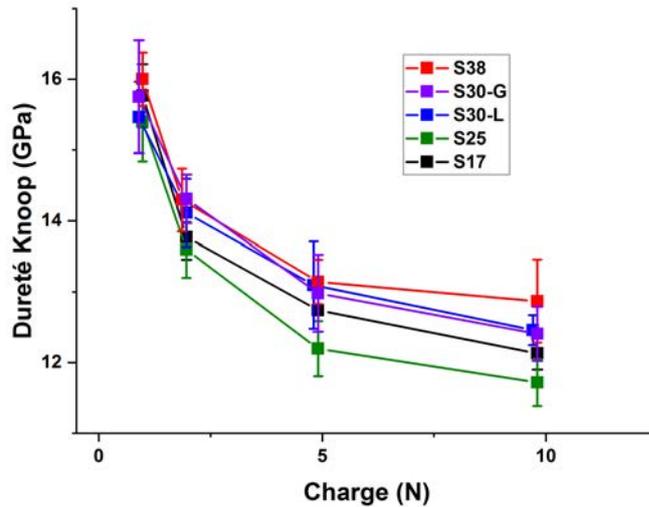


FIGURE III.26 – Mesures de dureté Knoop des échantillons de spinelle S30-L, S30-G, S25, S17 et S38 après post-traitement HIP à 1600 °C 10h sous 190MPa.

Les duretés des céramiques suivent la loi empirique de Meyer, en diminuant lorsque la charge appliquée augmente [184]. La comparaison des duretés s'effectue essentiellement lorsqu'elles atteignent leur palier, à une charge de 1Kg (9,81N). Les cinq céramiques suivent la même tendance avec des valeurs très proches. Pour une charge de 1Kg, les duretés Knoop des céramiques se séparent en trois groupes. La céramique S25 présente la dureté la plus faible avec  $11,7 \pm 0,3$  GPa. Les céramiques S30-L, S30-G et S17 présentent des duretés intermédiaires proches respectivement de  $12,5 \pm 0,2$  GPa,  $12,4 \pm 0,4$  GPa et  $12,1 \pm 0,2$  GPa. La céramique S38 montre quant à elle à nouveau la dureté HK1 la plus élevée avec  $12,9 \pm 0,6$  GPa.

Même si ces différences sont faibles, la valeur de dureté la plus élevée observée pour la céramique S38 (HK1= $12,9 \pm 0,6$  GPa) est en accord avec les observations des microstructures au MEB. Cette céramique présente, à l'exception de sa couronne, la microstructure la plus fine et la plus homogène, avec une taille de grain moyenne de  $28,7 \pm 6,5 \mu\text{m}$ . Les autres céramiques présentent toutes une proportion importante de gros grains dans tout leur volume (50 à  $60 \mu\text{m}$  environ et même  $371 \mu\text{m}$  pour S30-G), ce qui semble diminuer très légèrement leur dureté. En ce qui concerne la porosité, toutes les céramiques présentant la même densité (>99%), son effet n'a pas été observé ici.

*Les céramiques de spinelle ont été caractérisées d'un point de vue optique et mécanique. Les céramiques S25, S17 et S30-G présentent les valeurs de transmission en ligne les plus élevées dans le domaine du visible : elles sont totalement transparentes. Cependant, la céramique S38 présente des propriétés mécaniques légèrement plus intéressantes que les autres, grâce à une microstructure à grains plus fins. De plus, une microstructure encore plus fine pourrait être obtenue à l'aide d'une optimisation du cycle de frittage, ce qui devrait mener à une dureté plus élevée et permettrait d'améliorer éventuellement les propriétés optiques aussi.*

## E Optimisation du cycle de frittage de la poudre S38

Dans le début de cette étude, les paramètres de frittage et de post-traitement HIP ont été les mêmes pour toutes les poudres. Il a été montré que ceux-ci n'étaient pas adaptés à la poudre S38, car cette dernière est nettement plus réactive que les autres poudres, du fait de sa grande surface spécifique. Ceci s'est traduit par un grossissement des grains plus important que les autres poudres lors de l'étape de frittage. C'est pourquoi, une étude d'optimisation du cycle de frittage a été menée sur cette poudre. Afin d'identifier les conditions de frittage optimales, une carte de frittage a été élaborée [135].

La poudre a été mise en forme par pressage uniaxial (50MPa) et CIP (300MPa), avant d'être frittée sous vide à différentes températures (1300 °C, 1350 °C et 1400 °C) et avec différents temps de palier (2h et 24h). La nomenclature des céramiques frittées est décrite dans le Tableau III.10.

Les microstructures des échantillons densifiés selon ces conditions sont présentées à la Figure III.27.

L'échantillon S38-1300-2h, dense à 90%, présente une microstructure fine et homogène de  $0,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$  (Figure III.27 A). La porosité est présente de façon considérable avec une taille de pore moyenne de  $0,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$ .

Les échantillons S38-1300-24h et S38-1350-2h, denses à 97 et 98%, montrent des microstructures fines et homogènes similaires, avec des tailles de grains moyennes respectives de  $0,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$  et  $0,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$  (Figure III.27 B et C). La porosité est également présente en position intergranulaire avec des tailles identiques de  $0,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$ .

Température de frittage	Durée palier	Nomenclature
1300 °C	2h	S38-1300-2h
	24h	S38-1300-24h
1350 °C	2h	S38-1350-2h
	24h	S38-1350-24h
1400 °C	2h	S38-1400-2h
	24h	S38-1400-24h

TABLEAU III.10 – Nomenclature des échantillons en fonction du cycle de frittage de la poudre S38.

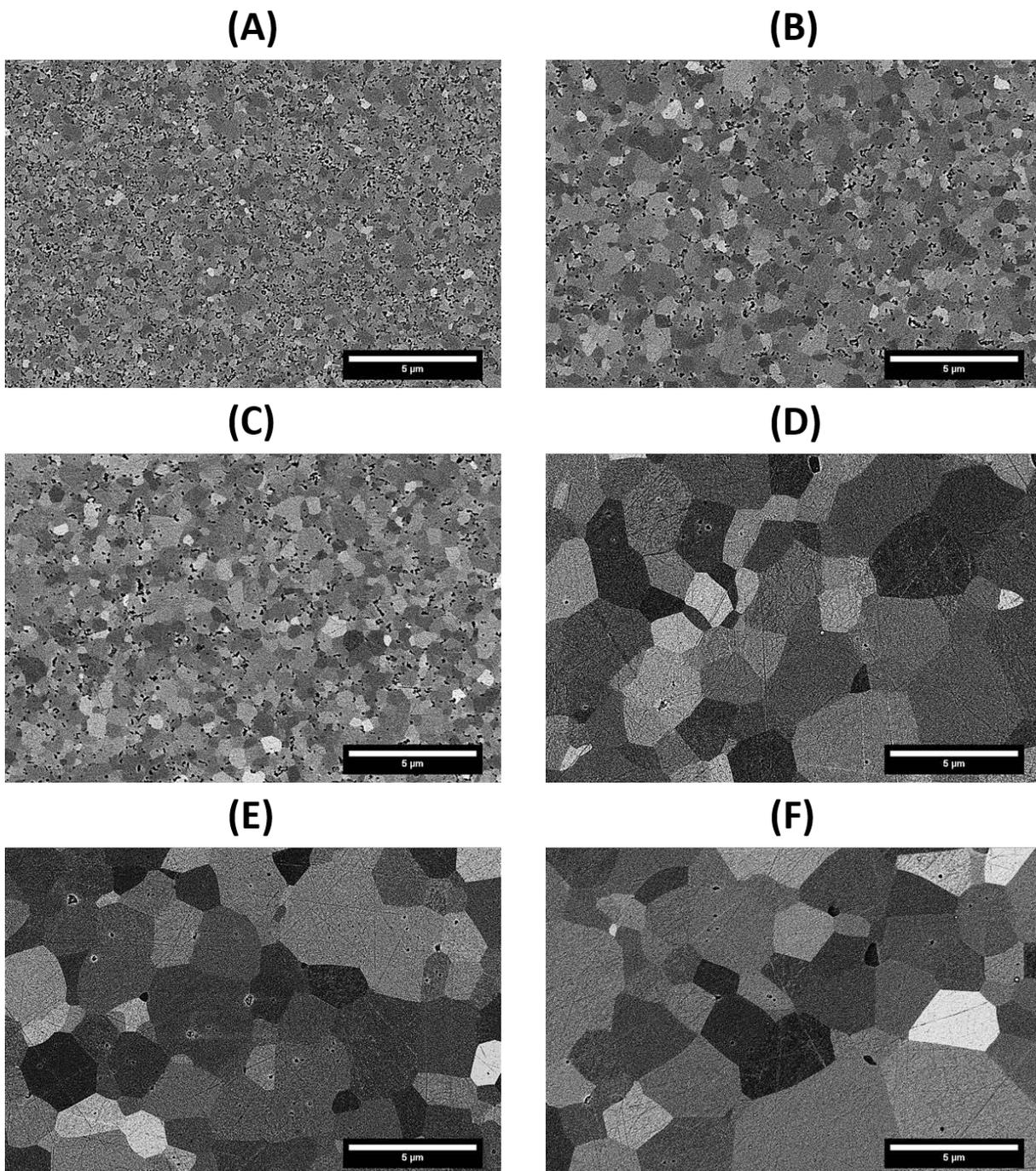


FIGURE III.27 – Observations au MEB des céramiques frittées après les différents cycles thermiques : 1300 °C 2h (A), 1300 °C 24h (B), 1350 °C 2h (C), 1350 °C 24h (D), 1400 °C 2h (E) et 1400 °C 24h (F).

Les échantillons S38-1350-24h et S38-1400-2h, dense à 99%, montrent également des microstructures homogènes similaires, mais les grains sont plus gros avec des tailles moyennes de grains respectivement de  $1,9 \pm 0,8 \mu\text{m}$  et  $1,7 \pm 0,5 \mu\text{m}$  (Figure III.27 D et D). La présence de porosité est beaucoup plus faible et se situe essentiellement en position intragranulaire avec des tailles respectivement de  $0,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$  et  $0,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$ .

Le dernier échantillon fritté S38-1400-24h présente une densité supérieure à 99% et une microstructure avec de gros grains de  $2,9 \pm 1,0 \mu\text{m}$ , avec très peu de porosité, de l'ordre de  $0,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$  (Figure III.27 F).

On observe donc des équivalences temps/températures entre les différents cycles thermiques. En effet, les microstructures des échantillons à la suite du cycle  $1300^\circ\text{C}$  24h semblent correspondre aux microstructures des échantillons à la suite du cycle  $1350^\circ\text{C}$  2h. Il en est de même pour les échantillons à la suite des cycles de frittage  $1350^\circ\text{C}$  24h et  $1400^\circ\text{C}$  2h.

Les céramiques présentent des microstructures homogènes pour chacun des cycles, mais des grains avec des tailles plus importantes sont visibles lors de températures de frittage plus élevées ou des temps de palier longs. La température de frittage idéale de la poudre S38 est d'environ  $1350^\circ\text{C}$  d'après les analyses dilatométriques effectuées sur la poudre (Figure III.28). Avec une température de frittage plus faible ( $1300^\circ\text{C}$ ), l'échantillon S38-1300-2h montre une microstructure très poreuse, ce qui est confirmé par les mesures de densité (90%) et la présence de porosité ouverte (3%). Cependant, un temps de palier plus long (24h) permet de diminuer cette porosité (97% de densité), avec une légère croissance granulaire. Le même comportement est observé lorsque la température de frittage est augmentée de  $50^\circ\text{C}$ , pour un palier de 2h. De plus, les pores se situent après frittage à  $1300^\circ\text{C}$  pendant 24h et  $1350^\circ\text{C}$  pendant 2h en position intergranulaire, ce qui facilitera leur élimination lors d'un post-traitement HIP.

Ces observations de croissance granulaire sont également notées pour les céramiques S38-1350-24h et S38-1400-2h pour lesquelles le temps de palier et la température sont respectivement augmentés. Les grains grossissent de façon normale avec élimination quasiment complète de la porosité avec des densités de 99%. Cependant, la porosité résiduelle se situe en position intragranulaire, ce qui la rendra très difficile à éliminer par la suite. L'échantillon S38-1400-24h présente uniquement un grossissement des grains à la suite de l'augmentation du temps de palier de frittage. Une très faible augmentation de la densité est observée, avec tout de même de la porosité résiduelle qui est présente sur la photographie MEB (Figure III.27 F).

La taille de grains des céramiques frittées a été tracée en fonction de la densité afin de matérialiser la trajectoire de frittage de la poudre S38 et former ainsi une carte de frittage (Figure III.29). Les différents points s'alignent sur une courbe de forme exponentielle qui présente deux régimes distincts. La délimitation de ces deux régimes est définie par une densité autour de 96-97%. En dessous de cette densité, la densification l'emporte sur la croissance granulaire. Au-dessus de cette valeur limite, la croissance des grains l'emporte sur la densification [31, 135].

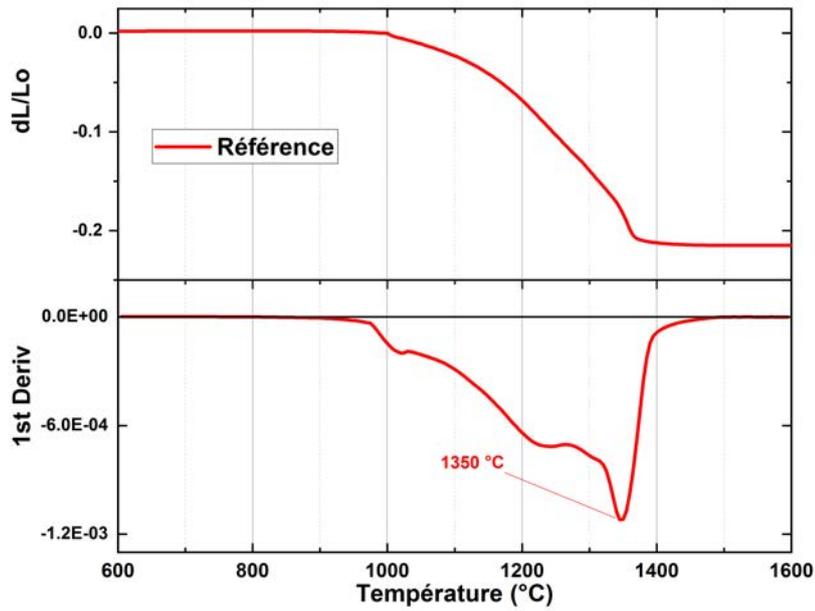


FIGURE III.28 – Analyse dilatométrique de la poudre S38, avec la dérivée première indiquant la température pour laquelle la vitesse de densification est la plus élevée.

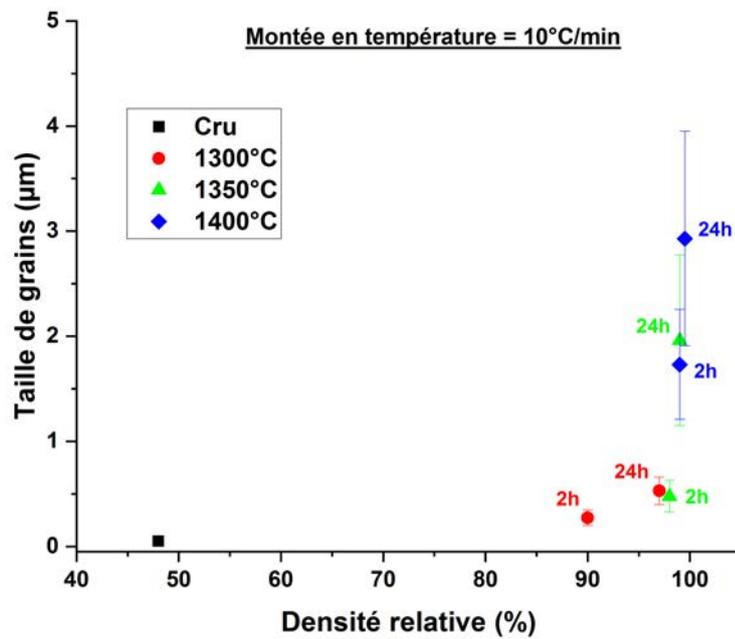


FIGURE III.29 – Carte de frittage de la poudre S38.

La carte de frittage a permis d'identifier le point d'inflexion qui permet de définir les conditions de frittage afin d'obtenir une densité élevée sans croissance des grains trop marquée. D'après la carte de frittage, les cycles qui semblent être les plus adaptés à la poudre S38 sont donc bien les cycles à 1300 °C pendant 24h et 1350 °C pendant 2h.

L'étape de post-traitement HIP qui a suivi s'est faite dans les mêmes conditions que le début de l'étude. Une température et un temps de cycle élevés ont été choisis afin de vérifier si une transparence peut être atteinte avec la poudre S38. Même s'il pourrait être intéressant de ne retenir que deux céramiques (S38-1300-24h et S38-1350-2h), il semble cependant plus pertinent d'étudier toutes les céramiques afin d'observer une évolution globale de ces dernières à la suite du post-traitement HIP. C'est pourquoi, les différentes céramiques précédemment frittées ont été post-traitées par HIP à 1600 °C pendant 10h sous 190MPa.

Les densités des échantillons après post-traitement HIP sont présentées dans le Tableau III.11.

Cycle	Frittage		Post-traitement HIP	
	Densité	Porosité ouverte	Densité	Porosité ouverte
S38-1300-2h	90%	3%	92%	2%
S38-1300-24h	97%	0%	>99%	0%
S38-1350-2h	98%	0%	>99%	0%
S38-1350-24h	99%	0%	>99%	0%
S38-1400-2h	99%	0%	>99%	0%
S38-1400-24h	>99%	0%	>99%	0%

TABLEAU III.11 – Tableau récapitulatif des densités et porosités des céramiques après frittage et post-traitement HIP.

L'échantillon S38-1300-2h présente après post-traitement une densité de 92%, avec une porosité ouverte toujours présente à hauteur de 2%. Le post-traitement HIP n'a pas eu d'impact bénéfique sur la céramique S38-1300-2h, comme cela pouvait être attendu, avec sa très faible densité après frittage (92%) et la porosité ouverte présente [22, 137]. Les cinq autres échantillons S38-1300-24h, S38-1350-2h, S38-1350-24h, S38-1400-2h et S38-1400-24h présentent tous des densités supérieures à 99%.

Une première appréciation visuelle des céramiques est présentée par la Figure III.30.

L'échantillon S38-1300-2h est resté opaque. Les échantillons S38-1300-24h et S38-1350-2h sont quant à eux transparents avec une légère collerette opaque pour l'échantillon S38-1350-2h, mais on y distingue clairement le logo d'arrière-plan à travers lui. Les échantillons S38-1350-24h, S38-1400-2h et S38-1400-24h sont également transparents mais toutefois obstrués par un léger voile.

Les transmissions en ligne des échantillons après post-traitement HIP ont été mesurées afin de rapporter une information quantitative sur la transparence des échantillons pour pouvoir les comparer de façon objective (Figure III.31).



FIGURE III.30 – Appréciation visuelle de la qualité optique des céramiques après post-traitement HIP 1600 °C 10h, en fonction des différents cycles de frittage.

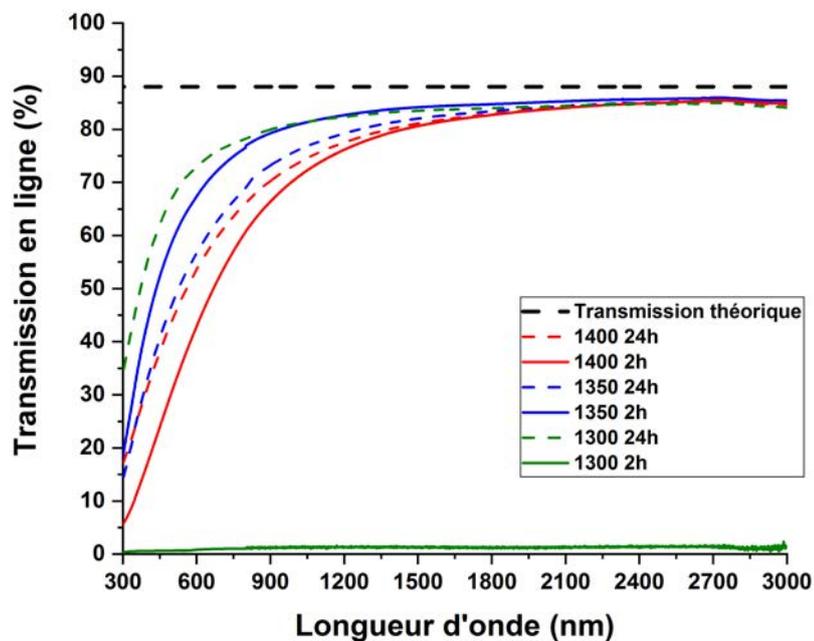


FIGURE III.31 – Mesures de transmission en ligne des échantillons après post-traitement HIP 1600 °C 10h, en fonction des différents cycles de frittage.

Le comportement général des échantillons est une transmission croissante de 300 à 3000nm avec un palier atteint vers 2000nm, proche de la valeur de transmission théorique. Seul l'échantillon opaque S38-1300-2h montre une transmission en ligne proche de zéro, avec une transmission de 1%, sur tout le spectre de mesure. Les céramiques S38-1300-24h et S38-1350-2h présentent un comportement similaire avec des transmissions relativement proches, respectivement de 75% et 70% à une longueur d'onde de 650nm. Les céramiques S38-1350-24h, S38-1400-2h et S38-1400-24h se comportent également de façon similaire entre elles, avec des transmissions respectives de 61%, 48% et 57% à une longueur d'onde de 650nm. Ces mesures confirment donc les observations visuelles et l'étude des échantillons frittés (avant HIP) : les céramiques frittées à 1300 °C pendant 24h et 1350 °C pendant 2h sont celles pour lesquelles le traitement post-HIP a été le plus bénéfique et ce sont donc les deux échantillons les plus transparents.

La Figure III.32 présente les microstructures des céramiques après post-traitement HIP. L'échantillon S38-1300-2h montre une microstructure homogène avec une taille de grain moyenne de  $3,8 \pm 1,1 \mu\text{m}$ , avec une forte porosité et des pores de taille moyenne de  $1,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$ . La majorité des pores est de forme allongée ou polygonale. L'échantillon S38-1300-24h présente après post-traitement HIP une microstructure homogène avec une taille de grain moyenne de  $6,7 \pm 3,0 \mu\text{m}$ , avec très peu de pores visibles. La seule porosité qui est observée dans cet échantillon se situe en position intragranulaire et est de forme sphérique. Les autres céramiques post-traitées par HIP montrent des microstructures homogènes avec très peu de porosité. La porosité dans ces échantillons se situe essentiellement en position intergranulaire, avec quelques pores en position intragranulaire. Les échantillons S38-1350-2h, S38-1350-24h, S38-1400-2h et S38-1400-24h présentent respectivement des tailles de grains moyennes de  $4,3 \pm 2,1 \mu\text{m}$ ,  $7,8 \pm 2,6 \mu\text{m}$ ,  $5,9 \pm 2,1 \mu\text{m}$  et  $7,3 \pm 2,6 \mu\text{m}$ . L'ensemble des tailles de grains des échantillons après frittage et après post-traitement HIP est présenté dans le Tableau III.12.

Cycle	Frittage		Post-traitement HIP	
	Densité	Taille grain	Densité	Taille grain
S38-1300-2h	90%	$0,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$	92%	$3,8 \pm 1,1 \mu\text{m}$
S38-1300-24h	97%	$0,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$	>99%	$6,7 \pm 3,0 \mu\text{m}$
S38-1350-2h	98%	$0,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$	>99%	$4,3 \pm 2,1 \mu\text{m}$
S38-1350-24h	99%	$1,9 \pm 0,8 \mu\text{m}$	>99%	$7,8 \pm 2,6 \mu\text{m}$
S38-1400-2h	99%	$1,7 \pm 0,5 \mu\text{m}$	>99%	$5,9 \pm 2,1 \mu\text{m}$
S38-1400-24h	>99%	$2,9 \pm 1,0 \mu\text{m}$	>99%	$7,3 \pm 2,6 \mu\text{m}$

TABLEAU III.12 – Tableau récapitulatif des données des microstructures des céramiques après frittage et post-traitement HIP.

La porosité élevée au sein de l'échantillon S38-1300-2h explique l'absence de transmission de l'échantillon. Les pores, dont l'indice de réfraction est très différent du spinelle, détériorent le signal. Cependant, le post-traitement HIP a été bénéfique pour l'ensemble des autres céramiques frittées, avec une augmentation de la densité, même faible, en évitant une croissance trop importante des grains. L'échantillon fritté S38-1300-24h, malgré une densité après frittage plus faible que les autres céramiques frittées (S38-1350-2h, S38-1350-24h, S38-1400-2h et S38-1400-24h)

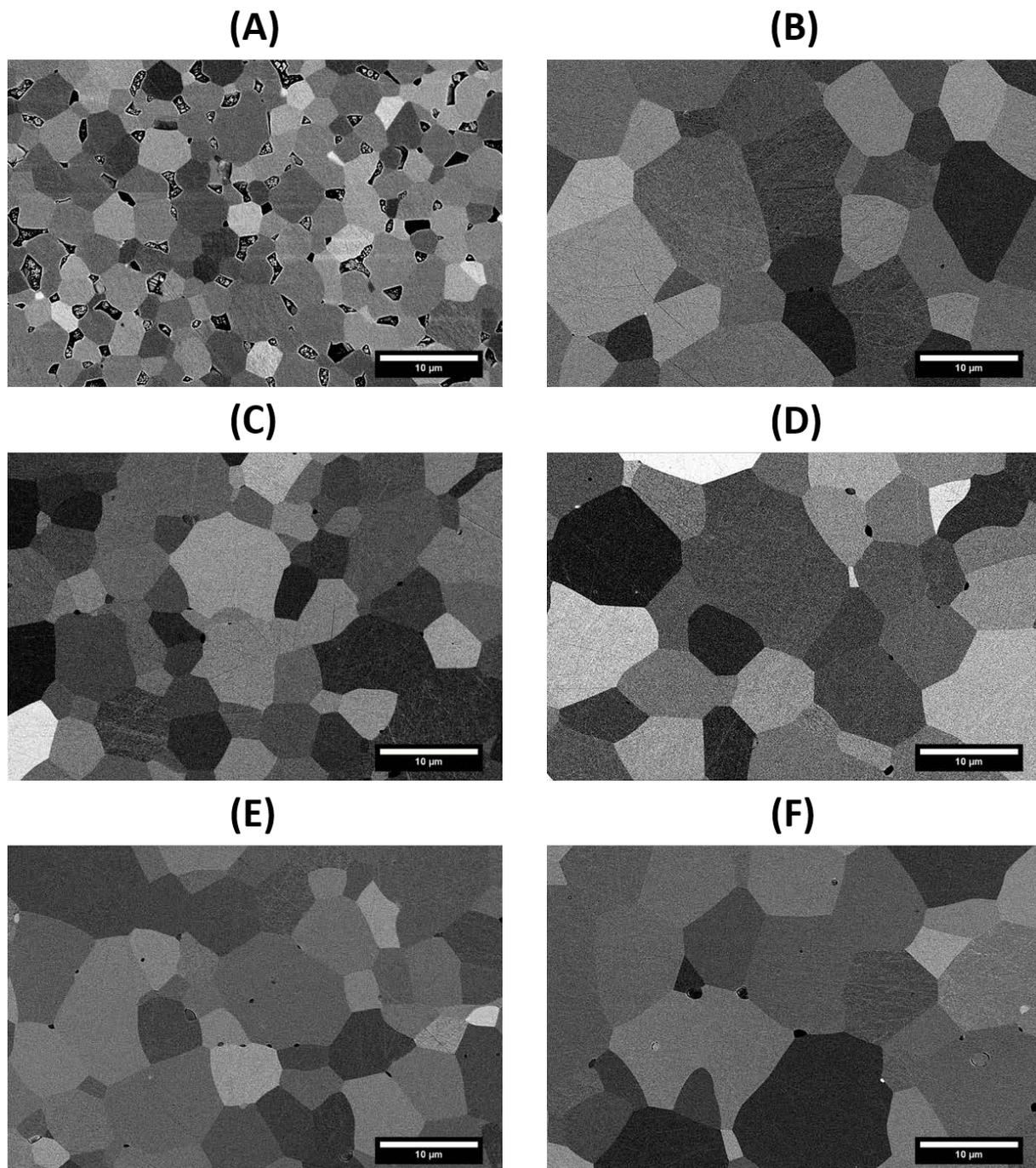


FIGURE III.32 – Observations au MEB des céramiques frittées après post-traitement HIP à la suite des différents cycles thermiques de frittage : 1300 °C 2h (A), 1300 °C 24h (B), 1350 °C 2h (C), 1350 °C 24h (D), 1400 °C 2h (E) et 1400 °C 24h (F).

présente la même densité finale avec très peu de porosité résiduelle après le post-traitement HIP. Même si les faibles porosités des cinq échantillons présentant des densités supérieures à 99% ne sont pas quantifiables par MEB et/ou pesée hydrostatique, les légères différences de porosité entre ces échantillons que l'on devine sur les clichés MEB expliquent sans doute la présence d'un léger voile qui détériore la qualité optique de certains d'entre eux (S38-1350-24h, S38-1400-2h et S38-1400-24h) et explique les différences de transmission.

*Une étude d'optimisation du cycle de frittage a été effectuée pour la poudre de spinelle S38, qui est, pour rappel, très réactive. Cette étude a permis d'élaborer une carte de frittage de la poudre et ainsi identifier le point d'inflexion permettant de trouver les conditions de frittage optimales. Ce point d'inflexion se situe pour des cycles de frittage de 1300 °C 24h et 1350 °C 2h. Les échantillons post-traités avec ces deux cycles de frittage présentent des transmissions en ligne respectivement de 75% et 70%, ce qui représente des gains de 15% et 10% par rapport aux résultats présents dans la partie précédente de ce Chapitre. La porosité présente après le frittage et le post-traitement HIP est très difficile à éliminer. Un cycle à plus basse température permet d'avoir des pores plus petits (et en plus grande quantité) qui seront plus facilement éliminables par un post-traitement HIP (c'est le cas des échantillons S38-1300-24h et S38-1350-2h). Mais la porosité ouverte doit cependant être évitée, car elle ne peut pas être éliminée (c'est le cas de l'échantillon 1300 °C 2h). La transparence optimale pour la poudre S38 n'a pas pu être atteinte en changeant uniquement le cycle de frittage avec ce cycle de post-traitement HIP. Les conditions de HIP de cette étude sont extrêmes et ne sont pas forcément adaptées. Un travail complémentaire sur le post-traitement HIP peut être mené avec les cycles de frittage trouvés dans cette étude, afin de trouver les conditions de post-traitement HIP qui sont cruciales pour la transparence de la céramique. De plus, des conditions de HIP plus douces permettraient d'obtenir une microstructure plus fine donnant lieu à des propriétés mécaniques intéressantes.*

## Conclusion du Chapitre III

Ce Chapitre a porté sur la comparaison de poudres de spinelle commerciales ou en développement provenant de deux voies de synthèse différentes appelées S30CR et S25CR. La première voie qui est le procédé classique de synthèse conduit à des poudres contenant une quantité importante de soufre délétère à l'obtention de la transparence des pièces densifiées. La poudre synthétisée par cette voie est la poudre commerciale S30. Des paramètres de synthèse ont été modifiés dans la seconde voie pour réduire la pollution en soufre. Les poudres concernées par cette nouvelle voie sont la poudre commerciale S25 et deux poudres dites pilotes : la S17 et la S38.

La première partie de cette étude s'est focalisée sur la comparaison des propriétés physico-chimiques et du comportement à la compaction de ces poudres. Comme attendu, la poudre S30 contient une quantité importante de soufre (455ppm) et les poudres S25 et S17 issues de la voie S25CR en contiennent très peu. Par contre, la poudre S38 issue de la même voie, mais calcinée à plus basse température (1150 °C au lieu de 1225 et 1250 °C), contient encore une quantité de soufre non négligeable (quelques centaines de ppm). Néanmoins, la présence du soufre en cette quantité n'a pas empêché l'obtention de la transparence *in fine*. Seule la poudre S17 semble stoechiométrique. Les poudres S30 et S25 contiennent un léger excès d'alumine et la poudre S38 contient du MgO libre. Ces faibles écarts à la stoechiométrie ne semblent pas avoir été un frein pour l'obtention de la transparence.

La poudre S17 est la meilleure poudre du point de vue rhéologie, grâce à des densités en vrac (CBD), après tassement (TD) et après compression les plus élevées, et une perméabilité et une  $CE_{tap}$  les plus grandes comparées aux poudres S30, S25 et S38.

Du point de vue réactivité, la poudre S38 est la plus fine avec une surface spécifique de  $38m^2/g$  et paraît la plus adaptée pour l'obtention d'une céramique dense à grains fins permettant une meilleure résistance balistique ce qui est l'objectif final de ces travaux de thèse.

La deuxième partie traite de la caractérisation des céramiques obtenues à partir de ces quatre poudres. Les poudres de spinelle ont été mises en forme par pressage uniaxial suivi d'une compression isostatique à froid, avant d'être traitées thermiquement à 1500 °C sous vide pendant 24h, en suivant un cycle optimisé antérieurement pour la poudre S17. Cela a permis d'obtenir des céramiques denses avec différentes microstructures en fonction de la poudre de spinelle utilisée. Les microstructures sont homogènes avec une taille moyenne des grains de l'ordre de  $10\mu m$  excepté pour la poudre pilote S38 qui se distingue par une microstructure avec de plus gros grains ( $15\mu m$ ) à cause de sa réactivité plus élevée.

Afin d'éliminer la porosité résiduelle présente pour toutes les céramiques, un post-traitement HIP sous 190MPa à 1600 °C durant 24h leur a été appliqué. À l'issue de ce post-traitement, tous les échantillons sont denses à plus de 99% et apparaissent transparents sur table lumineuse. L'analyse des microstructures révèle une croissance importante des grains et l'apparition de deux populations de tailles des grains pour les échantillons S30, S25 et S17. Seule la poudre S38

présente une microstructure homogène (à l'exception d'une couronne) avec une seule population de taille de grains autour de  $29\mu\text{m}$  après ce post-traitement HIP. L'échantillon S30 est le seul à montrer une coloration jaune non désirée dont l'origine semble être le soufre. Afin de comprendre l'origine de cette coloration, une étude complémentaire a donc été menée dans une troisième partie. Deux configurations pour le positionnement de l'échantillon dans le four graphite de la HIP ont été testées : échantillon déposé sur le support graphite (S30-G) ou dans un lit de poudre dans un creuset (S30-L). La première configuration sur support graphite a permis d'éliminer la coloration jaune, à la suite d'un recuit et d'une étape de polissage. Toutefois, l'origine de la coloration qui semble provenir du soufre n'a pas pu être confirmée par des analyses Raman. Par contre, les deux configurations HIP ont conduit à deux microstructures différentes avec une croissance exagérée des grains dans le cas du support graphite.

Les céramiques de spinelle ont ensuite été caractérisées dans la quatrième partie d'un point de vue optique et mécanique. Les céramiques S25, S17 et S30-G ont présenté les valeurs de transmission en ligne les plus élevées dans le domaine du visible, avec des valeurs respectivement de 86,7%, 85,7% et 86,5% à 650nm. À cette même longueur d'onde la céramique S38 présente une transmission en ligne de 61,6%. Cependant, cette dernière présente les propriétés de dureté les plus intéressantes avec une dureté HK1 de  $12,9 \pm 0,6\text{GPa}$ , contre 11,7-12,5GPa pour les autres céramiques. Cette plus haute dureté peut s'expliquer par la microstructure plus homogène et la taille plus faible des grains.

Le dernier paragraphe présente une étude d'optimisation des conditions de frittage de la poudre plus réactive S38. La création d'une carte de frittage a permis d'identifier deux cycles adéquats, à savoir  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  24h et  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  2h, qui ont été suivis d'un post-traitement HIP à  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  10h sous 190MPa. Les meilleures transmissions ont été atteintes avec des valeurs respectives de 75% et 70% avec les cycles  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  24h et  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  2h. Il n'a donc pas été possible en modifiant le cycle de frittage de la poudre S38 d'atteindre les transparences obtenues pour les échantillons des poudres S17 et S25.

Le choix final s'est néanmoins porté sur la poudre S38, car cette dernière présente la meilleure réactivité au frittage et la possibilité d'obtenir ainsi une microstructure plus fine et une meilleure résistance balistique, ce qui est l'objectif final de ces travaux de thèse. Cependant, malgré des propriétés intéressantes de frittage, les propriétés rhéologiques de la poudre ne sont pas optimales. C'est pourquoi, un traitement de cette poudre a été imaginé afin de contrôler son agglomération et donc sa rhéologie dans le but d'obtenir de meilleures densités (CBD, TD, CD). Cela devrait conduire à un compact de plus haute densité qui sera bénéfique lors des étapes de frittage et de post-traitement HIP pour avoir une céramique dense et homogène, avec une microstructure fine. Cette étude fait l'objet du Chapitre suivant.



## Chapitre IV

# Étude comparative de la densification de la poudre S38 brute et traitée

Comme décrit dans le Chapitre I, une poudre présentant une surface spécifique élevée ( $>20m^2/g$ , pour une poudre nanométrique de spinelle) possède une très grande réactivité, ce qui permet de densifier le compact de poudre à plus basse température et de limiter la croissance des grains. Il paraît donc avantageux d'utiliser la poudre S38, afin d'augmenter les propriétés mécaniques des spinelles transparents obtenus. En effet, cette dernière possède une taille moyenne des particules d'environ 45nm et une surface spécifique de  $36m^2/g$ .

Cependant, plus une poudre est fine, plus elle a tendance à s'agglomérer ce qui diminue son aptitude à la compaction et rend plus difficile l'obtention d'un matériau dense après frittage [60]. Cela a effectivement été observé avec la poudre de spinelle S38. Comme l'ont montré les analyses rhéologiques présentées au Chapitre III, son comportement lors de la compaction pose problème, à cause d'un réarrangement granulaire moins favorable pour cette poudre que pour les autres poudres commerciales.

Krell *et al.* expliquent toutefois que les soucis d'agrégation des nanopoudres peuvent être résolus en améliorant le processus d'homogénéisation des particules. Cette homogénéisation permet en effet d'améliorer la coulabilité de la poudre, ce qui peut mener à des crus plus uniformes et donc à un frittage plus efficace [107, 203]. Il semble donc intéressant d'appliquer un tel processus d'homogénéisation à la poudre de spinelle S38.

Dans cette optique, la poudre S38 a été mise en suspension dans un liquide et ensuite séchée par différentes voies (atomisation et lyophilisation).

### A Choix du liquide pour la mise en suspension de la poudre S38

Afin de choisir le liquide le plus apte à la dispersion de la poudre, cette dernière a été mise en suspension dans l'eau distillée ou l'éthanol, puis séchée à l'étuve à 95 °C pendant une nuit. Les

compacts de poudre obtenus pour les deux liquides sont présentés à la Figure IV.1. Les compacts de poudre ont ensuite été broyés à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate afin d'obtenir une poudre manipulable. Une différence de comportement entre les compacts issus des suspensions dans l'eau et dans l'alcool a été observée : le compact de poudre issu de la suspension dans l'éthanol est plus friable et s'est désaggloméré plus facilement que le compact obtenu à partir de la poudre dispersée dans l'eau.

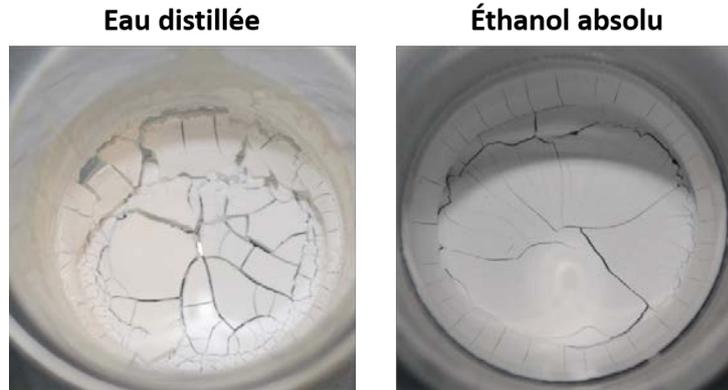


FIGURE IV.1 – Photographie des compacts de poudre de spinelle après séchage à l'étuve des suspensions poudre/eau et poudre/éthanol, 16h à 95 °C.

La différence de friabilité entre les deux compacts de poudre issus des suspensions avec l'eau et avec l'éthanol, peut être due à une différence de stabilité de ces deux suspensions. La stabilité des suspensions a donc été analysée par un test de sédimentation dans les deux liquides (eau et éthanol) au cours du temps (Figure IV.2). Des observations ont été effectuées au bout de 5 minutes, 30 minutes, 2 heures, 12 heures et 1 jour.

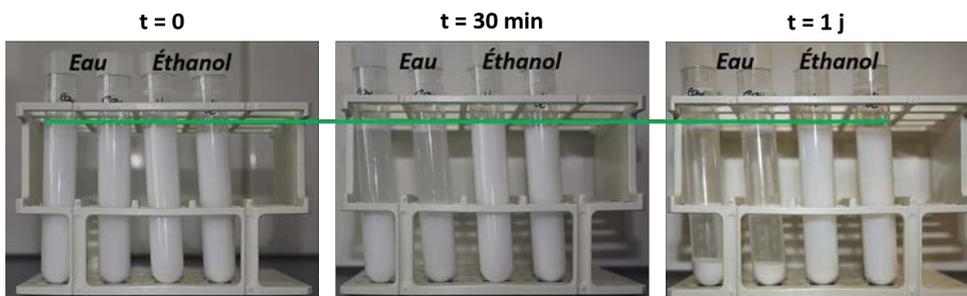


FIGURE IV.2 – Analyse de sédimentation de la poudre de spinelle S38 dans eau distillée et dans l'éthanol, au cours du temps.

Le test de sédimentation indique deux comportements différents en fonction du liquide de suspension utilisé. Ainsi, lorsque la poudre de spinelle S38 est mise en suspension dans l'eau, une sédimentation rapide s'observe dès la première minute et s'intensifie au cours du temps. Après 30 minutes de sédimentation, le surnageant, qui est limpide, occupe environ la moitié de la hauteur de suspension initiale. Après une journée de test de sédimentation, il occupe environ 80% de la hauteur initiale de la suspension. Par contre, la suspension dans l'éthanol reste homogène pendant la première heure de test. Le début de la sédimentation du mélange de poudre de spinelle

dans l'éthanol n'est observé qu'après une journée de mise en suspension, où le surnageant est tout juste visible.

Ces résultats démontrent une meilleure stabilité de la poudre dans l'éthanol. De plus, l'attraction due aux forces de Van der Waals est beaucoup plus importante avec l'eau distillée qu'avec l'éthanol. La poudre forme rapidement des agglomérats qui, plus lourds, précipitent au fond du tube à essai formant le sédiment. Ces observations peuvent également être corroborées par la mesure du potentiel zêta en fonction de la valeur de pH dans l'eau. En effet, la valeur de pH mesurée pour la suspension de la poudre de spinelle dans l'eau est de 8,5 ce qui correspond, d'après la Figure IV.3, à une valeur de potentiel zêta d'environ 10mV. Cette valeur est insuffisante ( $<40\text{mV}$ ) pour l'obtention d'une suspension stable, ce qui explique le phénomène de sédimentation rapide [114]. Cependant, dans le cas d'une suspension dans l'éthanol, le même raisonnement ne peut pas être utilisé, aucune valeur de potentiel zêta n'ayant pu être trouvée dans littérature. Seule l'observation des tests de sédimentation dans l'éthanol confirme la meilleure stabilité de la poudre dans l'éthanol par rapport à l'eau.

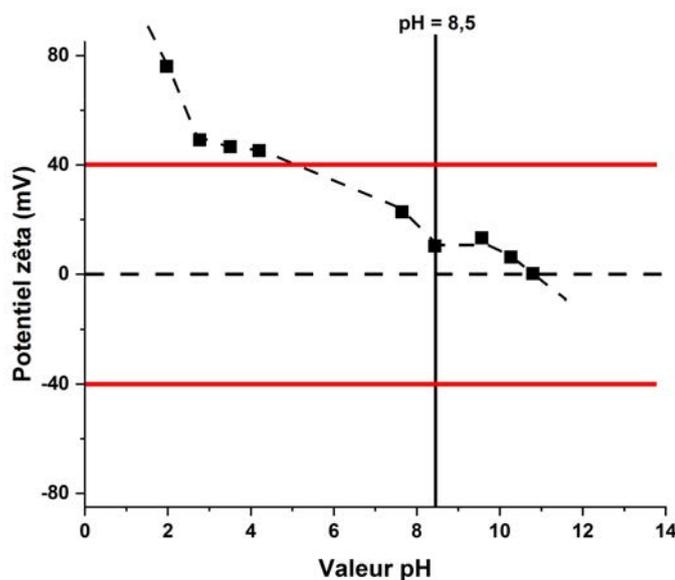


FIGURE IV.3 – Évolution du potentiel zêta du spinelle en suspension dans l'eau en fonction du pH (d'après [120]).

Les poudres issues des broyages des compacts obtenus après séchage à l'étuve ont ensuite été analysées par diffraction des rayons X afin de vérifier que la mise en suspension n'avait pas altéré leur cristallinité. Les diffractogrammes présentés à la Figure IV.4 mettent en évidence la présence de la phase spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , ainsi que de la phase  $\text{MgO}$  au sein des deux poudres analysées. Cependant, l'intensité de la phase  $\text{MgO}$  est moins importante dans le cas d'une mise en suspension dans l'eau que dans l'éthanol. La différence la plus notable est la présence d'une phase hydroxycarbonate d'aluminium et de magnésium dans le diffractogramme RX de la poudre issue du séchage à l'étuve de la suspension dans l'eau.

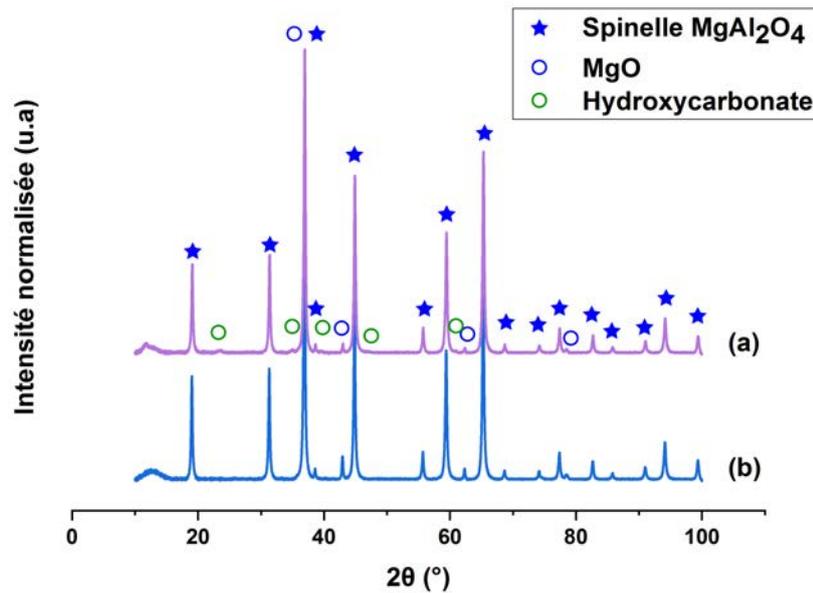


FIGURE IV.4 – Diffractogrammes RX des poudres de spinelle obtenues après séchage en étuve des suspensions dans l'eau (a) et dans l'éthanol(b).

Une explication très probable de la présence de la phase d'hydroxycarbonate d'aluminium et de magnésium (de formule du type  $Mg_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(CO_3)_{0,17}$ ) dans la poudre de spinelle séchée à l'étuve après une mise en suspension dans l'eau provient d'une réaction entre le  $CO_2$  présent dans l'air, l'eau de la suspension (formation d'ions carbonates) et le spinelle et/ou le MgO. L'existence de cette phase serait indubitablement délétère pour l'obtention d'une céramique transparente. C'est pourquoi, l'utilisation de l'eau en tant que milieu de dispersion n'est pas une solution envisageable pour un traitement de poudre.

La phase de MgO libre de la poudre S38 est moins présente après une mise en suspension dans l'eau par rapport à l'éthanol. Il est possible qu'un lavage de la poudre ait été opéré au travers de la mise en suspension, diminuant ainsi la teneur en MgO libre (dissolution du MgO cristallin puis re-précipitation de MgO amorphe ou réaction du MgO avec le spinelle). La formation de la phase hydroxycarbonate riche en magnésium peut aussi expliquer en partie cette diminution. Quoi qu'il en soit, cette phase MgO n'est pas un problème quant à la transparence de la céramique finale, bien au contraire, comme cela a été montré dans le Chapitre III. Sa présence dans la poudre après dispersion dans l'éthanol n'est donc pas néfaste.

*Le choix du milieu liquide pour la mise en suspension de la poudre spinelle S38 a été étudié à travers des tests de sédimentation et analyses DRX. La mise en suspension dans l'eau pose des problèmes de stabilité et de formation de phase secondaire, contrairement à l'éthanol. C'est pourquoi, dans la suite, la mise en suspension se fera uniquement dans l'éthanol. L'étude de traitement de poudre se focalisera sur la comparaison de deux traitements : un séchage par lyophilisation et un séchage par spray drying.*

## B Choix de la technique de séchage de la poudre S38

Deux méthodes de séchage ont été testées : un séchage par atomisation (« spray drying ») et un séchage par lyophilisation. Le comportement des poudres séchées obtenues a été comparé avec celui de la poudre non traitée (référence). Par souci de simplification, le traitement par atomisation est nommé traitement A et le traitement par lyophilisation est nommé traitement B. Pour les deux traitements de séchage, la poudre de spinelle S38 a été préalablement mise en suspension dans de l'éthanol absolu (25g de poudre dans 126mL d'éthanol) et mise sous agitation magnétique pendant 20 minutes.

L'atomisation a été effectuée à une température de 120 °C et prend environ 30min pour 135mL de suspension. La lyophilisation du même volume de suspension congelée à l'aide d'azote liquide prend environ 15h. La poudre obtenue après lyophilisation a été ensuite broyée à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate.

### B.1. Morphologie de la poudre traitée

La première observation qui peut être faite sur les deux poudres après séchage est la différence de morphologie des agglomérats de particules. La poudre qui a été traitée par atomisation présente une granulométrie fine et homogène. La poudre lyophilisée présente quant à elle de gros agglomérats de différentes tailles, allant jusqu'à quelques millimètres. La manipulation de la poudre après le traitement A reste plus difficile que pour le traitement B.



FIGURE IV.5 – Photographies des poudres traitées sur fond noir.

Afin de comparer l'effet des différents séchages sur le taux d'agglomération de la poudre de spinelle, les poudres ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats sont rassemblés Figure IV.6. En comparaison avec la taille moyenne des agglomérats de la poudre de référence ( $0,7 \pm 0,2\mu\text{m}$ ), la poudre atomisée (traitement A) présente une taille d'agglomérats moyenne deux fois plus élevée ( $1,2 \pm 0,3\mu\text{m}$ ) que la référence. La poudre lyophilisée (traitement B) présente des agglomérats de tailles très variables avec une taille moyenne de  $1,3 \pm 0,3\mu\text{m}$ , sachant qu'il s'agit de la poudre après broyage au mortier.

Concernant la morphologie des agglomérats, le traitement B donne des agglomérats plus compacts et allongés, contrairement au traitement A pour lequel les agglomérats sont plus sphériques

(exemple des cercles rouges Figure IV.6). Pour le traitement A, le MEB montre une poudre bien « dispersée » avec des agglomérats bien séparés. Pour le traitement B, tous les agglomérats sont collés les uns aux autres, dans de plus grands agglomérats (agglomérats de la Figure IV.5). Pour rappel, aucun liant n'a été utilisé à ce stade de l'étude, ce qui explique l'absence de gros agglomérats sphériques comme attendu lors de l'utilisation d'un spray dryer.

Ces résultats démontrent que la mise en suspension de la poudre nanométrique sans liant ni dispersant suivie d'une étape de séchage permet d'augmenter la taille des agglomérats.

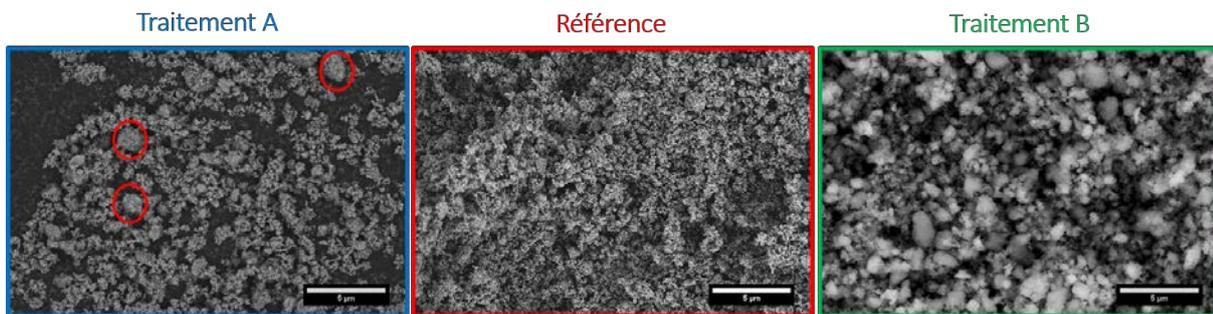


FIGURE IV.6 – Observations MEB des poudres traitées par séchage au spray dryer (gauche) et lyophilisateur (droite) ainsi que la poudre de référence (milieu).

La mesure d'angle de talus permet de caractériser le comportement rhéologique de la poudre et plus précisément, sa coulabilité [204,205]. Une comparaison a été réalisée entre les poudres issues des deux traitements (séchages au spray dryer et lyophilisateur) et la poudre de référence, sans traitement (Figure IV.7). La poudre S38 sans traitement présente un angle de talus de  $39 \pm 1^\circ$ . La poudre du traitement A a un angle de talus plus élevé de  $48 \pm 1^\circ$ , ce qui démontre une plus grande cohésion entre les particules que pour la poudre non traitée. Cette poudre est donc plus cohésive que la référence, ce qui est étonnant vu que cette poudre présente des agglomérats plus gros que la poudre de référence et que ces agglomérats sont plutôt sphériques. Au contraire, la poudre du traitement B présente un angle plus faible de  $30 \pm 2^\circ$ , ce qui démontre une poudre avec une meilleure coulabilité que les deux autres. Il est important de rappeler qu'une poudre avec une bonne coulabilité est plus facile à mettre en forme par le biais d'un remplissage plus aisé de la matrice. Toutefois, il est à noter que la porosité qui va se former entre les gros agglomérats de la poudre lyophilisée sera sûrement de taille nettement supérieure à celle qui sera observée entre des agglomérats plus petits.

*Les différents traitements de poudre ont montré un impact notable sur l'état d'agglomération de la poudre et son homogénéité, ce qui influence la coulabilité de la poudre. La méthode de séchage influe également sur la facilité de manipulation de la poudre, puisque la poudre avec les agglomérats les plus gros (traitement B) est beaucoup plus aisée à manipuler que les deux autres.*

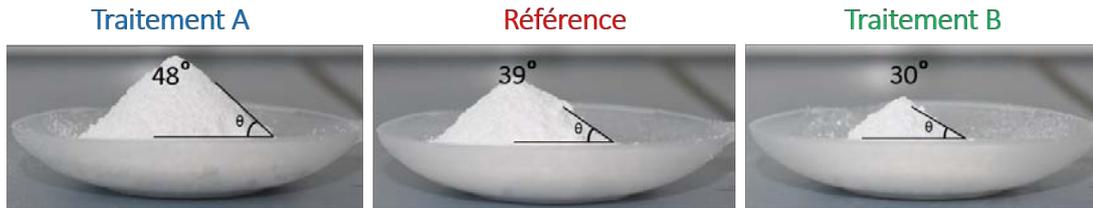


FIGURE IV.7 – Mesures d'angles de talus des poudres traitées par séchage au spray dryer et lyophilisateur ainsi que la poudre de référence.

### B.2. Mise en forme des poudres

Les poudres ont été mises en forme par pressage uniaxial suivi d'un pressage isostatique à froid (CIP) (les conditions expérimentales sont décrites au Chapitre II). Les différents crus ont ensuite été comparés au travers de leur densité et de leur homogénéité sur une table lumineuse (Figure IV.8).

Les trois échantillons crus présentent des densités très proches : 49% pour la poudre de référence, 48% pour la poudre atomisée et 47% pour la poudre lyophilisée. Par contre, leur observation sur la table lumineuse montre une bonne homogénéité pour la poudre de référence et la poudre atomisée contrairement au compact de la poudre lyophilisée pour lequel des zones plus sombres et plus claires apparaissent aléatoirement. Cette poudre lyophilisée présentant une meilleure coulabilité, elle devrait *a priori* mieux se compacter que les deux autres poudres. Il est donc étonnant d'obtenir un cru hétérogène. Il est possible que ces différences d'aspects soient dues à de très grands pores formés entre les très gros agglomérats de cette poudre.

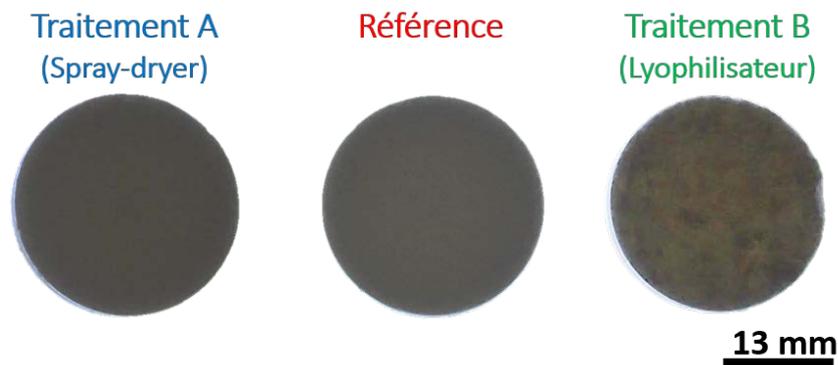


FIGURE IV.8 – Observation sur table lumineuse des crus de poudres de référence et issues des traitements.

### B.3. Frittage des échantillons

Afin de justifier le choix de la température, les crus des trois poudres étudiées ont été analysés par dilatométrie jusqu'à 1600 °C. Les courbes de retrait ainsi obtenues sont présentées à la Figure IV.9. Un comportement identique pour les trois types de poudres est observé jusqu'à

1170 °C. Au-delà de cette température, on constate un ralentissement du retrait de l'échantillon de la poudre lyophilisée par rapport aux deux autres poudres pour arriver au final à un taux de retrait linéaire identique (21%) mais pour une température nettement plus élevée (1520 °C au lieu de 1375-1380 °C). Les températures de frittage optimales des trois poudres (1350 °C pour la référence, 1355 °C pour le traitement A et 1405 °C pour le traitement B) ont ainsi pu être déterminées à partir des valeurs de vitesse de densification maximale (minimum de la dérivée première).

Pour les trois poudres, il existe un point d'inflexion qui correspond à une accélération de la vitesse de densification pour un taux de retrait de 17% pour la poudre non traitée et la poudre atomisée et un taux de retrait de 13% pour la poudre lyophilisée.

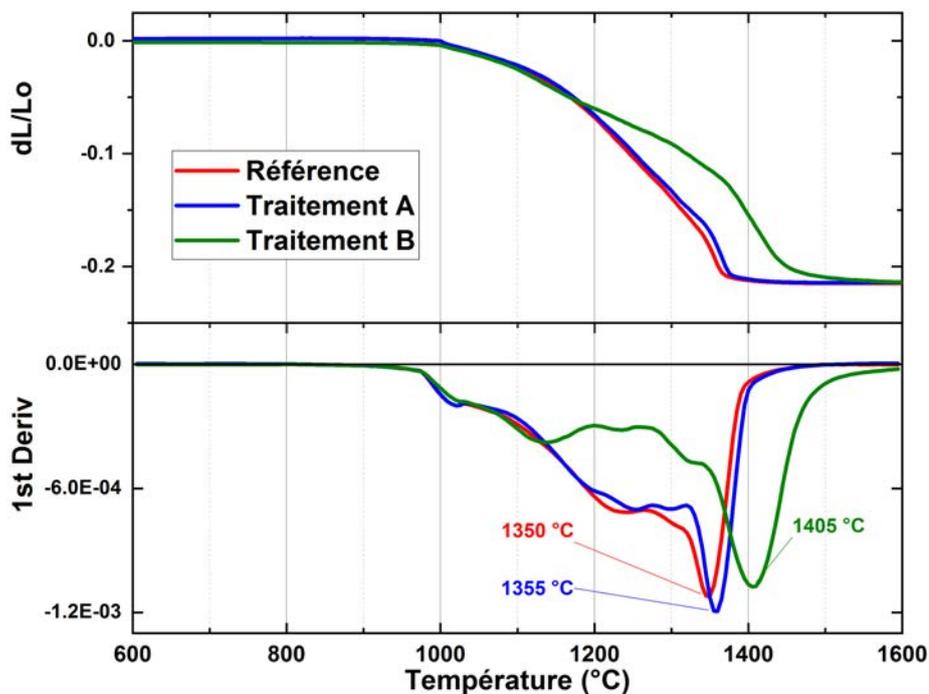


FIGURE IV.9 – Analyses dilatométriques des poudres traitées et de référence de 600 à 1600 °C et détermination de la température de frittage optimale par le biais de la dérivée première.

La poudre issue du traitement B présente donc un comportement de densification très différent des deux autres poudres. Sa densification est plus lente et sa température de frittage optimale est beaucoup plus élevée. Cette différence de température optimale de frittage provient probablement de la morphologie plus hétérogène de la poudre et de la présence de gros agglomérats denses, montrée lors de la comparaison des poudres.

*Une température de frittage de 1350 °C a été choisie pour la suite de l'étude, en accord avec les analyses dilatométriques des poudres de référence et du traitement A.*

Les crus ont donc été frittés sous vide à cette température de 1350 °C avec un palier de 2h. Ces échantillons ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure IV.10) et des histogrammes ont été réalisés à partir de ces observations (Figure IV.11) afin de comparer leur distribution en tailles de grains. Les tailles moyennes des grains et leurs écarts-types sont estimés en surface à partir des Formules (IV.1) [206] :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{moyensurface, D_{3,2}} = \frac{\sum \text{diametre}^3}{\sum \text{diametre}^2} \\ \text{Ecart - type} = \sqrt{\frac{\sum (\text{taille} - D_{moyen})^2}{\text{Nombre total de grains}}} \end{array} \right. \quad (\text{IV.1})$$

Une microstructure homogène à grains fins a pu être relevée pour les frittés de la poudre de référence avec une taille de grain moyenne de  $0,8 \pm 0,3 \mu\text{m}$ , ainsi que pour la poudre traitée par spray dryer avec une taille moyenne de  $0,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Les histogrammes réalisés (Figure IV.11) confirment ainsi cette observation, avec des distributions de tailles de grains monomodales et étroites similaires. De plus, leurs densités sont proches, puisque le fritté de référence présente une densité de 95% et le fritté issu de la poudre atomisée, une densité de 94%.

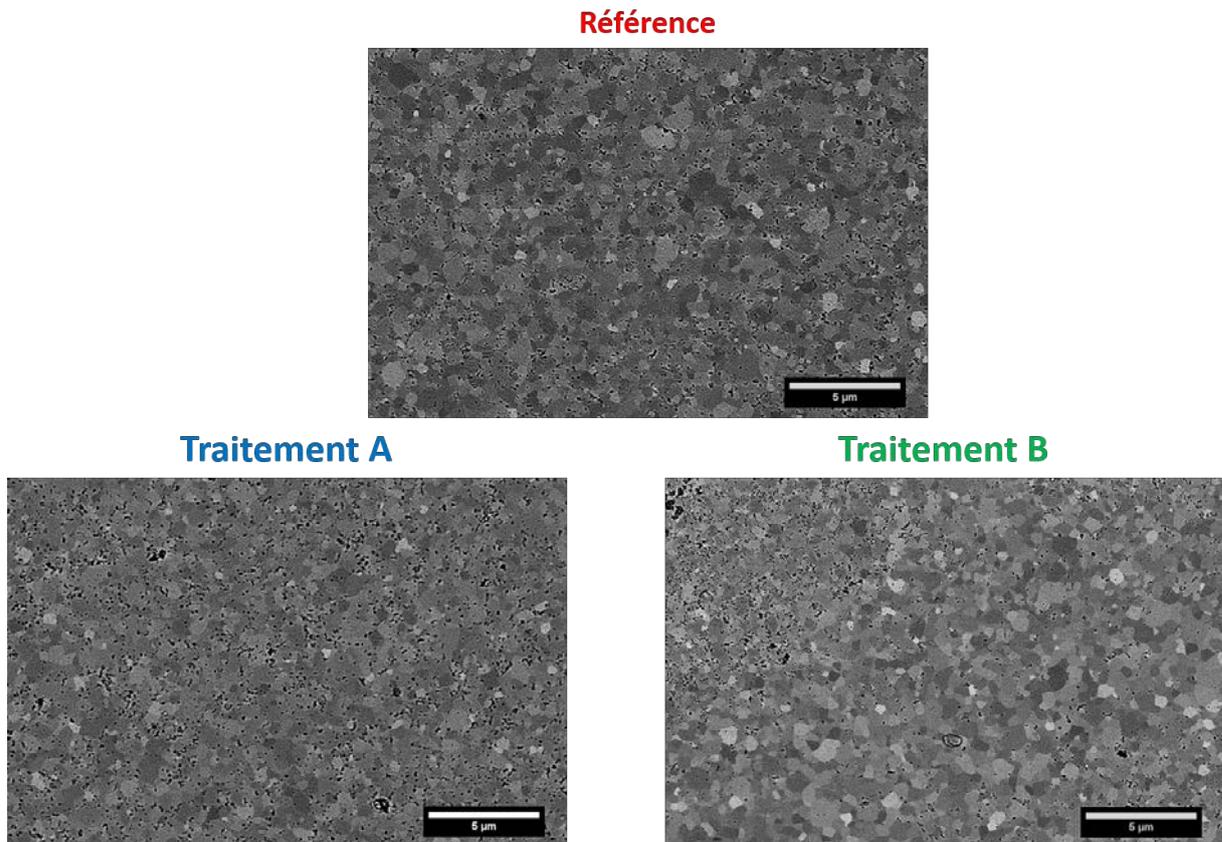


FIGURE IV.10 – Observations MEB des échantillons frittés à 1350 °C pendant 2 heures.

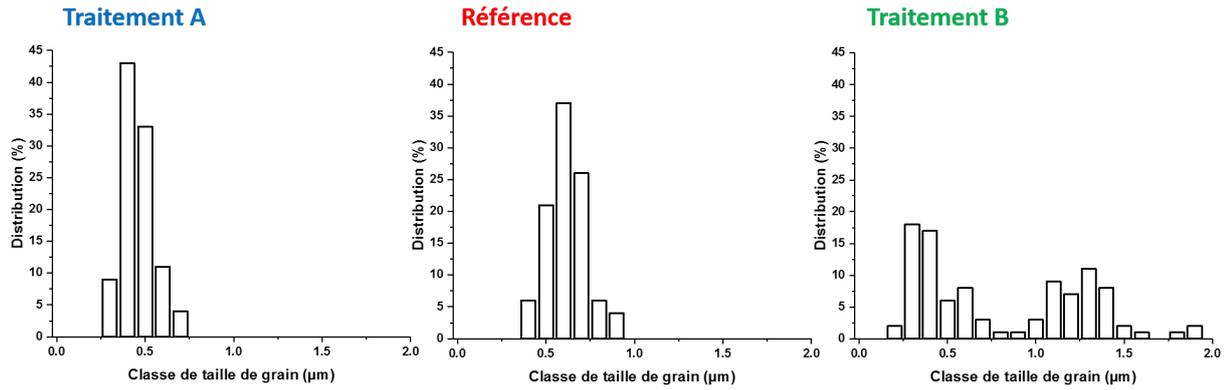


FIGURE IV.11 – Distributions des tailles de grains observées par MEB des échantillons frittés à 1350 °C pendant 2 heures.

Par ailleurs, l'échantillon B est sensiblement différent des frittés de la poudre de référence et de la poudre traitée par spray dryer. En effet, il présente une microstructure hétérogène : dans certaines zones, la microstructure est aussi fine que celle des échantillons précédents ( $0,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ ) et dans d'autres zones, des grains bien plus petits sont visibles ( $0,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$ ). Ces observations se traduisent par une distribution de tailles bien plus large et bimodale (Figure IV.11). Deux populations de grains peuvent être clairement distinguées. On peut également relever que la microstructure la plus fine est associée à une forte porosité contrairement à la microstructure plus grossière qui présente quant à elle moins de porosité. Ce résultat est cohérent avec la faible densité de l'échantillon (92%). Toutefois cette faible densité ainsi que la porosité ouverte (déterminée par pesée hydrostatique) seront sûrement des freins à l'utilité et l'efficacité d'un post-traitement par HIP [111]. Une hypothèse peut être établie quant à l'origine de cette large porosité. En effet, celle-ci est très probablement due à la présence des gros agglomérats denses dans la poudre lyophilisée. Les larges pores formés entre ces agglomérats lors du pressage ont également mené à des vitesses de densification différentes qui renforcent cette hétérogénéité dans le fritté [207].

L'échantillon de poudre lyophilisée aurait pu être fritté à une température plus élevée (1405 °C, d'après l'analyse dilatométrique), mais le fait de fritter toutes les poudres dans les mêmes conditions permet de mettre en évidence l'effet négatif du traitement B. De plus, l'hétérogénéité de la microstructure de cet échantillon aurait sûrement été encore plus importante à une température supérieure.

*Ces observations confirment les analyses dilatométriques préalables. Le fait d'opter pour une unique température de frittage engendre des vitesses de densification différentes et influence ainsi les microstructures. C'est le cas de la poudre ayant subi le traitement B qui accuse d'un retard de densification et une densité plus faible après frittage.*

#### B.4. Post-traitement HIP de la poudre traitée

Les échantillons frittés ont été coupés en deux et une demi-lune de chaque échantillon a été post-traitée à 1450 °C pendant 3 heures sous 190MPa afin d'éliminer la porosité résiduelle pour améliorer les propriétés optiques. La Figure IV.12 présente les échantillons placés sur la table lumineuse après le frittage (haut) et après post-traitement (bas).

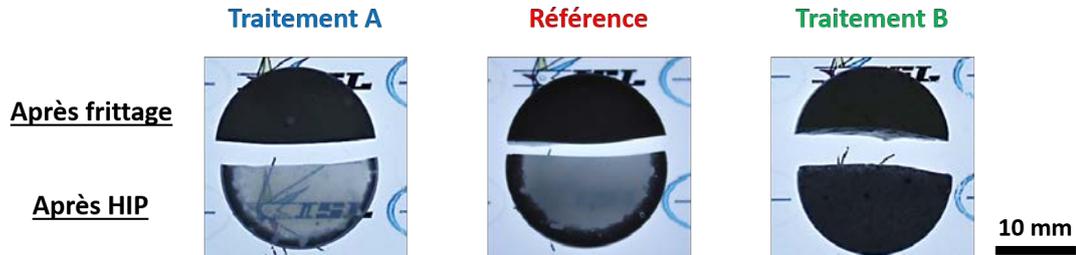


FIGURE IV.12 – Photos sur table lumineuse des échantillons de référence et issus des traitements A et B, après frittage à 1350 °C pendant 2 heures (haut) et après post-traitement HIP à 1450 °C pendant 3 heures sous 190MPa.

L'échantillon de référence et celui issu du traitement A montrent des aspects translucides au centre avec un profil coeur/couronne (Figure IV.12). La couronne est plus fine avec environ 1mm d'épaisseur dans le cas du traitement A, avec un coeur plus transparent à travers lequel le logo d'arrière-plan est plus visible que pour la référence qui a une couronne d'environ 2mm et où le logo d'ISL sous la céramique n'est pas lisible. Leurs densités sont proches avec des valeurs finales de 99% pour le traitement A et 98% pour la référence. L'échantillon issu du traitement B reste quant à lui opaque, avec une très petite variation de la densité (94% contre 92% précédemment) et donc une porosité toujours importante. Les microstructures de la référence et du traitement A restent homogènes en tailles de grains, avec des tailles moyennes respectives de  $1,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$  (contre  $0,8 \pm 0,3 \mu\text{m}$  avant HIP) et  $1,5 \pm 0,4 \mu\text{m}$  (contre  $0,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$  avant HIP) [Tableau IV.1]. Concernant le traitement B au lyophilisateur, la microstructure de l'échantillon reste hétérogène en distribution de tailles de grains, avec deux populations distinctes. Une population de gros grains, avec une taille moyenne de  $1,1 \pm 0,4 \mu\text{m}$  (contre  $0,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$  avant HIP) et une population de grains plus fins avec une forte concentration de porosité résiduelle et une taille de grain moyenne de  $0,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$  (contre  $0,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$  avant HIP) [Figure IV.13]. La taille de grains n'a quasiment pas évolué lors du traitement HIP pour la population de grains la plus fine de l'échantillon de poudre lyophilisée.

Comme le montre l'augmentation des densités des céramiques de référence et issus du traitement A, le post-traitement HIP a été efficace. Il a permis une densification notable, même si la taille moyenne des grains a doublé pour les deux types d'échantillons, ce qui pourrait légèrement nuire aux propriétés mécaniques. L'écart de densité entre ces deux céramiques (référence et traitement A) permet d'expliquer la légère différence de transparence. En effet, la présence de porosité résiduelle légèrement plus importante pour la référence nuit à sa transparence. Le post-traitement HIP a cependant eu un effet plus limité sur la céramique issue du traitement B et n'a pas

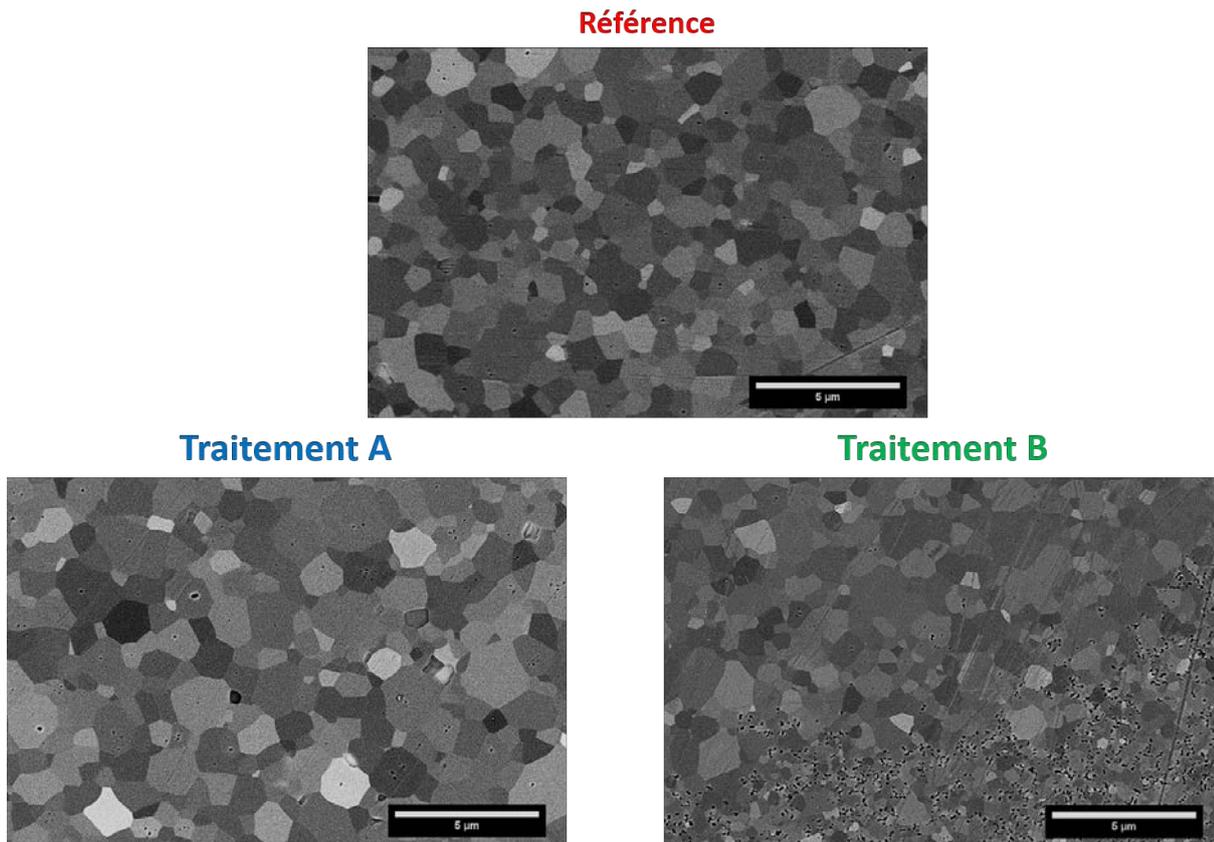


FIGURE IV.13 – Observations MEB des échantillons de référence et issus des traitements A et B, après frittage à 1350 °C pendant 2 heures, suivi d'un post-traitement HIP à 1450 °C pendant 3 heures sous 190MPa.

pu éliminer l'importante porosité visible dans l'échantillon avant HIP (voir Figure IV.10). La présence de cette porosité résiduelle dans l'échantillon B est toujours bien visible après HIP (Figure IV.13) et permet d'expliquer l'opacité de ce dernier. De plus, la zone de plus petits grains de l'échantillon de poudre lyophilisée n'a pas évoluée en taille, ce qui peut être expliqué par la présence de pores intergranulaires immobiles. Ces derniers peuvent freiner la croissance des grains lors du frittage par l'action d'une force de freinage au niveau du joint de grain. Ce phénomène est appelé phénomène d'épinglage Zener (*pinning effect*) [142–144].

Céramique	Après Frittage		Après HIP	
	Densité (%)	Taille moyenne grains ( $\mu\text{m}$ )	Densité (%)	Taille moyenne grains ( $\mu\text{m}$ )
Référence	95	$0,8\pm 0,3$	98	$1,2\pm 0,3$
Traitement A	94	$0,7\pm 0,2$	99	$1,5\pm 0,4$
Traitement B	92	$0,4\pm 0,1$	94	$0,5\pm 0,2$
		$0,7\pm 0,2$		$1,1\pm 0,4$

TABLEAU IV.1 – Tableau récapitulatif des densités et tailles moyennes des grains après frittage et post-traitement HIP des poudres de référence et issus des traitements A et B.

La transparence des échantillons a été évaluée par les mesures de transmission en ligne sur l'ensemble du spectre lumineux de 300 à 3000nm. Ces données ont été normalisées par rapport à l'épaisseur de l'échantillon (Chapitre II) et sont rassemblées à la Figure IV.14. L'échantillon du traitement B montre ainsi une transmission en ligne proche de zéro sur toute la gamme de longueur d'onde considérée. Dans le domaine du visible, entre 400 et 800nm, la transmission de l'échantillon issu de la poudre de référence est quasiment nulle avec une transmission d'environ 3% à 650nm contre une transmission d'environ 24% à 650nm pour l'échantillon A, ce qui est donc 8 fois la valeur de la référence. Cette différence de transmission est clairement due à la différence de 1% de porosité entre les deux échantillons, ces pores détériorant les propriétés optiques de l'échantillon de référence. Cependant, la valeur de transmission en ligne de la céramique issue du traitement A est encore faible pour une utilisation en application balistique transparente (nécessité de minimum 70% de transmission dans le domaine visible). Néanmoins, le traitement A offre un aperçu des possibilités de traitement de poudre et d'amélioration de la mise en forme d'une poudre très fine et donc difficile à compacter.

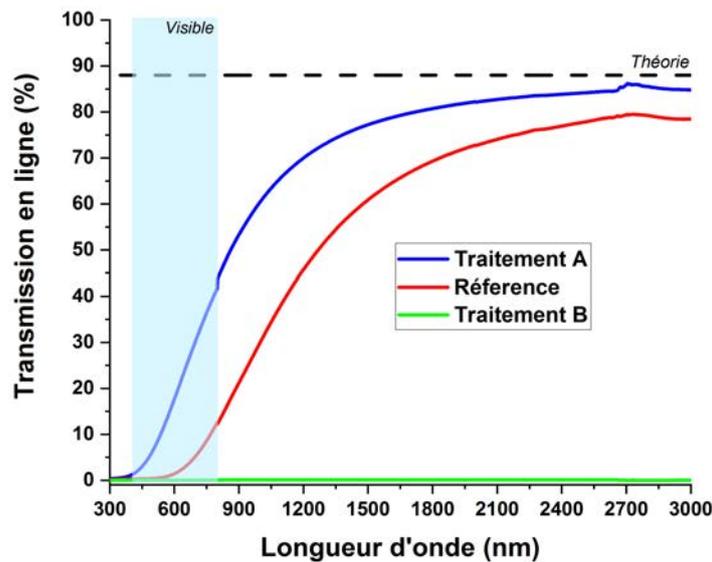


FIGURE IV.14 – Mesures de transmission en ligne des échantillons des poudres de référence et issues des traitements A et B après post-traitement HIP.

### B.5. Caractérisations mécaniques

Les propriétés mécaniques ont été évaluées par des mesures de duretés Knoop à différentes charges, entre 100g et 2kg (Figure IV.15). Les duretés des trois échantillons suivent la loi empirique de Meyer en diminuant lorsque la charge appliquée augmente (Chapitre II). Les valeurs de dureté Knoop des échantillons de référence et de traitement A sont très proches avec respectivement  $13,1 \pm 0,3$  GPa et  $12,6 \pm 0,3$  GPa pour une charge de 2kg. L'échantillon B présente quant à lui une dureté plus faible et un écart-type plus important avec  $10,5 \pm 0,7$  GPa à 2kg. Un écart de 3GPa

entre les duretés HK2 des céramiques de référence et du traitement A et celles du traitement B est donc observé et est expliqué par la différence de densité, avec 94% pour la céramique du traitement B contre 98 et 99% pour les deux autres. De plus, l'important écart-type pour la dureté HK2 de la céramique B peut être un bon indicateur que sa microstructure n'est pas homogène.

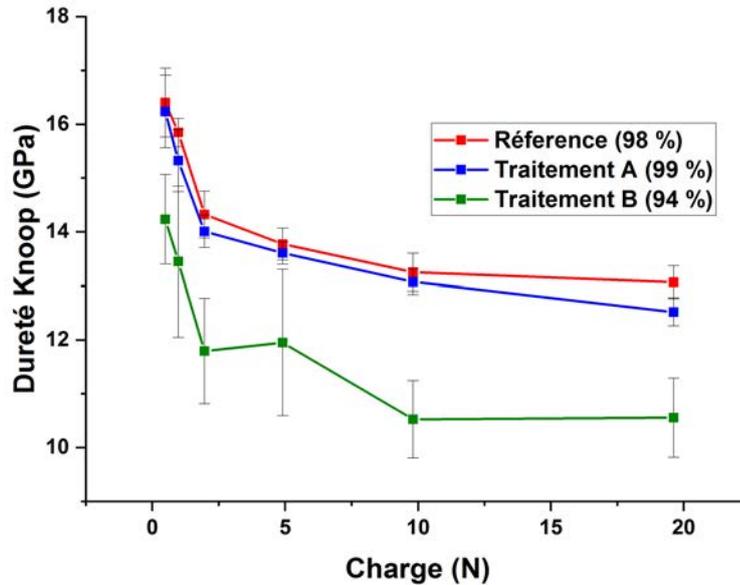


FIGURE IV.15 – Mesures de dureté Knoop à différentes charges des échantillons des poudres de référence et issues des traitements A et B après post-traitement HIP.

D'après la littérature, la porosité et la taille des grains influencent les propriétés mécaniques [9, 136, 208]. Par exemple, Delobel [208] a montré l'impact de la porosité sur les propriétés de dureté d'une céramique de SiC. Un écart de dureté Knoop HK1 de 36% (9,6GPa contre 15GPa) a été observé entre une céramique de SiC dense à 80% et une autre dense à 90%.

Gajdowski [9] s'est intéressée à la comparaison de céramiques de spinelle avec différentes microstructures ainsi qu'à leur dureté. Il a résulté de cette étude, qu'une microstructure à grains fins sans porosité est à privilégier pour obtenir une dureté élevée. En effet, l'auteure compare des échantillons de spinelle avec différents traitements thermiques. L'échantillon qui présente le plus de porosité (97%) montre une dureté Knoop HK2 de 11GPa contre une dureté HK2 supérieure de 12,2GPa pour l'échantillon le plus dense (>99,7%). La comparaison s'est ensuite tournée vers des échantillons avec des tailles de grains différentes mais qui présentent les mêmes densités (>99,7%). L'échantillon avec la microstructure la plus fine (11,9 $\mu$ m) présente une dureté Knoop HK2 de 12,2GPa contre 11,3GPa pour un échantillon qui présente une taille moyenne de grains de 269,1 $\mu$ m. Toutefois une microstructure hétérogène (deux populations distinctes de tailles de grains) permet également d'avoir une bonne dureté dans la limite de présence d'une majorité de grains de petites tailles.

Comme mentionnée précédemment, la référence et la céramique A ont des valeurs de dureté proches et nettement supérieures à la céramique B, grâce à leur densité >98% et leur microstructure homogène. En ce qui concerne la faible différence de dureté entre les échantillons de référence et issu du traitement A, la référence montre des valeurs de dureté similaires, voire un peu plus hautes que la céramique A, même si la densité de cette dernière est légèrement plus élevée (99% pour la céramique A, contre 98% pour la référence). Dans ce cas, la petite différence de densité n'a donc pas d'effet important sur la dureté observée. Elle pourrait être compensée par la différence de tailles de grains, ceux-ci étant plus petits pour la référence (1,2 $\mu\text{m}$ ) que pour l'échantillon A (1,5 $\mu\text{m}$ ).

Un modèle qui suit une loi empirique peut être également exploité afin d'établir un lien entre les valeurs expérimentales de dureté et le phénomène de la loi empirique de Meyer : la loi empirique *Multi Fractal Scaling Law* (MFSL) [209–211]. Cette loi explique les phénomènes qui interviennent à différentes échelles dans la mécanique des matériaux : l'échelle macro (comportement global du matériau), l'échelle micro (grains, joints de grains et défauts du matériau) et l'échelle atomique. Ce modèle permet d'avoir accès aux paramètres  $\text{HK}_\infty$  et  $L^*$ .

Le paramètre  $\text{HK}_\infty$  correspond à la valeur de dureté qui est indépendante de la charge et le paramètre  $L^*$  correspond à une longueur critique d'empreinte qui représente le changement de dureté entre le comportement macro et le comportement micro.

La loi empirique MFSL s'écrit sous la forme :

$$\text{HK} = \text{HK}_\infty \left(1 + \frac{L^*}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.2})$$

Avec :

$\text{HK}$ , la dureté Knoop (GPa)

$\text{HK}_\infty$ , la dureté Knoop indépendante de la charge (GPa)

$L^*$ , la longueur critique ( $\mu\text{m}$ )

$L$ , la longueur de la grande diagonale de l'empreinte de dureté Knoop ( $\mu\text{m}$ )

Cette loi peut être mise sous la forme d'une fonction affine de type  $Y = A + B.X$  et une régression linéaire peut être effectuée avec les valeurs expérimentales de dureté. Cette régression permet d'obtenir les paramètres  $\text{HK}_\infty$  et  $L^*$  des matériaux.

La nouvelle équation s'écrit alors sous la forme :

$$\text{HK}^2 = \text{HK}_\infty^2 + (\text{HK}_\infty^2 \cdot L^*) \cdot \frac{1}{L} \quad (\text{IV.3})$$

Les valeurs de dureté expérimentales aux différentes charges ont été tracées au carré en fonction de  $\frac{1}{L}$  et les courbes sont rassemblées à la Figure IV.16. La régression linéaire a permis de déterminer les paramètres  $\text{HK}_\infty$  et  $L^*$  de chaque échantillon, qui sont rassemblés dans le Tableau IV.2.

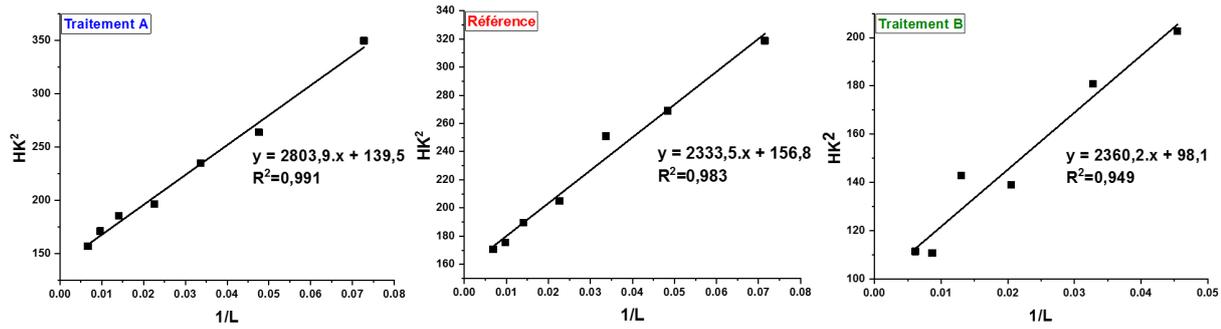


FIGURE IV.16 – Régression linéaires des duretés Knoop expérimentales des échantillons de référence, Traitement A et B avec la loi *Multi Fractal Scaling Law*.

Les valeurs de dureté  $HK_{\infty}$  sont relativement proches des duretés HK2 ce qui montre que le palier de dureté a été atteint et que cette valeur représente la dureté globale du matériau. De plus, il est observé que la longueur L est très nettement supérieure à la valeur de  $L^*$ , ce qui confirme également que la dureté mesurée est la dureté macroscopique (globale) du matériau. En comparaison, les céramiques de référence et issue du traitement A présentent des duretés globales élevées par rapport à celle de la céramique issue du traitement B. En effet, la dureté de cette dernière céramique est impactée par la microstructure globale du matériau et plus précisément par son hétérogénéité et sa porosité, qui détériorent les propriétés mécaniques.

Échantillon	HK2	L	$HK_{\infty}^2$	$HK_{\infty}$	$HK_{\infty}^2 \times L^*$	$L^*$
	(GPa)	$\mu\text{m}$	(GPa <sup>2</sup> )	(GPa)	GPa <sup>2</sup> · $\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$
Référence	13,1	170	156,8	12,5	2333,5	14,9
Traitement A	12,5	149	139,5	11,8	2803,9	20
Traitement B	10,6	163	98,1	9,9	2360,2	24,1

TABEAU IV.2 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus à partir des mesures de dureté Knoop et des régressions linéaires pour les échantillons de Référence, Traitement A et B.

Deux traitements ont été appliqués à la poudre de spinelle S38 et les poudres obtenues ont été comparées avec la poudre S38 de référence (non traitée), dans le cadre de l'élaboration de céramiques transparentes. La microstructure et la porosité des céramiques obtenues influencent fortement leurs propriétés optiques et mécaniques. La présence de très gros agglomérats denses à la suite du traitement par lyophilisation a entraîné dans les céramiques obtenues une microstructure hétérogène avec un fort taux de porosité après frittage et même après post-traitement HIP, ce qui a eu un impact négatif sur leurs propriétés optiques et mécaniques. Par ailleurs, le traitement par spray dryer semble avoir apporté des améliorations pour la mise en forme d'une poudre très fine. En effet, l'agglomération contrôlée par atomisation semble favorable à l'élimination des cavités d'air et de la porosité pendant la compaction et le frittage. Une légère différence de 1% de densité est constatée entre la référence (98%) et la céramique issue de la poudre atomisée (99%), après post-HIP. Cette différence de densité a permis d'obtenir une meilleure transmission en ligne pour la céramique issue de la poudre atomisée (24% à 650nm) par rapport à la référence

(3% à 650nm). L'effet de la porosité sur les propriétés optiques est clairement observé. En ce qui concerne la dureté, les valeurs obtenues pour les céramiques issues des poudres de référence et ayant subi le traitement d'atomisation sont très proches. La porosité légèrement supérieure dans l'échantillon de référence n'a pas sensiblement réduit la dureté du matériau. Il est possible que la taille des grains inférieure dans cet échantillon issu de la poudre de référence ait compensé l'effet de la porosité, puisque de petits grains favorisent une dureté élevée des céramiques.

En conclusion, vu les duretés similaires entre les céramiques élaborées à partir de la poudre de référence et de la poudre atomisée, et vu la bien meilleure transparence après atomisation, le traitement A semble donc le plus prometteur. Cependant, ce traitement doit être optimisé pour mieux contrôler l'agglomération. Cette étude est l'objet de la partie suivante qui traite de l'utilisation d'additifs du type PEG pour améliorer les propriétés de la poudre atomisée et, au final, les propriétés optiques de la céramique.

## C Optimisation du traitement de la poudre S38

Nous avons montré dans la partie précédente que la céramique fabriquée à partir de la poudre atomisée a de meilleures propriétés optiques que la céramique élaborée à partir de la poudre non traitée, grâce à une densité plus élevée. Néanmoins le taux de transmission en ligne étant toujours insuffisant, il est nécessaire d'améliorer le procédé de fabrication. Les conditions de séchage par spray dryer en présence cette fois d'un liant ont donc été étudiées dans le but d'optimiser le processus de traitement et atteindre ainsi une transmission en ligne de 70%.

20% en masse de poudre S38 ont été mis en suspension dans une solution d'éthanol absolu à laquelle 1% en masse (par rapport à la poudre) de polyéthylène glycol (PEG) a été ajouté. Cette suspension a été préparée sous agitation magnétique. Trois masses molaires différentes de PEG ont été utilisées :  $M=200$ ,  $M=400$  et  $M=600$ g/mol. Les suspensions ont ensuite été traitées par spray drying à 120 °C. Les poudres atomisées obtenues avec les PEG de différentes masses molaires sont nommées dans la suite du manuscrit P200, P400 et P600 pour l'utilisation respective du PEG200, PEG400 et PEG600.

### C.1. Caractérisations des poudres traitées

#### a. Morphologie des poudres

D'après les observations MEB (Figure IV.17), la poudre P200 présente des agglomérats sphériques de  $12,1 \pm 2,2 \mu\text{m}$  et la poudre P400 de  $9,5 \pm 1,5 \mu\text{m}$ . La poudre P600 quant à elle, présente une distribution bimodale d'agglomérats sphériques de  $3,8 \pm 0,9 \mu\text{m}$  et  $8,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$ . Il peut donc être souligné que les agglomérats diminuent de taille lorsque la masse moléculaire de PEG augmente. Cette observation peut être expliquée par la différence de viscosité de la suspension introduite dans le spray dryer pour agglomérer la poudre. Ce phénomène est décrit par Dobre [212] en se

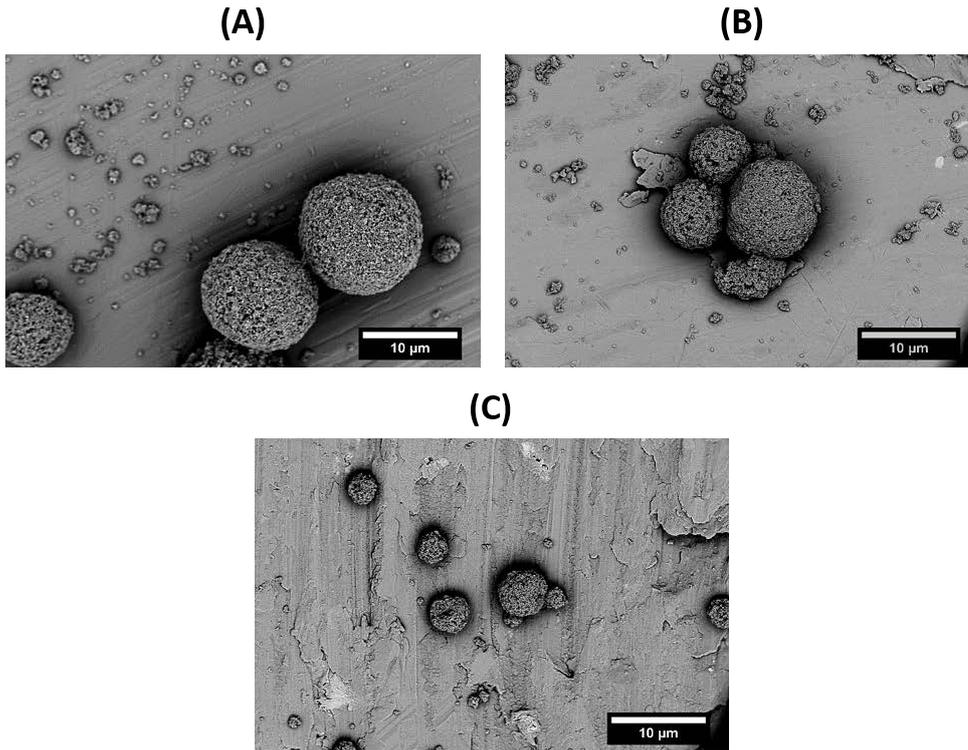


FIGURE IV.17 – Observations au MEB des poudres après traitement au spray dryer P200 (A), P400 (B) et P600 (C).

basant sur l'équation (IV.4). Le diamètre des agglomérats après spray drying est inversement proportionnel à la viscosité de la suspension, qui est directement fixée par la masse moléculaire du PEG [213].

$$D^5 = Cst \frac{\sigma^3}{\rho \mu^2 f^4} \quad (\text{IV.4})$$

Avec :

- D, le diamètre des agglomérats après spray drying ( $\mu\text{m}$ )
- $\sigma$ , la tension de surface du spinelle dans le solvant (N/m)
- $\rho$ , la densité du spinelle ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
- $\mu$ , la viscosité dynamique de la suspension ( $\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}$ )
- f, la fréquence de la buse du spray dryer (Hz)

#### b. Rhéologie des poudres

La rhéologie de la poudre conditionne la mise en forme, par sa coulabilité et son aptitude au réarrangement. Lorsqu'un traitement de poudre est appliqué à une poudre, la rhéologie de celle-ci peut en être fortement modifiée. C'est pour cette raison que les trois poudres granulées et la

poudre S38 de référence ont été testées par des mesures rhéologiques afin de déterminer les éventuels changements de comportement.

*i. Indice de stabilité : SI*

L'indice de stabilité correspond au rapport entre les énergies de la septième et de la première descente (BFE) de l'hélice dans la poudre. Les résultats des mesures sont présentés à la Figure IV.18. La poudre de référence présente un indice de stabilité (SI) de  $0,85 \pm 0,05$ , ce qui signifie que l'énergie nécessaire pour descendre l'hélice dans la poudre diminue avec les tests successifs et ce qui traduit une désagglomération des particules sous l'effet du mouvement de l'hélice. Les poudres granulées P200, P400 et P600 montrent des SI respectives de  $0,90 \pm 0,05$ ,  $1,06 \pm 0,05$  et  $0,95 \pm 0,06$ . Les différences entre les quatre poudres ne sont pas significatives d'après les barres d'erreurs. Ces quatre poudres ont des SI proches de 1, ce qui signifie qu'elles sont toutes relativement stables et que les analyses rhéologiques ne sont donc pas influencées par la manipulation préalable de la poudre.

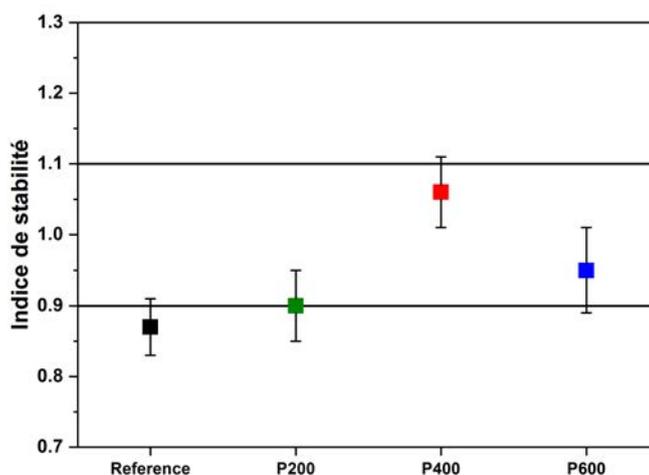


FIGURE IV.18 – SI des poudres référence, P200, P400 et P600.

*ii. BFE (Basic Flow Energy) - Énergie d'écoulement naturel*

Pour rappel, la BFE (*Basic Flowability Energy* - Énergie d'écoulement naturel) correspond à l'énergie nécessaire pour déplacer la poudre lorsque l'hélice descend dans le volume de poudre conditionné. Les résultats des mesures de BFE sont présentés à la Figure IV.19. La poudre de référence présente une BFE de  $108 \pm 3$  mJ et les trois poudres granulées P200, P400 et P600 présentent des BFE respectives de  $48 \pm 5$  mJ,  $40 \pm 3$  mJ et  $58 \pm 3$  mJ. La poudre de référence

nécessite donc deux fois plus d'énergie que les poudres granulées pour déplacer l'hélice dans le lit de poudre.

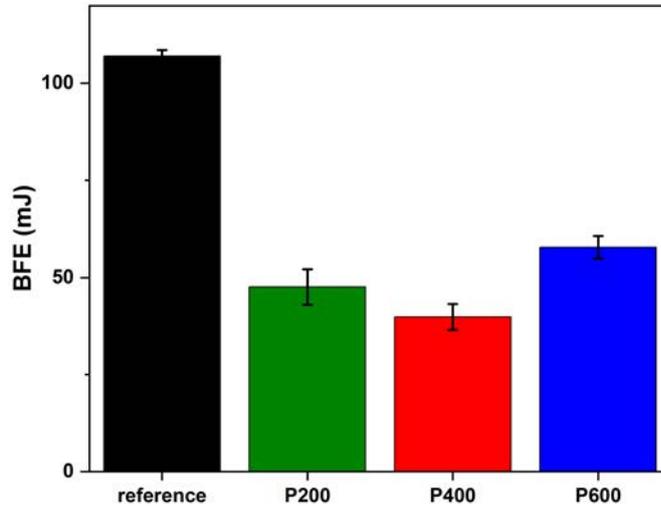


FIGURE IV.19 – BFE des poudres référence, P200, P400 et P600.

*iii. SE (Specific Energy) - Énergie spécifique*

L'énergie spécifique (SE) est l'énergie nécessaire à la remontée de l'hélice. Les résultats des mesures de SE sont présentés à la Figure IV.20.

La SE de la poudre de référence est égale à  $9,56 \pm 0,38 \text{ mJ/g}$ . Les poudres traitées P200, P400 et P600 présentent des SE respectives de  $7,65 \pm 0,45 \text{ mJ/g}$ ,  $7,22 \pm 0,41 \text{ mJ/g}$  et  $8,36 \pm 0,29 \text{ mJ/g}$ . L'ensemble des quatre poudres montre un caractère modérément cohésif. La poudre de référence présente l'énergie spécifique la plus élevée, ce qui signifie que plus d'énergie est nécessaire pour déplacer la poudre et que de fortes frictions interparticulaires sont présentes. Le spray drying mène donc à des valeurs de SE plus petites, même si les différences entre les quatre poudres restent faibles.

*iv. L'énergie de tapement  $CE_{tap50}$*

L'énergie de consolidation ( $CE_{tap50}$ ) correspond à l'énergie nécessaire à l'hélice pour déplacer la poudre après consolidation de cette dernière. La consolidation est obtenue en « tapant » la poudre afin de réduire son volume. Il s'agit donc de la BFE d'une poudre tapée. Les résultats de mesure de l'énergie de consolidation pour les quatre poudres sont présentés à la Figure IV.21 en comparaison avec les valeurs de l'énergie d'écoulement naturelle (BFE).

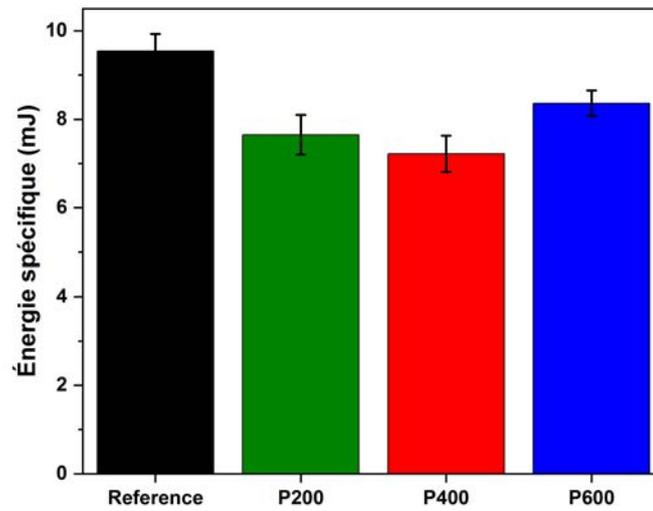


FIGURE IV.20 – SE des poudres référence, P200, P400 et P600.

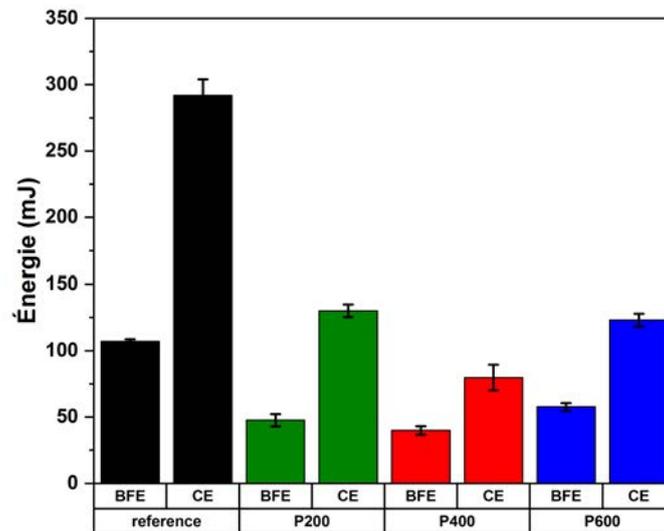


FIGURE IV.21 – Comparaison des BFE et CE des poudres référence, P200, P400 et P600.

L'énergie de consolidation ( $CE_{tap50}$ ) nécessaire pour établir l'écoulement après le tapement de la poudre est comprise entre 2 et 2,7 fois plus que la poudre avant tassement. Après le tapement, la P400 est la poudre la plus facile à déplacer (80 mJ), tandis qu'il y a une augmentation significative pour la P600 avec 123 mJ et la P200 avec 130 mJ. Cependant, beaucoup plus d'énergie (292mJ) est nécessaire pour la poudre de référence après tapotement par rapport aux poudres granulées. On retrouve les mêmes tendances pour la BFE et la  $CE_{tap50}$ . En effet, dans les deux cas, la valeur la plus élevée est obtenue pour la poudre de référence. Suivent les poudres P200 et P600 (pour la BFE, P600 a une valeur légèrement supérieure, alors que la  $CE_{tap50}$ , les valeurs sont quasiment identiques) et finalement, les valeurs les plus faibles sont obtenues pour la poudre P400.

#### *v. Conclusion partielle des énergies*

Les premiers résultats du rhéomètre présentent toujours le même ordre concernant les valeurs d'énergie : référence, P600, P200 et P400, sauf pour la  $CE_{tap50}$  où les valeurs d'énergie des poudres P200 et P600 sont très proches.

La BFE est principalement déterminée par les propriétés physiques de la poudre telles que la taille des particules primaires, leur distribution et la forme des particules, donc leur surface spécifique, comme cela a été montré au Chapitre III. Ici, les quatre poudres sont issues de la même poudre de départ, donc les particules primaires sont identiques. Les différences observées sont donc forcément liées à l'état d'agglomération des grains dans ces poudres. La SE est en corrélation avec le comportement d'écoulement des poudres sous faible contrainte qui peut être rencontrée dans le processus de remplissage de matrice. Une règle générale est que plus la SE est élevée, plus la cohésion de la poudre est élevée. Une poudre avec une SE entre 5 et 10 est considérée comme modérément cohésive.

La forme sphérique des agglomérats induit une diminution des frictions au sein du lit de poudre. Dans le cas de la poudre de référence, les agglomérats sont de forme irrégulière et beaucoup moins compacts que ceux obtenus après spray drying, ce qui explique que les frictions sont plus importantes et davantage d'énergie est nécessaire afin de mouvoir la poudre. De légères différences sont également perceptibles entre les poudres traitées au PEG. La poudre P600 montre une BFE plus élevée comparée aux autres poudres P200 et P400. Cette plus grande valeur de BFE peut être due à la distribution bimodale de la poudre P600, contrairement aux poudres P200 et P400 qui montrent des distributions monomodales d'agglomérats sphériques conduisant à un meilleur comportement de glissement [214].

Pour finir cette conclusion partielle, les poudres atomisées présentent les meilleures coulabilités d'après les mesures de BFE.

vi. *Aptitude à la compaction*

La compaction des poudres a également été étudiée par des mesures de densité : la densité après conditionnement de la poudre (CBD *Conditioned Bulk Density*) correspondant à la densité en vrac, la densité après 50 tapements (TD *Taped Density*) et la densité après compression à 15kPa (CD *Compressed Density*). Ces différentes valeurs sont présentées dans le Tableau IV.3.

Poudre	CBD (g/mL)	TD (g/mL)	CD (g/mL)
Référence	0,24±0,01	0,30±0,01	0,40±0,01
P200	0,19±0,01	0,26±0,01	0,43±0,01
P400	0,21±0,01	0,26±0,01	0,43±0,01
P600	0,22±0,01	0,26±0,01	0,44±0,01

TABLEAU IV.3 – Récapitulatif des densités après conditionnement (CBD), après tapements (TD) et après compression à 15KPa des poudres de spinelle de référence et atomisées P200, P400 et P600.

La poudre de référence présente la densité en vrac (CBD) la plus élevée avec 0,24±0,01g/mL. Les poudres granulées sont moins denses avec des CBD de 0,19±0,01g/mL pour la P200, 0,21±0,01g/mL pour P400 et 0,22±0,01g/mL pour P600. Les valeurs CBD des poudres sont relativement proches entre elles. La poudre de référence présente une densité en vrac plus élevée, tandis que la P200 présente la densité en vrac la plus faible. De plus, une augmentation de la CBD est constatée avec l'augmentation de la masse moléculaire du PEG, probablement en raison de la diminution de la taille des agglomérats, conduisant à un meilleur arrangement.

La poudre de référence présente également la densité TD, la plus élevée avec 0,30±0,01g/mL, tandis que les poudres séchées par atomisation ont une densité TD de 0,26±0,01g/mL. Toutefois, ce constat est inversé en cas de compression sous 15kPa. En effet, la poudre de référence n'augmente que très peu sa densité avec 0,40±0,01g/mL, contrairement aux poudres granulées. Les poudres P200 et P400 sont légèrement plus denses que la référence avec une CD de 0,43±0,01g/mL et P600 est la poudre la plus dense après compaction, avec une CD de 0,44±0,01g/mL.

Pour les poudres atomisées, même s'il est possible qu'il y ait moins de porosité entre les particules primaires, il y aura en revanche une large porosité entre les agglomérats sphériques. Ce qui explique la porosité plus importante dans la poudre en vrac et donc la CBD plus faible. Ceci est d'autant plus visible que les agglomérats sont gros : les sphères visibles dans la poudre P200 sont les plus grosses et c'est bien cette poudre qui a la CBD la plus faible. Par la suite, le tapement permet un réarrangement des agglomérats et/ou grains, ce qui conduit à une augmentation de la densité dans tous les cas. Cependant, il reste toujours plus de porosité dans les poudres atomisées. Au contraire, sous une charge les agglomérats des poudres granulées se cassent, ce qui permet d'éliminer les pores de grande taille et des compacts homogènes et denses sont obtenus pour les trois poudres atomisées [215]. Ce phénomène permet d'expliquer le fait que les densités après compaction des poudres granulées sont plus grandes que la densité de la référence.

Il semble que dans les poudres atomisées, il y ait des plus grandes cavités (plus gros agglomérats, donc pores inter-agglomérats plus gros), ce qui implique la présence de plus d'air dans ces poudres. Cet air peut être alors mieux éliminé pendant la compression.

### vii. Compressibilité

La Figure IV.22 représente la compressibilité (CPS) de la poudre qui permet de mesurer la variation de volume induite par l'application d'une charge normale de 15kPa. La compressibilité de la poudre séchée par atomisation est bien meilleure avec  $51\pm 1\%$  que la poudre de référence avec seulement 41% pour 15kPa, ce qui confirme bien les différences entre CBD, TD et CD.

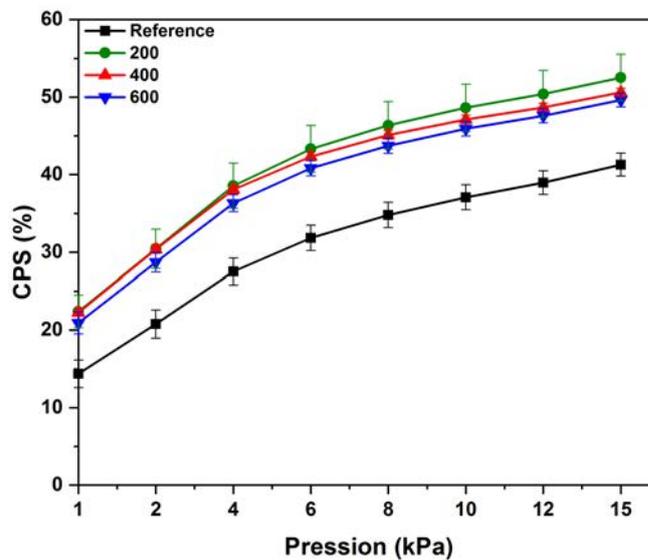


FIGURE IV.22 – Compressibilité de 1 à 15kPa des poudres référence, P200, P400 et P600.

### viii. Aptitude d'évacuation de l'air

La perméabilité correspond à la capacité de la poudre à se laisser traverser par un flux d'air. La perméabilité d'une poudre présente un intérêt dans divers processus tels que le procédé de remplissage de la matrice de pressage. En général, les poudres cohésives sont les moins perméables et des poudres compactes avec de petites et grosses particules sont moins perméables qu'une poudre avec des particules grosses. Généralement, lorsque la chute de pression (*Pressure drop* (PD)) augmente, cela signifie que les canaux d'air se réduisent en taille et en nombre avec l'augmentation de la compression. Les mesures de chutes de pression et de perméabilité sont présentées à la Figure IV.23. Une faible chute de pression correspond à une forte perméabilité de la poudre.

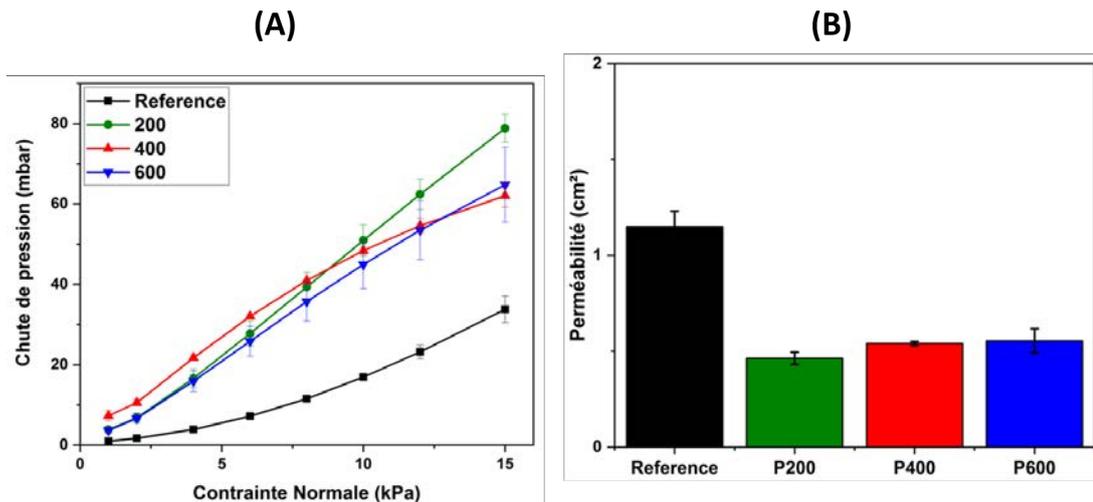


FIGURE IV.23 – Évolution de chutes de pression à travers un lit de poudre (A) et mesures de perméabilité à 15kPa (B) des poudres de référence, P200, P400 et P600.

La poudre de référence présente des chutes de pression minimales à travers le lit de poudre, avec peu d'effet de la compression sur la perméabilité, par rapport aux poudres atomisées. Les chutes de pression des poudres granulées augmentent avec la compression et cette augmentation est légèrement plus importante pour la poudre P200. La poudre de référence présente une perméabilité plus élevée à 15kPa ( $1,15 \pm 0,01 \text{ cm}^2$ ) par rapport aux poudres atomisées avec des perméabilités de  $0,46 \pm 0,03 \text{ cm}^2$  pour la P200,  $0,54 \pm 0,01 \text{ cm}^2$  pour P400 et  $0,55 \pm 0,06 \text{ cm}^2$  pour P600. La forte dépendance entre la compression et la réduction des canaux d'air paraît plus importante dans le cas des poudres granulées, en particulier pour la poudre P200, qui présente une taille plus importante des granulats. Ceci indique que les poudres granulées sont moins perméables que la poudre de référence. Les densités à 15kPa (CD) sont plus élevées pour les poudres granulées, les particules primaires sont donc mieux organisées et mieux compactées que dans la poudre de référence, ce qui explique alors pourquoi l'air peut moins facilement s'évacuer et donc une perméabilité plus faible.

#### ix. Récapitulatif des analyses rhéologiques

La forme sphérique des agglomérats induit une diminution des frictions au sein du lit de poudre (indication par la BFE et SE, voir Tableau IV.4). Il semblerait également que les poudres granulées entraînent plus d'air (larges pores entre les gros agglomérats sphériques) que la poudre de référence lors de la mise en forme. Cet air est cependant éliminé pendant la compression (compressibilité et CD). Les poudres granulées semblent mieux convenir à un chargement homogène de la poudre dans une matrice que la poudre S38 référence.

*Les caractérisations rhéologiques des poudres ont permis de prouver l'intérêt de traiter la poudre S38 par spray dryer en utilisant du Polyéthylène glycol (PEG) afin d'obtenir des agglomérats*

Résultats	Référence	P200	P400	P600
SI	0,85±0,05	0,90±0,05	1,06±0,05	0,95±0,06
BFE (mJ)	108±3	47,6±4,6	39,9±3,3	57,7±2,9
SE (mJ/g)	9,56±0,38	7,65±0,45	7,22±0,41	8,36±0,29
CE <sub>tap50</sub> (mJ)	292±12	130±5	80±10	123±5
CBD (g/mL)	0,24±0,01	0,19±0,01	0,21±0,01	0,22±0,01
TD (g/mL)	0,30±0,01	0,26±0,01	0,26±0,01	0,26±0,01
CD (g/mL)	0,40±0,01	0,43±0,01	0,43±0,01	0,44±0,01
Compressibilité (%)	41±1	52±2	51±0	50±1
Perméabilité à 15KPa (cm <sup>2</sup> )	1,15±0,01	0,46±0,03	0,54±0,01	0,55±0,06

TABLEAU IV.4 – Tableau général des données de rhéologies des poudres de référence, P200, P400 et P600.

de forme sphérique. Ces résultats indiquent clairement que le changement de morphologie et de taille des agglomérats permet d'améliorer la compressibilité de la poudre. Les poudres atomisées montrent des BFE et CE<sub>tap50</sub> plus faibles que la poudre de référence, entraînant plus d'air dans le lit de poudre et présentent une meilleure compressibilité par rapport à la poudre de référence. De plus, l'opération de granulation rendra vraisemblablement le remplissage de matrice plus efficient, conduisant à un cru dense et homogène.

### C.2. Étude des crus de spinelle

Les poudres de référence et granulées ont été mises en forme par pressage uniaxial (50MPa) suivie d'un pressage isostatique à froid (300MPa). Une étape supplémentaire de pré-frittage a été effectuée à 800 °C pendant une heure sous air sur les crus, afin de leur donner une cohésion suffisante pour pouvoir mesurer leur densité par pesée hydrostatique. Ces derniers présentent des densités similaires de 49±1%. Les différences de densité des poudres comprimées à 15kPa observées lors des tests rhéologiques disparaissent donc lors d'un pressage sous une charge bien plus élevée. Malgré des densités similaires, il est cependant possible qu'il y ait des différences de microstructure entre les différents crus.

Ceux-ci ont donc été caractérisés par des analyses complémentaires. Ainsi, des analyses par physisorption de gaz (N<sub>2</sub>) ont été menées sur ces crus après l'étape de pré-frittage et ont permis de déterminer la surface spécifique (S<sub>BET</sub>). Les valeurs de la surface spécifique des différents compacts sont très proches et comprises entre 33,7m<sup>2</sup>/g et 34,6m<sup>2</sup>/g, ce qui est logique, vu que les particules primaires sont les mêmes dans toutes les poudres (Tableau IV.5).

Pour caractériser la porosité dans les crus, ceux-ci ont été analysés par porosimétrie mercure (Figure IV.24). L'ensemble des données relatives aux analyses de porosimétrie mercure est rassemblé dans le Tableau IV.6. La taille moyenne des pores est similaire pour l'ensemble des crus, avec une taille de 29±1nm. Il en est de même pour le volume total des pores, avec un volume poreux similaire de 0,27±0,01mL/g, équivalent à une porosité de 50% environ, ce qui est cohérent avec la densité apparente de 49% déterminée par pesée hydrostatique. Il ne semble pas

Échantillon	S <sub>BET</sub>	Taille particule
Référence	34,3m <sup>2</sup> /g	174,9nm
P200	34,2m <sup>2</sup> /g	175,7nm
P400	34,6m <sup>2</sup> /g	173,7nm
P600	33,7m <sup>2</sup> /g	178,1nm

TABLEAU IV.5 – Données récapitulatives des analyses BET des poudres de référence, P200, P400 et P600.

y avoir d'évolution significative des propriétés texturales des crus pour les matériaux issus des poudres avec ou sans traitement au spray dryer.

Échantillon	Taille moyenne pore (volume)	Volume total des pores	Porosité
Référence	29,1nm	0,274mL/g	49,5%
P200	29,2nm	0,275mL/g	49,6%
P400	30nm	0,278mL/g	49,9%
P600	29,6nm	0,280mL/g	50,1%

TABLEAU IV.6 – Données récapitulatives des analyses de porosimétrie mercure des poudres de référence, P200, P400 et P600.

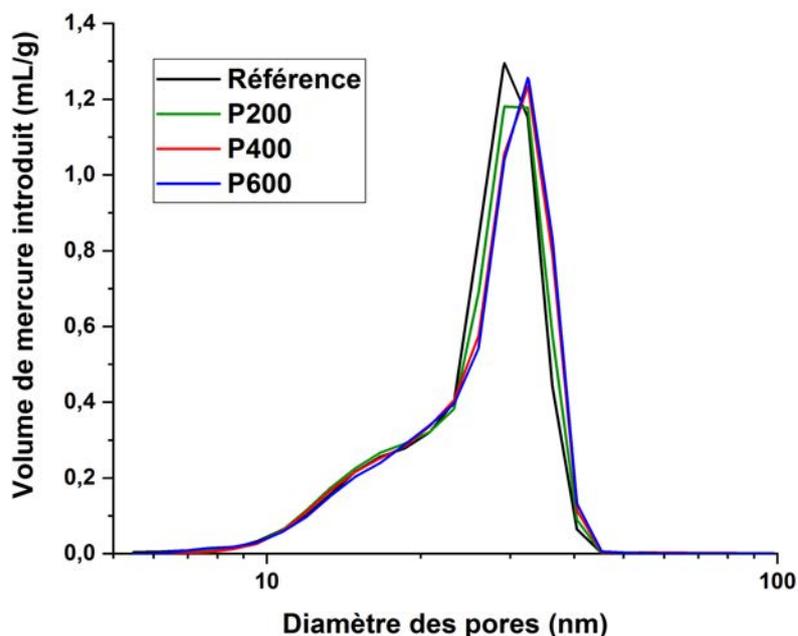


FIGURE IV.24 – Analyse par porosimétrie mercure des crus de poudre de référence, P200, P400 et P600.

Les crus après pré-frittage à 800 °C pendant une heure sous air ont été observés par MEB (Figure IV.25 et IV.26), afin de pouvoir comparer leur microstructure, la taille des pores ainsi que leur distribution. Aucune différence notable entre les différents crus formés n'a pu être observée.

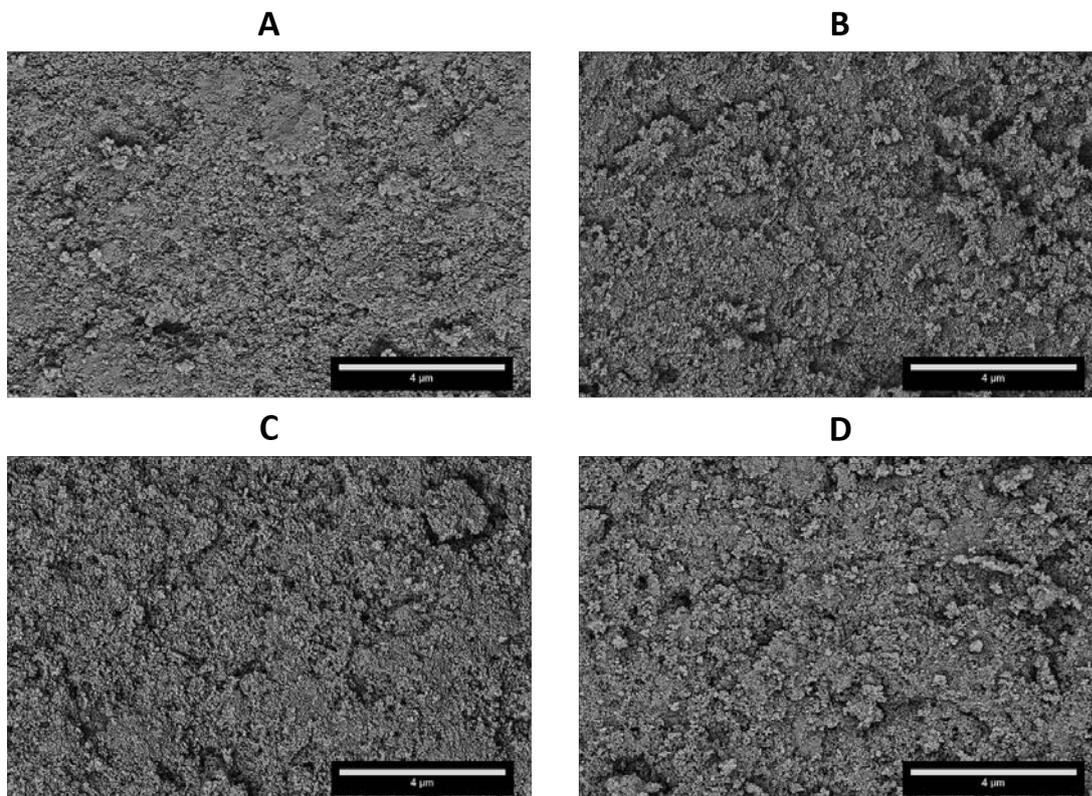


FIGURE IV.25 – Observations MEB x10 000 des crus des poudres de référence (A), P200 (B), P400 (C) et P600 (D).

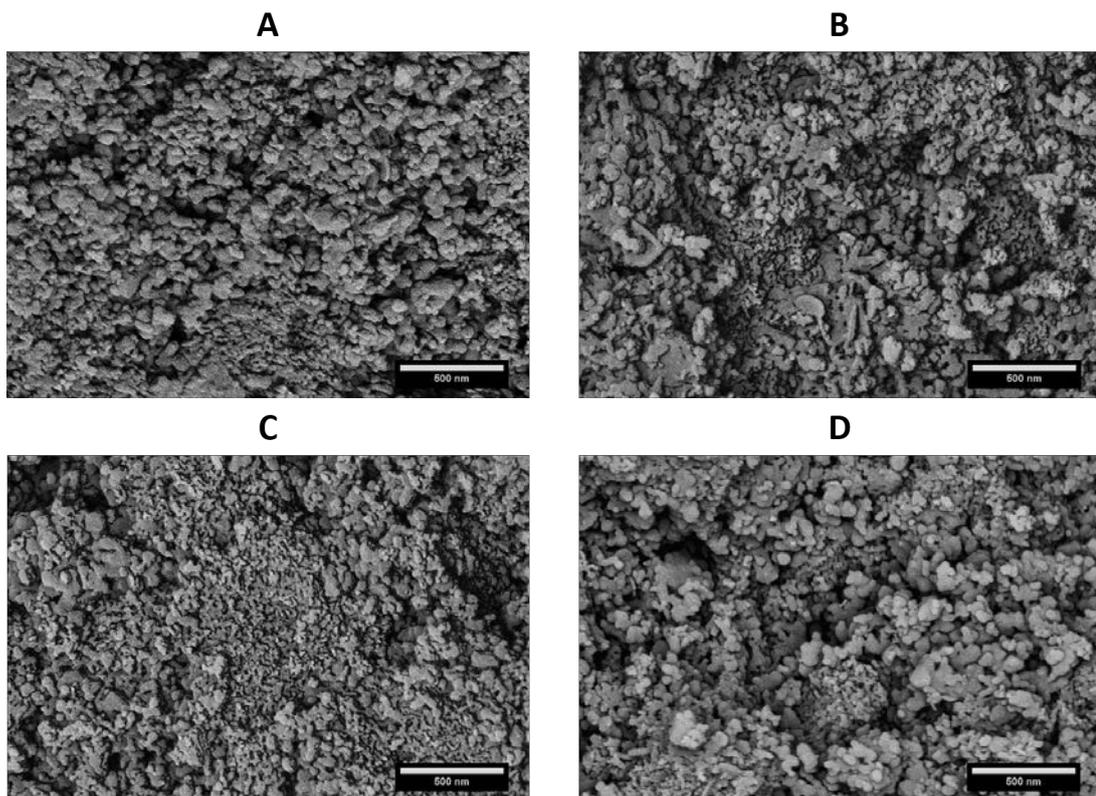


FIGURE IV.26 – Observations MEB x50 000 des cruds des poudres de référence (A), P200 (B), P400 (C) et P600 (D).

*Des analyses par absorption d'azote, par porosimétrie mercure et par MEB ont été menées sur les différents crus. Ces différentes analyses n'ont pas montré de différences significatives entre les crus obtenus à partir des différentes poudres. Les différences vues par rhéologie sont donc effacées par le procédé de pressage uniaxial et CIP.*

### C.3. Frittage et post-traitement HIP des poudres granulées

Après une étape de frittage sous vide à 1350 °C pendant 2h, les échantillons issus des poudres P200, P400 et P600 seront nommés F200, F400 et F600. Pour rappel, l'échantillon de référence présente une densité après frittage de 95%. Les échantillons issus de poudres granulées présentent quant à eux, après l'étape de frittage, des densités supérieures : 98% pour F200, 99% pour F400 et 98% pour F600. Bien que les crus soient très similaires, comme vu précédemment, une augmentation significative de la densité des frittés est observée dans le cas des échantillons obtenus à partir des poudres granulées.

L'ensemble des céramiques après frittage présentent des microstructures homogènes avec des tailles de grain nettement différentes comme illustré à la Figure IV.27. En effet, les céramiques de référence (Figure IV.27 A) et F200 (Figure IV.27 B) présentent toutes deux une taille de grain de  $0,8 \pm 0,3 \mu\text{m}$ , avec pour F200 une plus faible porosité, qui se situe en position intergranulaire. La céramique F400 (Figure IV.27 C) montre une microstructure homogène avec une taille de grain de  $1,6 \pm 0,5 \mu\text{m}$ . Finalement, l'échantillon F600 (Figure IV.27 D) présente quant à lui une taille de grain de  $2,8 \pm 0,8 \mu\text{m}$ . La porosité des échantillons après frittage se situe principalement en position intergranulaire et elle sera donc probablement éliminable avec une étape de post-traitement supplémentaire.

Ainsi, un traitement par HIP a été réalisé sur les quatre types d'échantillons, qui seront notés respectivement H200, H400 et H600, pour les céramiques issues des poudres P200, P400 et P600.

Pour rappel, l'échantillon de référence atteint une densité de 98% après HIP. La céramique H200 atteint quant à elle une densité finale de 99%, contrairement aux céramiques H400 et H600 qui sont totalement denses avec des densités supérieures à 99%. L'élimination de la porosité intergranulaire dans les céramiques après post-traitement HIP a permis d'obtenir des échantillons transparents (H400 et H600) ou translucide (H200), d'après les observations de la Figure IV.28. Après le post-traitement par HIP, la céramique issue de la poudre de référence montre un aspect coeur/couronne. Pour l'échantillon H200, une couronne transparente peut être distinguée (Figure IV.28 B2), ce qui n'est pas le cas pour les autres échantillons H400 et H600. En plus de diminuer l'aspect coeur/couronne, le traitement par spray drying de la poudre a permis d'améliorer la transparence des frittés. Ainsi lorsque la masse moléculaire de PEG augmente, la qualité optique des échantillons est améliorée.

Ces observations ont été complétées par des mesures de transmission en ligne des céramiques après post-traitement HIP (Figure IV.29). Pour une longueur d'onde  $\lambda = 650 \text{nm}$ , une ILT de 71%

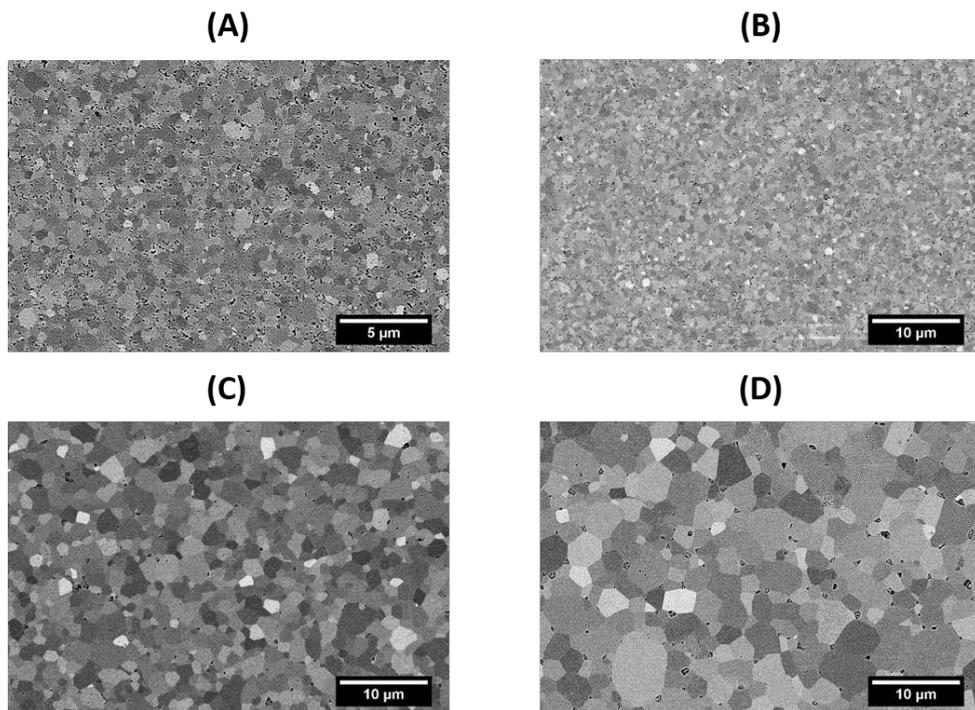


FIGURE IV.27 – Observations au MEB des échantillons de spinelle frittés issu de la référence (A), F200 (B), F400 (C) et F600 (D).

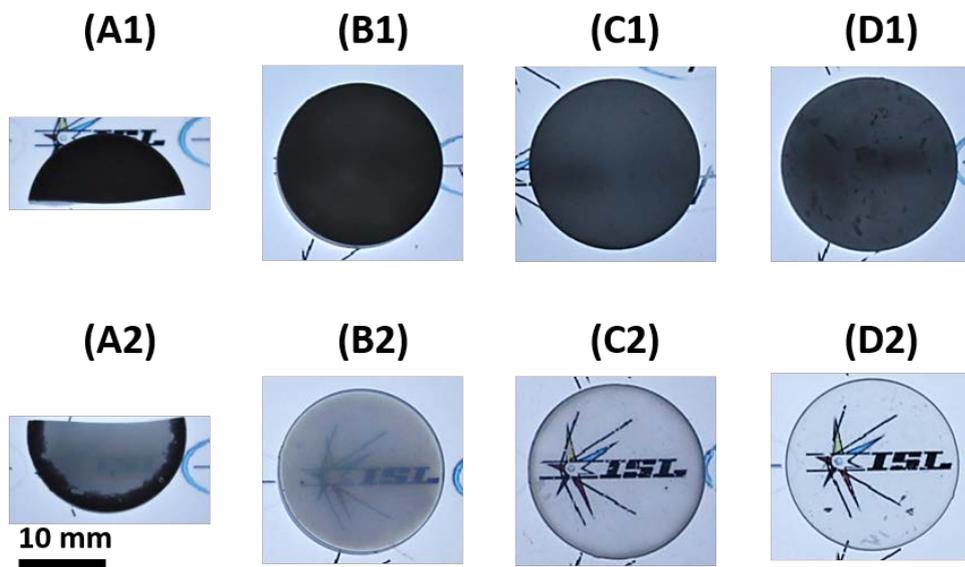


FIGURE IV.28 – Observation sur table lumineuse des échantillons frittés (haut) de la poudre référence (A1), F200 (B1), F400 (C1) et F600 (D1), et des échantillons après HIP (bas) de la poudre référence (A2), H200 (B2), H400 (C2) et H600 (D2).

est atteinte pour l'échantillon H600, 64% pour H400, 21% pour H200 et uniquement 3% pour l'échantillon de référence. L'ensemble des données de transmission en ligne ont été normalisées d'après la Formule II.14 du Chapitre II [39] pour une épaisseur de 2mm. De plus, à une longueur d'onde de 300nm, les transmissions de l'échantillon de référence et H200 présentent une valeur proche de 0, contrairement aux échantillons H400 et H600 avec des valeurs proches de 30%. Ce phénomène d'opacité peut indiquer la présence de nombreux petits pores, qui ont un fort impact sur la transparence aux longueurs d'onde proches de la taille des pores. Entre 1800 et 3000nm, l'ensemble des céramiques montrent des transmissions en ligne supérieures à 70%, indiquant l'absence de larges pores, ce qui a été confirmé par les observations MEB.

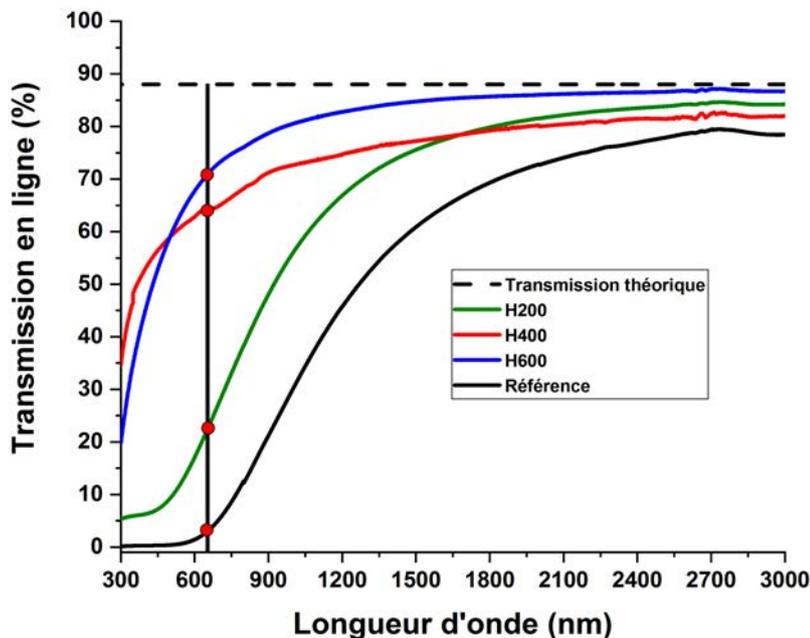


FIGURE IV.29 – Mesures de transmission en ligne après post-traitement HIP (valeurs normalisées par l'épaisseur de la céramique de 2mm).

De surcroît, ces céramiques ayant subi un post-traitement HIP présentent des microstructures homogènes avec une augmentation de la taille des grains par rapport au frittage sans pression (Figure IV.30). La taille des grains de la céramique de référence passe de  $0,8 \pm 0,3 \mu\text{m}$  à  $1,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$ . Par contre, les céramiques fabriquées à partir des poudres granulées perdent leur microstructure submicronique avec une augmentation importante de la taille moyenne des grains : de  $0,8 \pm 0,3 \mu\text{m}$  à  $2,2 \pm 0,6 \mu\text{m}$  pour H200, de  $1,6 \pm 0,5 \mu\text{m}$  à  $3,5 \pm 1,1 \mu\text{m}$  pour H400 et de  $2,8 \pm 0,8 \mu\text{m}$  à  $4,4 \pm 1,6 \mu\text{m}$  pour H600. Ainsi, la taille finale des grains augmente, de façon importante avec l'augmentation de la masse moléculaire du PEG utilisé, en passant d'une taille moyenne de grain de  $2,2 \pm 0,6 \mu\text{m}$  le PEG200 à  $4,4 \pm 1,6 \mu\text{m}$  pour le PEG600 (Figure IV.30).

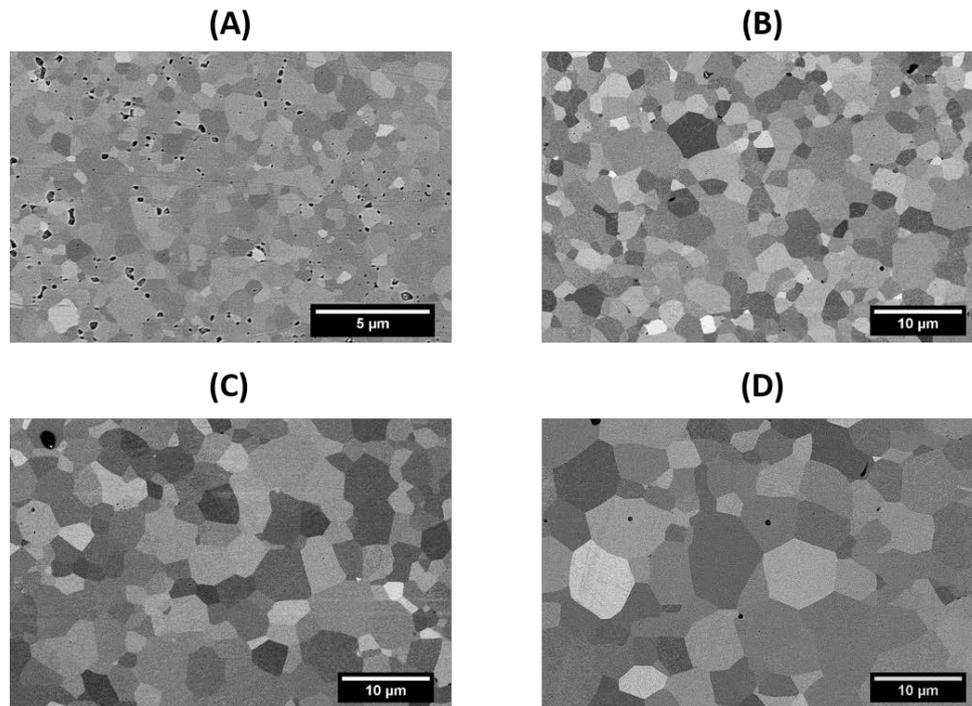


FIGURE IV.30 – Observations au MEB des échantillons de spinelle après HIP de la poudre de référence (A), H200 (B), H400 (C) et H600 (D).

Les microstructures des céramiques fabriquées à partir des poudres granulées présentent après post-traitement HIP nettement moins de porosité que la céramique de référence, qui montre encore une porosité en position intergranulaire qui n'a pas pu être éliminée.

Esposito *et al.* ont montré que durant la compaction et la mise en forme des poudres granulées, le meilleur glissement entre les agglomérats permet en partie d'expliquer l'augmentation de la densité finale et l'homogénéité des microstructures [42]. En effet, il semblerait que l'agglomération contrôlée par atomisation conduite à un meilleur réarrangement des particules lors de la mise en forme, entraînant une porosité entre les grains qui sera plus facilement éliminable (Figure IV.27) après frittage et post-traitement HIP [207, 216]. Cependant, dans notre cas, ce sont de très faibles différences qui sont rencontrées dans les crus entre la poudre de référence et celles traitées par spray dryer, mais qui ont de grandes conséquences sur la microstructure et la transparence des céramiques finales. En effet, malgré les observations poussées des céramiques lors des différentes étapes du procédé de fabrication, aucune différence significative au niveau des crus n'a pu être décelée, alors que des différences notables sont constatées après post-traitement HIP. Il serait intéressant de mener des caractérisations complémentaires plus sensibles sur les crus, qui ne nécessiteraient pas de traitement de pré-frittage. Par exemple, des techniques impliquant des mesures de conductivité thermique pourraient être envisagées [217].

#### C.4. Caractérisations mécaniques des céramiques finales

Les propriétés mécaniques, et plus précisément la dureté des céramiques après post-traitement HIP, ont été évaluées par des mesures de dureté Knoop à différentes charges (Figure IV.31).

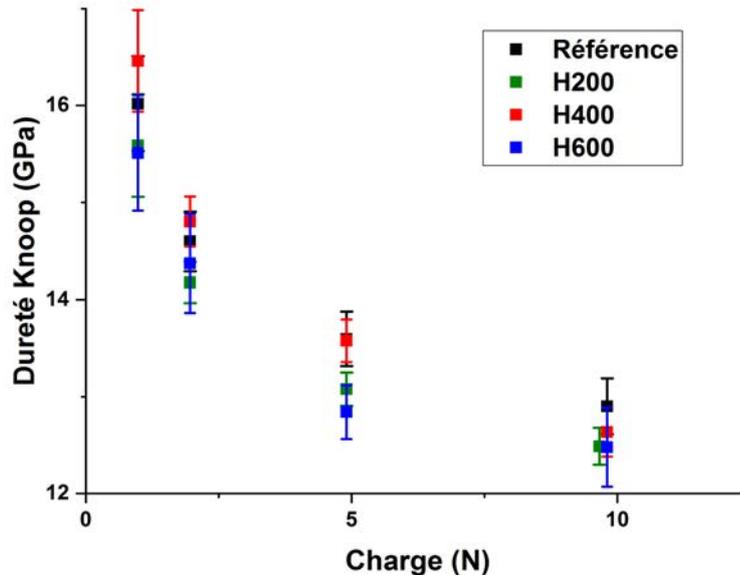


FIGURE IV.31 – Mesures de dureté Knoop sur les céramiques après post-HIP avec des charges de 100g à 1kg.

Les duretés des échantillons diminuent lorsque la charge augmente et suivent la loi empirique de Meyer. Pour une charge de 1kg (9,81N), l'échantillon issu de la poudre non traitée présente la dureté la plus élevée avec  $12,9 \pm 0,3$  GPa. Les céramiques H200, H400 et H600 présentent des duretés HK1 légèrement inférieures avec respectivement  $12,5 \pm 0,2$  GPa,  $12,6 \pm 0,3$  GPa et  $12,5 \pm 0,4$  GPa.

Le traitement de la poudre par atomisation semble mener à des duretés légèrement plus faibles que la poudre de référence sans traitement. Cependant, la proximité des valeurs de dureté est à prendre en considération et l'atomisation ne détériore pas significativement les propriétés mécaniques. De plus, au vu des microstructures, les duretés mesurées sont très intéressantes. En effet, pour une dureté similaire entre les céramiques de référence sans traitement et H600 (12,9GPa contre 12,5GPa), les microstructures sont très différentes avec des tailles de grain moyennes de respectivement  $0,9 \pm 0,3 \mu\text{m}$  et  $4,4 \pm 1,6 \mu\text{m}$ . Il avait été montré que la taille des grains influence la dureté de la céramique, mais la densité et donc l'absence de porosité également (Chapitre I), comme cela a été le cas dans l'étude précédente avec la référence et la céramique A. En effet, la densité de la céramique de référence est de 98% contre une densité supérieure à 99% pour la céramique issue d'une poudre atomisée. Du point de vue de la dureté, l'absence de porosité pour la céramique H600 compense donc sa taille de grains supérieure.

*Les céramiques issues de poudres traitées par spray dryer présentent des propriétés optiques très intéressantes, en particulier la céramique H600 avec une transmission en ligne supérieure à 70% à 650nm, ce qui est possible grâce à une densité supérieure à 99%. Leurs valeurs de dureté ne sont pas très différentes de celle des céramiques issues de la poudre de référence sans traitement, et restent très intéressantes compte tenu de la taille des grains.*

## Conclusion du Chapitre IV

Une approche d'agglomération d'une poudre nanométrique de spinelle a été mise en place afin d'améliorer sa mise en forme. Les différentes études ont mis en évidence l'intérêt d'une agglomération par atomisation de la poudre afin d'obtenir des agglomérats sphériques qui permettent d'obtenir des céramiques denses. L'ajout de polyéthylène glycol a joué un rôle majeur dans la compaction de la poudre par la création d'agglomérats sphériques et l'amélioration des propriétés rhéologiques de la poudre. En effet, le traitement de poudre par atomisation a permis de modifier les caractéristiques de la poudre, comme par exemple la diminution de la *Basic Flowability Energy* (BFE), de la *Compaction Energy* ( $CE_{tap50}$ ) et de la *Specific Energy* (SE) ou l'augmentation de la compressibilité. La modification de ces propriétés a permis d'obtenir des céramiques après frittage et post-traitement HIP transparentes dans le cas des poudres atomisées en présence de PEG400 et PEG600, ou translucides pour celles atomisées avec du PEG200. Les meilleurs résultats ont donc été obtenus par un traitement au spray dryer avec l'utilisation du PEG600 comme liant. Une céramique à grains fins (4-5 $\mu\text{m}$ ) avec une haute qualité optique, avec une transmission en ligne supérieure à 70% à une longueur d'onde de 650nm, a ainsi été élaborée.

D'autres caractérisations des crus plus approfondies pourront être considérées, comme par exemple des mesures de conductivité thermique [217]. De plus, une étude complémentaire concernant l'optimisation du cycle de frittage ou du cycle de post-traitement HIP, en modifiant ces températures, peut être envisagée afin d'améliorer les propriétés optiques et mécaniques de ces céramiques.

Parmi toutes les poudres S38, la poudre obtenue par atomisation avec le PEG600 mène donc aux céramiques avec le meilleur compromis transparence/dureté. Parmi les quatre poudres considérées lors de cette thèse (voir Chapitre III), les poudres S38 et S17 sont celles dont les paramètres de frittage et le procédé de mise en forme ont été les plus étudiés au sein de notre équipe. Il est donc possible de comparer les résultats optimaux obtenus avec la S38, avec ceux obtenus pour la S17. L'utilisation de la poudre S38, de granulométrie plus fine, a permis d'atteindre dans les échantillons après post-HIP une microstructure un peu plus fine (4-5 $\mu\text{m}$  contre 25-60 $\mu\text{m}$  pour la poudre S17). Cependant, cela n'a pas permis d'améliorer de façon très significative les propriétés mécaniques, puisque la valeur de dureté avec la S38 n'est pas beaucoup plus élevée (12,5GPa contre 12,1GPa pour la poudre S17). De plus, la céramique issue de la poudre atomisée avec le PEG600 perd en transparence par rapport à la S17 (71% contre 86% à 650nm). Finalement, la réactivité de la poudre S38, en l'état, n'a pas un apport significatif sur les propriétés mécaniques et optiques. L'optimisation du post-traitement HIP, non menée lors de ce travail de thèse, pourrait cependant améliorer davantage les propriétés des céramiques préparées à partir de cette poudre S38. Le but étant d'atteindre la même transparence que les meilleurs échantillons S17, tout en augmentant de façon plus importante les propriétés mécaniques.

Une autre piste d'amélioration des propriétés mécaniques des céramiques de spinelle transparentes pourrait être l'utilisation de renforts. Il s'agit alors d'ajouter de très petites particules de

céramiques présentant de meilleures propriétés mécaniques que le spinelle, le challenge étant de conserver la transparence des composites obtenus. Cette étude fait l'objet du Chapitre suivant.



## Chapitre V

# Amélioration des propriétés mécaniques par l'utilisation de renforts

Le principal intérêt de l'utilisation de renforts pour les céramiques réside dans l'amélioration de leurs propriétés mécaniques. L'idée est d'accroître simultanément la dureté par l'ajout de phases plus dures ou en limitant la croissance des grains et la ténacité en modifiant les mécanismes de propagation de fissure. Il a été montré que l'ajout d'un renfort d'une dureté supérieure à sa matrice permet une augmentation non négligeable de la dureté globale du composite [156]. Il est également possible de miser sur des mécanismes de renforcement comme la transformation de phase dans le cas de l'ajout de zircon stabilisée en phase quadratique à température ambiante [170, 218]. Dans ce cas précis, l'énergie apportée par la propagation d'une fissure permet une transition des grains quadratiques en grains monocliniques, qui s'accompagne d'une augmentation de volume mettant la fissure en compression.

Dans le cas particulier des céramiques transparentes, l'ajout d'une phase secondaire doit respecter certaines règles pour ne pas altérer la transmission du matériau final. La théorie de Rayleigh-Gans-Debye donne une relation entre la perturbation du signal d'entrée et de sortie par rapport à un objet, qui sera dans notre cas l'ajout du renfort.

La relation d'atténuation d'intensité par diffusion dans un matériau s'exprime par la formule suivante :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\gamma_{diffusion} \cdot L) \quad (V.1)$$

Avec :

$I$  et  $I_0$ , respectivement les intensités finale et initiale du faisceau

$\gamma_{diffusion}$ , le coefficient de diffusion ( $m^{-1}$ )

$L$ , l'épaisseur d'échantillon traversé par le faisceau incident (m)

Dans le cas d'un volume comprenant deux phases d'indices différents, la matrice et la particule ajoutée, le modèle de Rayleigh-Gans exprime le coefficient de diffusion par la formule suivante :

$$\gamma_{diffusion} \approx \frac{2}{3}NVk^4r^3(n\Delta n)^2 \quad (V.2)$$

Avec :

$\gamma_{diffusion}$ , le coefficient de diffusion ( $m^{-1}$ )

$N$ , la densité volumique des particules de phase secondaire ( $m^{-3}$ )

$V$ , le volume de phase secondaire ( $m^3$ )

$k$ , le nombre d'onde  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  ( $m^{-1}$ )

$r$ , le rayon de la particule (m)

$n$ , l'indice de réfraction des particules

$\Delta n$ , la différence d'indice de réfraction matrice/particule

L'utilisation de ces relations a permis d'établir, que pour limiter les pertes d'intensité par l'ajout d'un renfort [219], il faut que le coefficient de diffusion soit le plus faible possible. Pour cela, il faut choisir des renforts avec :

- un indice de réfraction du renfort proche de celui de la matrice,
- des tailles de particules de renforts les plus faibles possible,
- de faibles quantités de renforts ajoutées.

Dans le cadre de ce Chapitre, la poudre de spinelle utilisée est la poudre S38 étudiée dans les chapitres précédents.

## A Amélioration des propriétés mécaniques par l'utilisation de nanodiamants

Le diamant, avec une dureté Vickers estimée aux alentours de 150GPa, est le matériau le plus dur connu [220]. Dans une optique d'amélioration de la dureté du spinelle, il a été choisi d'étudier l'effet d'un ajout de diamants de taille nanométrique (nanodiamants ou NDs).

Comme le montre la théorie de Rayleigh-Gans-Debye, l'introduction d'une phase secondaire va induire des pertes optiques par diffusion de la lumière incidente. L'indice de réfraction du diamant étant très éloigné de celui du spinelle (respectivement 2,41 contre 1,72), il sera très difficile de garder la transparence, même en minimisant la quantité introduite et leur taille. Cependant, les propriétés mécaniques des NDs font d'eux d'excellents candidats pour l'amélioration des propriétés mécaniques des spinelles. Il conviendra dès lors de déterminer la quantité optimale de renfort de façon à obtenir une amélioration significative des propriétés mécaniques tout en conservant un taux de transmission acceptable (75%).

Les équations V.1 et V.2 ont été résolues avec une taille de particules de 9nm (valeur moyenne des tailles des particules de nanodiamants d'après le fournisseur), une longueur d'onde de 650nm (domaine visible) et une épaisseur d'échantillon standard de 4mm, pour différents taux d'ajout de renforts. Les valeurs obtenues ont été rassemblées dans le Tableau V.1 et peuvent être comparées

à la valeur de transmission théorique du spinelle (86,8%). Trois valeurs de taux d'ajout de renfort ont été utilisées dans cette étude : 0,5 ; 1 et 3% en masse par rapport à la poudre de spinelle.

Taux de renfort (pourcentage massique)	0,5%	1%	3%
Transmission spinelle+NDs	84,3%	81,8%	72,8%

TABLEAU V.1 – Transmissions théoriques du spinelle dopé aux NDs pour une épaisseur d'échantillon de 4mm.

D'après ces données, le taux de dopage à 3% en masse est la limite théorique pour garder une transmission convenable pour une application balistique en utilisant des nanodiamants de 9nm.

### A.1. Les nanodiamants

Les nanodiamants utilisés dans cette étude ont été fournis par l'entreprise *RayTechniques Ltd*. Ils ont été synthétisés par un procédé de détonation de charge carbonée. D'après le fournisseur, la taille de cristallite de ces NDs s'étale de 4 à 14nm, pour une surface spécifique de 250 à 180  $m^2/g$ . Quelques impuretés peuvent être présentes, mais elles sont majoritairement composées de résidus de carbone amorphe, graphite et des traces de métaux (Fe, Cu et Ni).

L'approche générale est une mise en suspension des NDs afin de pouvoir réaliser un mélange dans un second temps avec la poudre de spinelle et le traiter par atomisation.

Deux protocoles de mises en suspension des NDs ont été considérés :

- Le premier est une mise en suspension des particules de NDs telles quelles (1%<sub>m</sub>) dans l'eau distillée avec du polyéthylène glycol (PEG600 à 1%<sub>m</sub>). Ce dernier a été ajouté à la suspension de nanodiamant, car il est nécessaire lors de l'étape d'atomisation. Il est donc important de vérifier la stabilité de la suspension de ces NDs en présence de PEG600.
- Le second protocole de mise en suspension est une désagrégation des NDs en suspension par centrifugation et mélange par ultrasons (200W - 45kHz) en présence de dispersant (Darvan C<sup>®</sup>) dans l'eau distillée. Les détails pratiques de ce protocole sont décrits ci-après.

### A.2. Diminution de la taille des agrégats des nanodiamants par centrifugation

Les nano-diamants synthétisés par détonation possèdent de fortes charges de surface, provenant du carbone amorphe et du graphite formés à leur surface. Ces charges conduisent à la formation d'agrégats avec des tailles allant d'1 $\mu$ m à une dizaine de  $\mu$ m, comme le montre la Figure V.1. Ces premières observations par MEB ont été complétées par des mesures granulométriques effectuées sur les suspensions des nanodiamants dans l'eau seule, avant l'utilisation de la centrifugeuse. Ces résultats de granulométrie sont présentés sur la Figure V.2 et révèlent la présence de deux

populations d'agrégats d'environ 1 et 10 $\mu\text{m}$ . De plus, comme la distribution granulométrique est exprimée en volume, cela signifie que la population à 1 $\mu\text{m}$  est présente en grande quantité.

Une taille des renforts trop élevée détériore la transmission optique, comme les équations V.1 et V.2 l'ont montré. Il est donc nécessaire de réduire la taille de ces agglomérats.

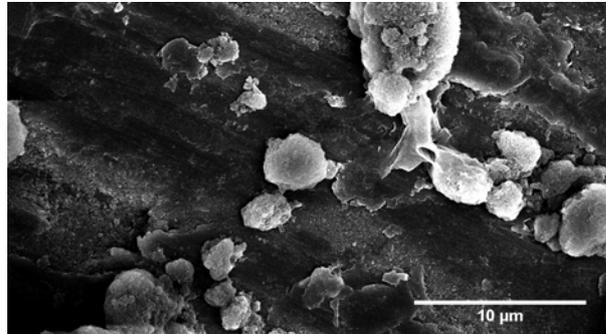


FIGURE V.1 – Observation MEB de la poudre de nanodiamants.

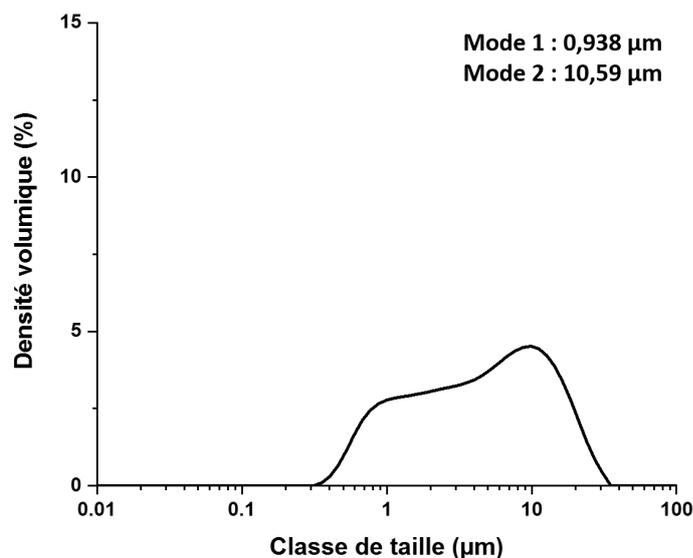


FIGURE V.2 – Analyse granulométrique des nanodiamants mis en suspension dans l'eau seule (1ND).

Chin *et al.* [221] ont montré que l'utilisation d'un dispersant chimique (polyméthacrylate d'ammonium du type Darvan C<sup>®</sup>) permettait de réduire la taille de ces agrégats. La seconde mise en suspension a donc été effectuée en ajoutant 1% en masse de ce dispersant et une analyse granulométrique a été menée. Les résultats de la Figure V.3 montrent une nette diminution de la taille des agrégats avec l'apparition distincte de trois populations (0,1 ; 0,2 et 0,9 $\mu\text{m}$ ).

Koniakhin *et al.* [222] ont montré qu'il était possible de casser les agrégats de nanodiamants par centrifugation d'une suspension aqueuse. Des accélérations de 5000 à 10000G ont été testées sur une centrifugeuse 6-K de *Sigma* avec des durées de 5min à 1h30, avec une mise aux ultrasons

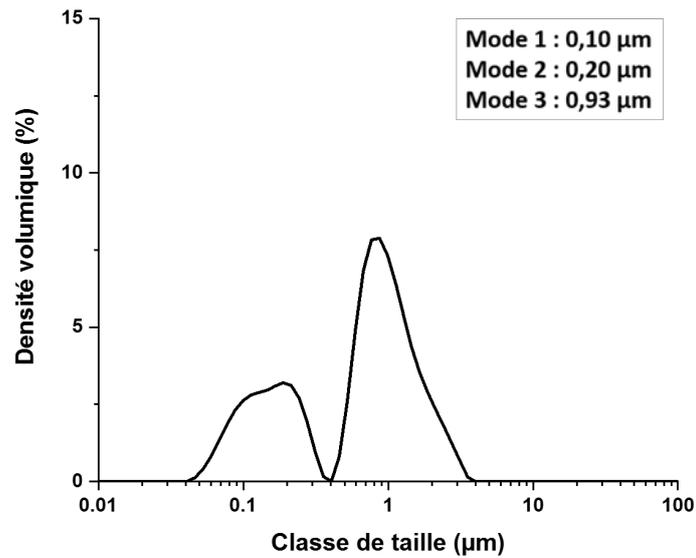


FIGURE V.3 – Analyse granulométrique des nanodiamants mis en suspension avec le dispersant (05ND-DC).

(20kHz) préalable pendant 1h. Le surnageant est prélevé et analysé par granulométrie laser. Une augmentation du temps et de la force d'accélération de centrifugation permet de diminuer considérablement la taille des agrégats, jusqu'à obtenir une seule population de particules de nanodiamant. Le meilleur résultat a été obtenu pour une accélération de 10000G pendant 45 minutes et est présenté sur la Figure V.4.

La granulométrie des NDs de cette suspension présente une configuration monomodale avec un diamètre moyen de 50nm. L'augmentation du temps n'ayant pas permis de diminuer davantage la taille des agglomérats, une durée de 45 minutes pour la centrifugation a été choisie.

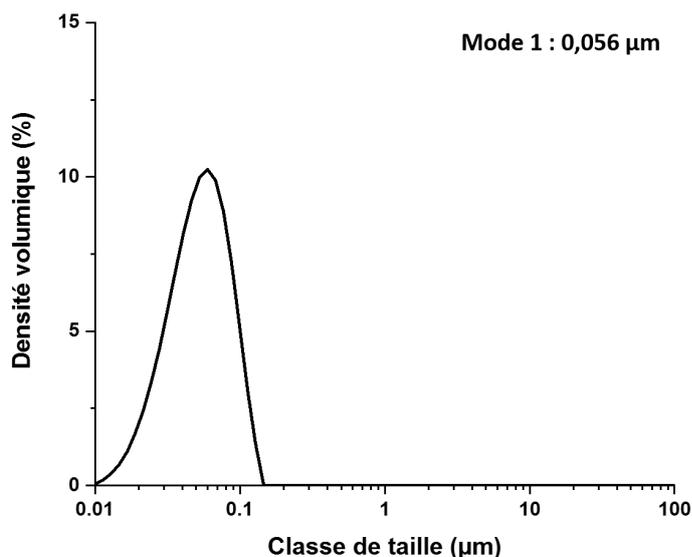


FIGURE V.4 – Analyse granulométrique des nanodiamants mis en suspension selon le second protocole avec 1%*m* de dispersant Darvan C<sup>®</sup> et après centrifugation à 10000G pendant 45 minutes.

### A.3. Nomenclature des mélanges

La nomenclature utilisée lors de cette étude est présentée dans le Tableau V.2.

Nom	Mélange	Diamètre des agrégats de NDs
Ref	Spinelle	Pas de NDs
1ND	Spinelle + 1% <i>m</i> NDs	5 μm
05ND-PEG	Spinelle + 0,5% <i>m</i> NDs et 1% <i>m</i> PEG600	5 μm
1ND-PEG	Spinelle + 1% <i>m</i> NDs et 1% <i>m</i> PEG600	5 μm
3ND-PEG	Spinelle + 3% <i>m</i> NDs et 1% <i>m</i> PEG600	5 μm
05ND-DC	Spinelle + 0,5% <i>m</i> NDs et 1% <i>m</i> Darvan C <sup>®</sup>	0,7 μm
05ND-St	Spinelle + 0,5% <i>m</i> NDs et 1% <i>m</i> Darvan C <sup>®</sup>	50 nm
1ND-St	Spinelle + 1% <i>m</i> NDs et 1% <i>m</i> Darvan C <sup>®</sup>	50 nm
3ND-St	Spinelle + 3% <i>m</i> NDs et 1% <i>m</i> Darvan C <sup>®</sup>	50 nm

TABLEAU V.2 – Nomenclature des échantillons présentés.

Le chiffre devant NDs (nanodiamants) correspond à la teneur (% en masse) en nanodiamants dans la suspension. Les acronymes PEG et DC correspondent respectivement aux additifs polyéthylène

glycol 600 (PEG600) et Darvan C<sup>®</sup>. De plus, l'appellation « St » correspond à l'utilisation de la centrifugeuse pour la suspension contenant le Darvan C<sup>®</sup>.

Une fois les suspensions de nanodiamants préparées, avec le liant PEG600 ou avec le dispersant et le cycle de centrifugation, la poudre de spinelle a été ajoutée à hauteur de 20% en masse par agitation magnétique pendant 20 minutes. Les suspensions ont ensuite été atomisées. L'étape d'atomisation a été effectuée avec un spray-dryer de laboratoire à une température de 120 °C, comme cela est décrit dans le Chapitre II et qui a donné de bons résultats avec la poudre S38 dans le Chapitre IV.

Les poudres granulées sont mises en forme par pressage uniaxial suivi d'une compression isostatique à froid (CIP) (comme présenté dans le Chapitre II).

#### A.4. Traitements thermiques des échantillons avec renforts nanodiamant

Les traitements thermiques comprennent un cycle de déliantage à 380 °C sous air pendant 3 heures afin d'éliminer les additifs organiques (PEG ou Darvan C<sup>®</sup>) sans détériorer les nanodiamants, suivi d'un cycle de frittage à 1250 °C sous vide pendant 2 heures et d'un post-traitement HIP à 1350 °C sous 190MPa pendant 3 heures.

La température de frittage optimale correspond à celle pour laquelle la vitesse de densification est la plus élevée. Afin de déterminer ce paramètre, des mesures de dilatométrie sous vide ont été réalisées sur les mélange de spinelle et NDs à différentes teneurs (0,5%, 1% et 3%), selon les conditions vues dans le Chapitre II. Ces résultats sont présentés Figure V.5.

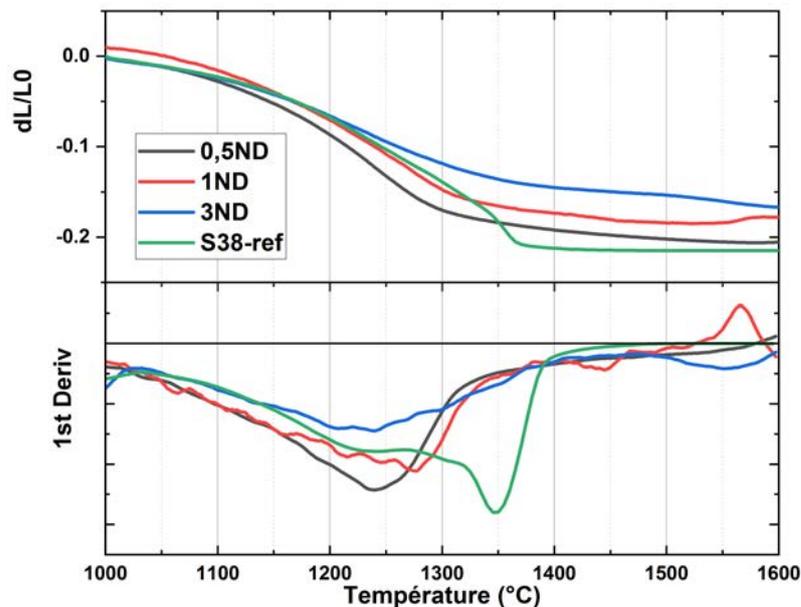


FIGURE V.5 – Analyses dilatométriques sous vide de 1000 à 1600 °C des mélanges à différentes teneurs de nanodiamants et de la référence et détermination de la température de frittage optimale par le biais de la dérivée première.

Il semblerait que l'ajout de particules de NDs modifie la cinétique de densification du spinelle. En effet, en présence de NDs, les courbes dilatométriques ont la même allure quel que soit le taux de NDs, mais cette allure est différente de celle obtenue pour le spinelle seul. Les courbes des échantillons contenant des NDs montrent des vitesses de retrait maximales à 1250°C pour l'échantillon 0,5ND, contre 1275°C pour l'échantillon 1ND et 1250°C pour l'échantillon 3ND. Cette température de frittage est inférieure à la température de densification maximale de la poudre de référence telle quelle (1350 °C). Cette observation peut être expliquée par la transformation des NDs qui se dégraderaient en s'oxydant pour former du monoxyde carbone. La formation de lacunes en oxygène dans le spinelle due à la réaction avec le carbone pourrait expliquer la diminution de la température de densification des composites (1225-1250°C) par rapport à la matrice seule (1300°C). De plus, on peut remarquer que plus le taux de NDs est important, plus le retrait final est faible, le plus fort retrait étant obtenu pour la poudre S38 seule. Ce retrait plus faible avec les NDs semble indiquer que le matériau reste plus poreux. L'observation des microstructures après frittage, dans la suite de l'étude, permettra de confirmer ce constat. Quoi qu'il en soit, pour tous les échantillons contenant des NDs, la vitesse maximale de densification est observée aux alentours de 1250°C, comme mentionné précédemment. C'est donc cette température qui sera prise en compte pour le cycle de frittage dans la suite de l'étude.

À la sortie du four les échantillons présentaient tous un noircissement important comparé à l'échantillon de spinelle sans nano-diamant (Figure V.6). Cette coloration peut s'expliquer par la formation de carbone. Cette phase pourrait provenir du carbone graphite ou amorphe présent sous forme d'impureté à la surface des nano-diamants utilisés ou des diamants eux-mêmes qui se seraient dégradés. Afin de vérifier ces hypothèses, des observations par MEB et DRX ont été menées sur les échantillons afin de vérifier l'état des nano-diamants ou sous quelle forme ils se présentent.



FIGURE V.6 – Photographies des échantillons sans NDs, avec 0,5%<sub>m</sub> et 3%<sub>m</sub> de NDs après frittage sous vide à 1250 °C.

Les NDs des échantillons ND-PEG mesurent une dizaine de microns après l'étape de frittage, et ont donc pu être facilement observés par MEB et EDS par détection de l'élément carbone. La Figure V.7 montre la surface de l'échantillon 1ND-PEG sur laquelle on peut distinguer une particule composée de carbone d'un diamètre d'environ 7µm. Les NDs présentaient une taille de 5µm lors de la mise en suspension. Il semblerait que les NDs se dégradent en graphite lors du frittage, ce qui augmenterait légèrement leur taille. Le renfort ne semble plus se présenter sous la forme des nanodiamants du départ.

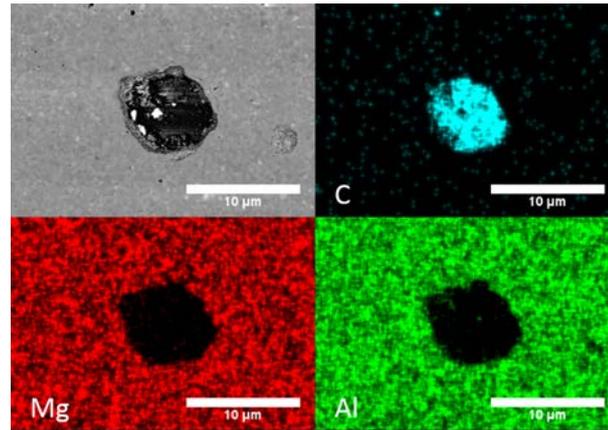


FIGURE V.7 – Cartographie EDS d'une inclusion riche en carbone.

Parallèlement, des analyses DRX ont été effectuées, mais elles n'ont montré aucune raie caractéristique du diamant, ni du carbone graphite sur aucun des échantillons renforcés aux NDs. Ceci indique que les NDs se sont dégradés lors du traitement thermique et/ou que les quantités de NDs (ou d'autres phases cristallines de carbone) sont trop faibles pour être détectées par diffraction de rayons X. Cependant, la coloration noire des échantillons après l'étape de frittage semble aller dans le sens d'une dégradation des renforts de nanodiamant en une autre phase de carbone.

Une simulation thermodynamique a été réalisée à l'aide du logiciel HSC sur un système spinelle/diamant, sous vide. Les résultats rassemblés dans la Figure V.8 montrent que le diamant est sujet à une dégradation autour de 950 °C. Malgré l'atmosphère sous vide du four qui devrait protéger les NDs, l'environnement oxydant du spinelle semble conduire d'un point de vue thermique à la formation d'une phase gazeuse de monoxyde de carbone, avec une réaction entre le carbone du diamant et l'oxygène du spinelle qui conduit à la formation du gaz CO, l'évaporation du magnésium du spinelle sous forme gazeuse et la formation d'une phase alumine. Cette simulation thermodynamique peut permettre d'expliquer la dégradation des renforts de nanodiamants durant l'étape de frittage et confirmerait la formation de lacunes d'oxygène dans le spinelle.

La densité relative de ces échantillons a été mesurée par la méthode d'Archimède (Figure V.9). On ne constate pas de différences significatives entre les deux protocoles de dispersion des NDs qui avaient conduit à des tailles d'agglomérats bien différentes : ajout de PEG ( $d_{50} = 5\mu\text{m}$ ) ou désagrégation par centrifugation et ajout de dispersant ( $d_{50} = 50\text{nm}$ ).

Dans tous les cas, il apparaît que l'augmentation de la teneur initiale en NDs entraîne une augmentation de la porosité globale des échantillons (Figure V.10), ce qui est en accord avec l'hypothèse de l'oxydation et l'élimination des NDs lors du traitement de frittage. Ce phénomène s'avère problématique pour la suite du traitement thermique, car le post-traitement HIP ne pourra pas éliminer la porosité ouverte et aura peu d'efficacité dans l'élimination d'une porosité

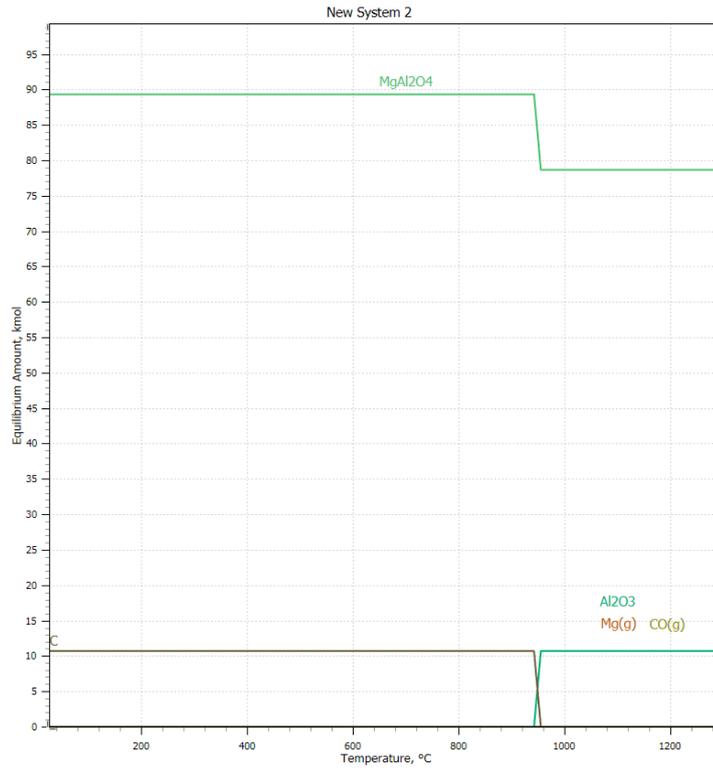


FIGURE V.8 – Observation des équilibres thermodynamiques entre les nanodiamants et le spinelle lors d’un frittage jusqu’à 1250 °C, à l’aide du logiciel HSC pour un système carbone diamant et spinelle sous vide.

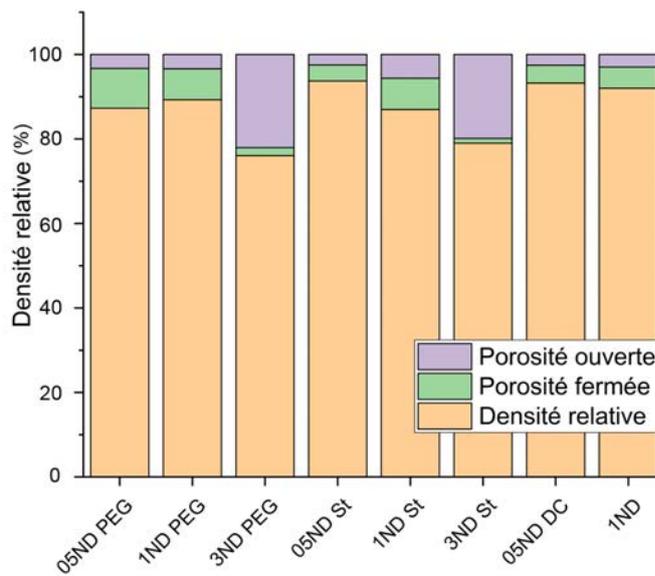


FIGURE V.9 – Densités relatives et répartition de la porosité des échantillons après frittage sous vide à 1250 °C pendant 2h.

fermée contenant du gaz issu de la décomposition des NDs. En effet, avec un ajout de 0,5%*m* de NDs, une densité relative de 94% est observée, contre 86% avec 1%*m* de NDs et 78% avec 3%*m*. L'échantillon sans préparation des NDs (1ND) semble présenter la densité relative la plus élevée avec le taux de NDs le plus grand, avec une densité de 94%.

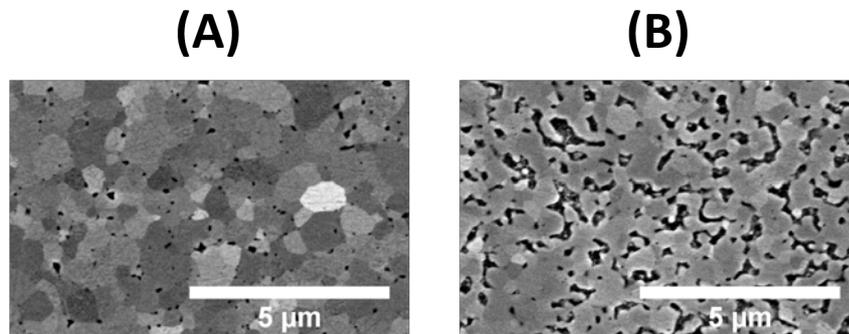


FIGURE V.10 – Observations MEB des échantillons de spinelle renforcés à 0,5%*m* de NDs (A) et avec 3%*m* de NDs (B) après frittage sous vide à 1250 °C.

#### A.5. Conclusion

L'objectif de l'étude était d'introduire des particules de diamant nanométriques dans des échantillons de céramique polycristalline de spinelle  $MgAl_2O_4$ , afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques sans trop altérer la transparence. La poudre a été obtenue par atomisation d'une suspension de spinelle et de nanodiamants. Cette poudre a ensuite été mise en forme et traitée thermiquement.

Après l'étape de frittage, les échantillons présentaient un noircissement qui a été relié à la formation d'une phase gazeuse de monoxyde de carbone causée par la dégradation des renforts de nanodiamants. L'évaporation du monoxyde de carbone a, dans le cas des échantillons avec le taux de NDs le plus important, causé la formation d'une forte porosité, freinant la densification. De plus, le noircissement s'avère tout à fait délétère à l'obtention d'une transparence dans les fenêtres optiques du visible et de l'infrarouge. Des lacunes d'oxygène peuvent également se former par la réaction entre le carbone et l'oxygène du spinelle. Au vu des faibles densités après l'étape de frittage, de la forte probabilité d'une décomposition des NDs entraînant le noircissement des pièces, nous n'avons pas poursuivi cette étude par un post-traitement HIP et nous sommes intéressés à d'autres types de renfort.

## B Amélioration des propriétés mécaniques par l'utilisation de zirconne et d'alumine

Deux autres types de renforts, à savoir l'alumine et la zirconne, ont été testés dans le but d'augmenter la dureté et la ténacité des céramiques de spinelle transparentes.

Le premier candidat est l'alumine  $\alpha$ . Il s'agit d'un matériau certes de système cristallin rhomboédrique, mais possédant l'indice de réfraction le plus proche de celui du spinelle (1,76-1,77 contre 1,72). Pour pallier le fait que l'alumine ne présente pas une structure cubique, des poudres nanométriques sont utilisées. L'alumine étant biréfringente, il s'agit d'avoir une taille de grains la plus petite possible afin d'atteindre une bonne transparence [223]. La poudre sélectionnée est l'alumine  $\alpha$  « 40nm » de la société IOLITEC. L'intitulé « 40nm » correspond à la taille de cristallite mesurée par le fournisseur par DRX.

Le second candidat qui a été étudié est la zircone ( $ZrO_2$ ) quadratique stabilisée à l'oxyde d'yttrium. Il s'agit d'une poudre ayant un indice de réfraction différent de celui du spinelle (2,21 pour la zircone contre 1,72 pour le spinelle). La poudre choisie est la nuance 3YS-E de la société TOSOH Corporation. L'intitulé 3YS indique qu'il s'agit d'une zircone stabilisée par l'oxyde d'yttrium ajouté à hauteur de 3% molaire. En dépit de son indice de réfraction, assez éloigné du spinelle, cette étude a été réalisée avec cette poudre commerciale, afin de vérifier quel pourrait être le gain en termes de propriétés mécaniques, même si la perte de transparence inhérente à l'ajout de cette phase dans le spinelle est très importante (voir Tableau V.3).

Les valeurs de transmissions théoriques des composites ont été calculées à partir des équations V.1 et V.2 pour une taille de particules de 150nm pour l'alumine et 156nm pour la zircone (valeurs correspondant à la taille moyenne des agglomérats), une longueur d'onde de 650nm (domaine visible) et une longueur d'onde de 2250nm (proche infrarouge) et une épaisseur d'échantillon standard de 4mm, pour différents taux d'ajout de renforts. Les valeurs obtenues ont été rassemblées dans le Tableau V.3 et comparées à la valeur de transmission théorique du spinelle (86,8%).

Longueur d'onde		650nm		2250nm	
Teneur en renforts		1% <sub>m</sub>	3% <sub>m</sub>	1% <sub>m</sub>	3% <sub>m</sub>
Transmission théorique	Alumine	40,2%	8,6%	86,5%	85,9%
	Zircone	0%	0%	35,2%	5,8%

TABLEAU V.3 – Transmissions théoriques des composites spinelle/alumine et spinelle/zircone pour une épaisseur d'échantillon de 4mm.

Les valeurs de transmissions calculées sont très faibles pour les deux types de renforts, sauf dans le domaine proche infrarouge où l'utilisation de l'alumine ne semblent pas trop néfaste pour la transparence, et ce quelle que soit la teneur en renforts (86%). Il serait intéressant de travailler avec des renforts de tailles plus faibles, mais l'étude va tout de même être effectuée avec ces poudres afin de vérifier si les résultats expérimentaux correspondent bien à ces valeurs théoriques.

## B.1. Étude des poudres de renforts

### a. Morphologie des poudres

Des images MEB ont été réalisées sur ces deux poudres (Figure V.11 et V.12). On peut constater que l'alumine présente une hétérogénéité granulaire (*a priori* trimodale), ainsi qu'une géométrie

sous forme de plaquettes. Les tailles des particules n'ont pas été mesurées précisément, mais il a été observé une première population de particules pseudo-sphériques présentant des diamètres inférieurs à 60nm, une seconde population est composée de plaquettes de 300 à 400nm avec une épaisseur d'environ 50nm et la dernière population est composée de plaquettes beaucoup plus grosses entre 1 et 2 $\mu$ m dans leur plus grande dimension avec une épaisseur de 100 à 200nm.

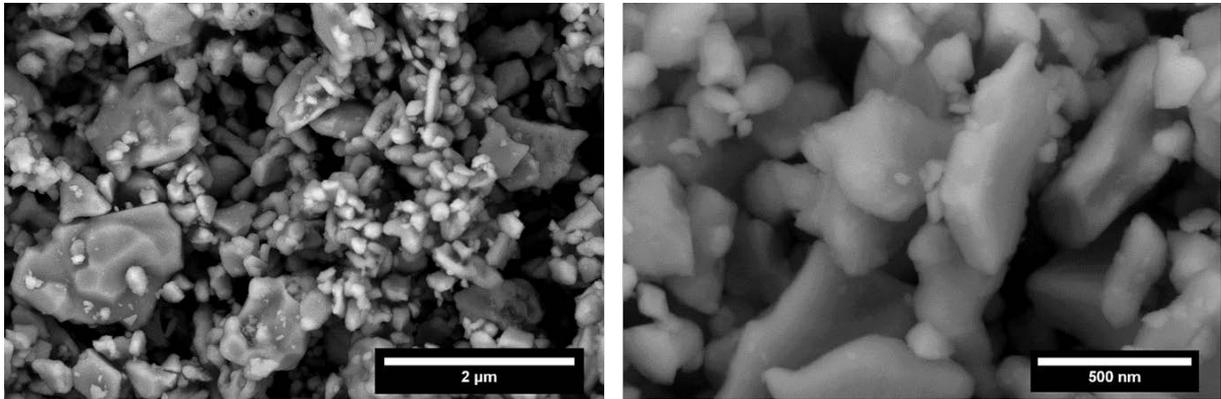


FIGURE V.11 – Poudre d'alumine  $\alpha$  à différents grossissements.

Concernant la zircone, la poudre est plus homogène et présente une forme plutôt sphérique. La taille moyenne des particules est de  $136 \pm 19$ nm (Figure V.12).

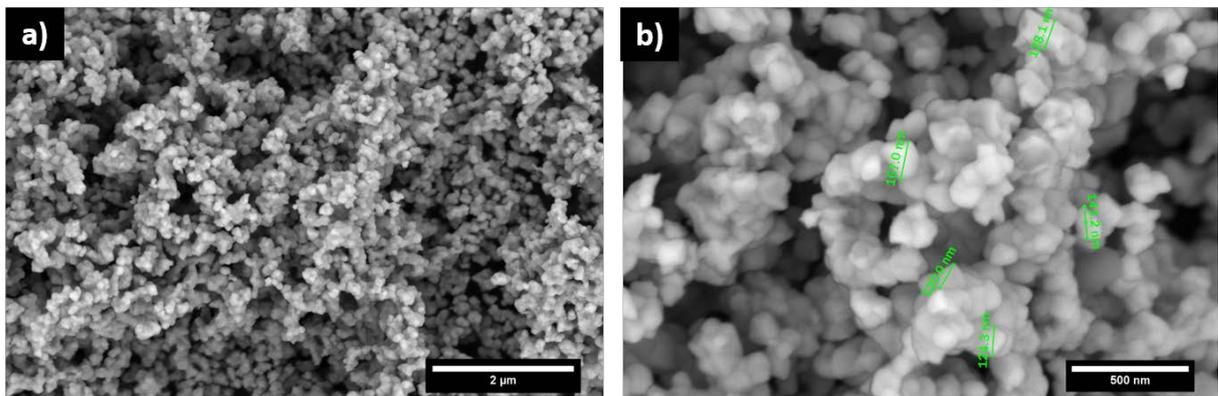


FIGURE V.12 – Poudre de zircone yttrée (a) et série de mesures de tailles granulaires (b).

#### b. Surface spécifique BET des poudres

Les surfaces spécifiques des deux renforts ont été mesurées par la méthode BET et donnent respectivement, pour l'alumine et la zircone,  $9,51 \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $6,77 \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ces valeurs correspondent bien à celles indiquées par le fournisseur. En effet, d'après la formule de calcul de diamètre équivalent moyen à partir de la surface spécifique, on obtient une taille de particule de 160nm pour l'alumine et 156nm pour la zircone, quand le fournisseur annonce des valeurs de 150nm et 156nm, respectivement. En ce qui concerne la zircone yttrée, on remarque une

très bonne adéquation entre les diamètres moyens en comparant les méthodes MEB et BET. En revanche, pour l'alumine, la comparaison de la valeur calculée à partir de la surface spécifique (160nm) avec les tailles mesurées par MEB est plus compliquée. En effet, trois populations de particules ont été observées par MEB : une population inférieure à 60nm, une seconde de 50x400nm et une dernière de 200x1000 à 2000nm. Le diamètre BET calculé est bien intermédiaire aux valeurs observées par MEB. De plus, la forme de plaquettes des deux populations les plus grosses rend difficile l'interprétation de la valeur BET (modèle de particules sphériques). Pour la suite, cette valeur BET sera prise en compte pour les calculs, comme cela a été le cas pour les calculs de transmissions théoriques du Tableau V.3.

### c. Phases cristallines présentes dans les poudres

L'analyse par DRX de l'alumine (Figure V.13) confirme qu'il s'agit bien d'un matériau monophasé. Le diffractogramme met en évidence une phase rhomboédrique ce qui est en accord avec la fiche caractéristique du fournisseur. Pour la poudre de zircone, il est mis en évidence la présence de deux phases. La zircone yttrée de structure cristallographique quadratique est présente à 66% en volume avec de la zircone baddeleyite de structure monoclinique à hauteur de 34% en volume.

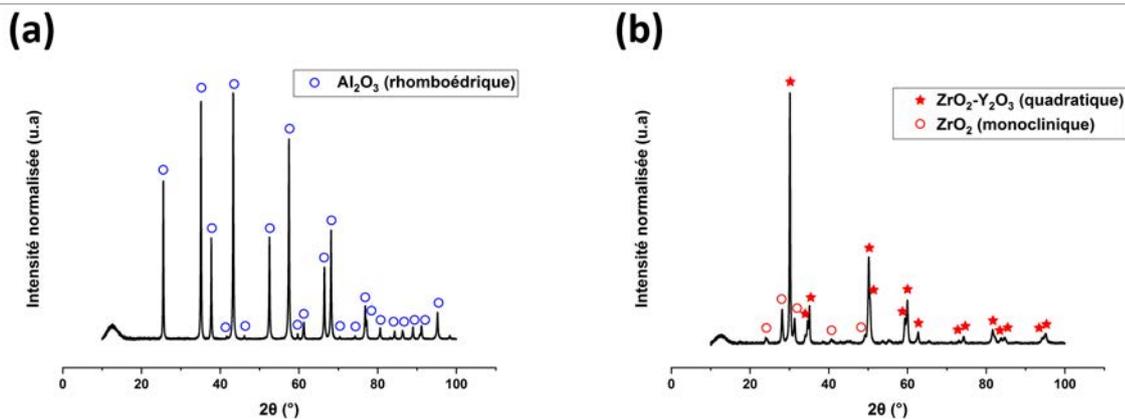


FIGURE V.13 – Diffractogrammes de l'alumine- $\alpha$  (a) et de la zircone yttrée (b).

### d. Étude de stabilité

Il est nécessaire de préparer des suspensions stables et d'optimiser l'étape de séchage-granulation par « spray drying » afin d'obtenir des poudres atomisées homogènes. Deux types de milieu de dispersion ont été testés : l'eau distillée et l'éthanol pur à 99%. Les mélanges renforts/solvant/liant sont alors réalisés dans des tubes à essais, avec comme liant le PEG600 ; mais sans dispersant. L'évolution de la stabilité est observée via une série de photos prise à  $t=0$ ,  $t=15\text{min}$  et  $t=18\text{h}$  (Figure V.14).

Au vu des observations dans le temps, la meilleure stabilité de l'alumine est observée dans l'éthanol (stable jusqu'à environ  $t=15\text{min}$  sans agitation) tandis que la zircono est plus stable dans l'eau (toujours stable après 18h sans agitation).

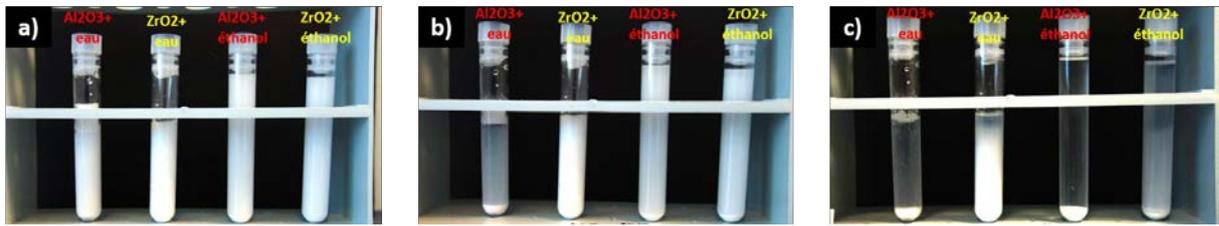


FIGURE V.14 – Évolution de la stabilité à (a)  $t=0$ , (b)  $t=15\text{ min}$  et (c)  $t=18\text{ h}$ .

Les composites avec l'alumine ont été préparés dans l'éthanol et ceux avec la zircono dans l'eau distillée.

## B.2. Réalisation des mélanges composites

La réalisation des mélanges par voie liquide s'est effectuée en mélangeant dans un premier temps la poudre de spinelle S38 (20% en masse par rapport au mélange), le solvant et les renforts (1% ou 3% en masse par rapport à la poudre de spinelle) par agitation magnétique à 500rpm pendant une heure. Le liant (PEG600 à hauteur de 1% en masse par rapport à la poudre de spinelle) est ensuite ajouté à la suspension. Puis l'ensemble est laissé sous agitation à 500rpm pendant 24h.

La réalisation des mélanges par voie sèche s'est effectuée en mélangeant la poudre de spinelle S38 et les renforts (1% ou 3% en masse par rapport à la poudre de spinelle) dans un flacon. Le mélange a ensuite été mélangé au Turbula<sup>®</sup> pendant 4h avec des billes de zircono ou d'alumine en fonction du type de renforts utilisé.

L'ensemble des mélanges est rassemblé dans le Tableau V.4 et cette nomenclature est expliquée par la Figure V.15. L'impact de la teneur de renforts a été étudié en commençant par une teneur de 1% en masse de renforts puis cette teneur a été augmentée à 3% en masse de renforts. Lors de l'utilisation de la voie liquide, le PEG600 a été utilisé en tant que liant à hauteur de 1% en masse dans un premier temps puis 3% en masse dans un second temps.

Les appellations « Turb » et « P » correspondent respectivement au Turbula<sup>®</sup> et au Spray dryer. Les lettres A et Z correspondent respectivement aux renforts alumine et zircono. L'appellation P1 et P3 correspondent à une teneur de 1% et 3% en masse de PEG600.

Les renforts ont été ajoutés à la matrice de spinelle à des teneurs très faibles (1%<sub>m</sub> et 3%<sub>m</sub>) afin de limiter l'impact sur la transparence (voir Tableau V.3).

Pour les interprétations des résultats dans la suite de l'étude, les pourcentages en volume des renforts doivent être connus. Pour l'alumine, 1% en masse équivaut à 0,9% en volume et 3% en masse équivaut à 2,7% en volume, en prenant une densité de 3,58 pour le spinelle et 3,98 pour

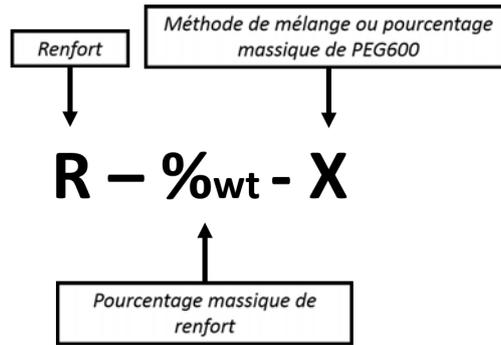


FIGURE V.15 – Nomenclature utilisée lors de cette étude.

Nomenclature	Composition
Référence	S38 + 1% <i>m</i> PEG600 (voie liquide dans l'éthanol) [H600 du Chapitre IV]
A-1-Turb	S38 + 1% <i>m</i> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (voie sèche)
Z-1-Turb	S38 + 1% <i>m</i> ZrO <sub>2</sub> (voie sèche)
A-1-P1	S38 + 1% <i>m</i> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1% <i>m</i> PEG600 (voie liquide dans l'éthanol)
Z-1-P1	S38 + 1% <i>m</i> ZrO <sub>2</sub> + 1% <i>m</i> PEG600 (voie liquide dans l'eau)
A-3-Turb	S38 + 3% <i>m</i> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (voie sèche)
Z-3-Turb	S38 + 3% <i>m</i> ZrO <sub>2</sub> (voie sèche)
A-3-P1	S38 + 3% <i>m</i> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1% <i>m</i> PEG600 (voie liquide dans l'éthanol)
Z-3-P1	S38 + 3% <i>m</i> ZrO <sub>2</sub> + 1% <i>m</i> PEG600 (voie liquide dans l'eau)
A-1-P3	S38 + 1% <i>m</i> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3% <i>m</i> PEG600 (voie liquide dans l'éthanol)
Z-1-P3	S38 + 1% <i>m</i> ZrO <sub>2</sub> + 3% <i>m</i> PEG600 (voie liquide dans l'eau)
A-3-P3	S38 + 3% <i>m</i> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3% <i>m</i> PEG600 (voie liquide dans l'éthanol)
Z-3-P3	S38 + 3% <i>m</i> ZrO <sub>2</sub> + 3% <i>m</i> PEG600 (voie liquide dans l'eau)

TABLEAU V.4 – Tableau rassemblant l'ensemble des mélanges étudiés.

l'alumine. Pour la zircone, en prenant en compte une densité de 5,9 (66% en volume de la phase quadratique de densité 6,05 et 34% de baddeleyite de densité 5,6), 1% en masse correspond à 0,6% en volume et 3% en masse correspond à 1,8% en volume.

### B.3. Caractérisation des mélanges à 1% de renforts et des composites densifiés

Il s'agit dans cette partie, d'effectuer et d'analyser les mélanges spinelle/renforts en voie liquide et en voie sèche, avec une teneur de 1% en masse de renforts. Les deux renforts ont été analysés et les méthodes de mélange utilisées, mélange au Turbula® ou Spray dryer ont été comparées.

#### a. Analyses des mélanges de poudre

Les analyses DRX de la Figure V.16 ont permis de mettre en évidence les différentes phases présentes dans les mélanges. Dans chacun des mélanges, la phase majoritaire est le spinelle cubique à hauteur de 97%, avec une phase minoritaire d'oxyde de magnésium libre à hauteur de 2%, ce qui est cohérent avec les chapitres précédents. Une troisième phase sous la forme de traces

est présente dans chacun des mélanges et diffère en fonction du renforts utilisé. Il est possible d'affirmer la présence de ces traces de renforts au sein des mélanges, mais il est impossible d'en donner les proportions exactes, car la teneur est très proche de la limite de quantification en DRX. Les diffractogrammes sont similaires pour les mélanges au Turbula®.

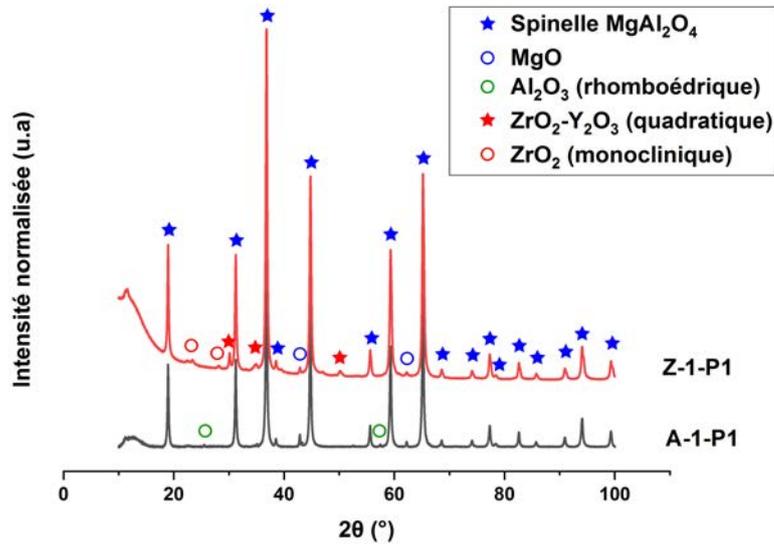


FIGURE V.16 – Diffractogramme des mélanges A-1-P1 et Z-1-P1.

D'après les observations au MEB des mélanges voies sèche et liquide, le fait de mettre en suspension les poudres puis de les atomiser permet comme attendu d'obtenir plus d'uniformité en taille d'agglomérats qu'en effectuant ces mêmes mélanges au Turbula® (Figure V.17). L'atomisation est une étape de mélange et de séchage permettant normalement la formation d'agglomérats sphériques de spinelle et de renforts, contrairement au mélange à sec sans liant au Turbula® qui ne fait que mélanger les poudres de spinelle et de renforts et peut conduire alors à une agglomération moins contrôlée. Cependant, il est très étonnant de ne pas obtenir de gros agglomérats sphériques après l'atomisation de la poudre.

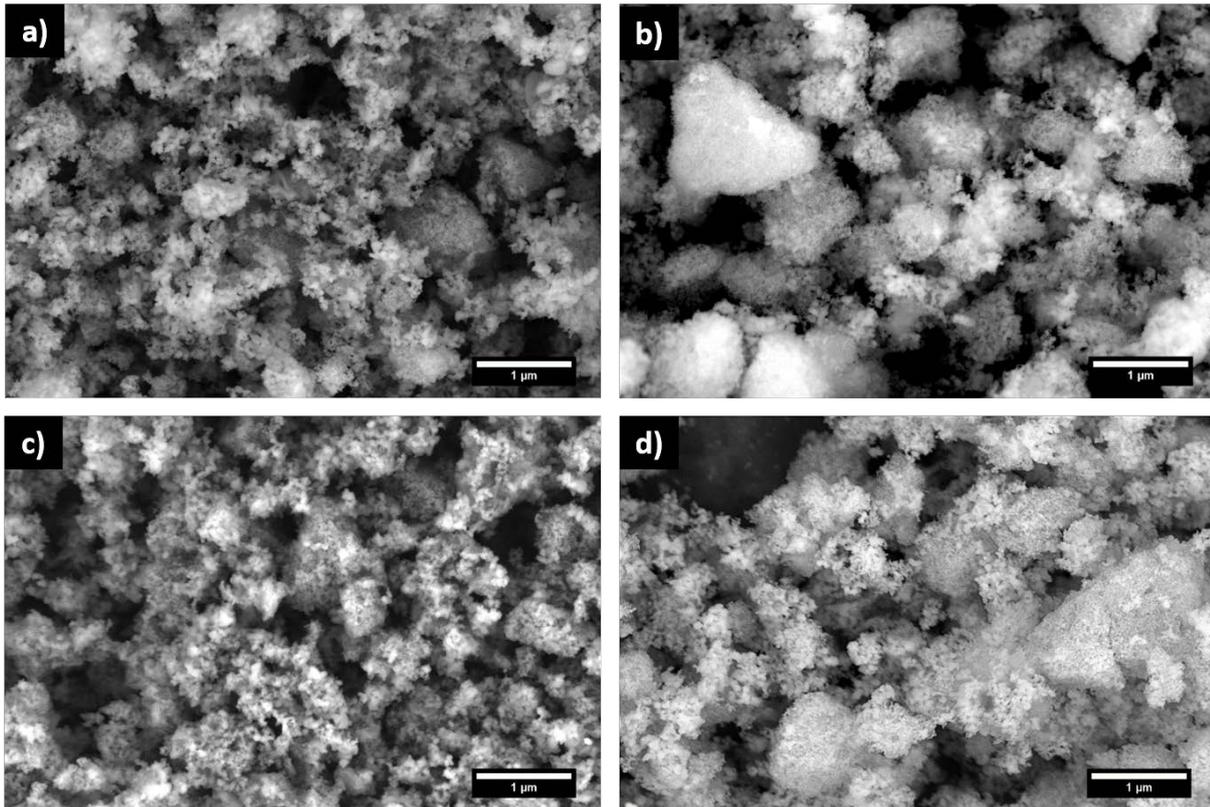


FIGURE V.17 – Observations au MEB de la poudre spinelle/alumine après spray dryer (a) et après Turbula® (b) et de la poudre spinelle/zircone après spray dryer (c) et après Turbula® (d) (1% de renforts).

*b. Analyses des mélanges après traitements thermiques*

Les mélanges de poudres ont été ensuite mis en forme par pressage uniaxial à 50MPa, suivi d'un pressage isostatique à froid à 300MPa (Chapitre II). Ces crus ainsi formés ont été ensuite déliantés sous air à 800 °C pendant 1h puis frittés à 1350 °C pendant 2h. Un post-traitement par HIP a également été effectué à 1450 °C pendant 3h sous 190MPa.

Lorsque l'étude DRX est effectuée après frittage et post-traitement HIP, il y a disparition totale du MgO libre dans les quatre échantillons. L'alumine n'est plus détectée par DRX après frittage, que le mélange ait été fait au Turbula® ou par spray drying. Quelle que soit la technique de mélange employée pour ajouter la zircone, deux pics caractéristiques de la zircone quadratiques sont visibles, mais très peu intenses, alors que la zircone monoclinique n'est plus du tout observée par DRX (Figure V.18).

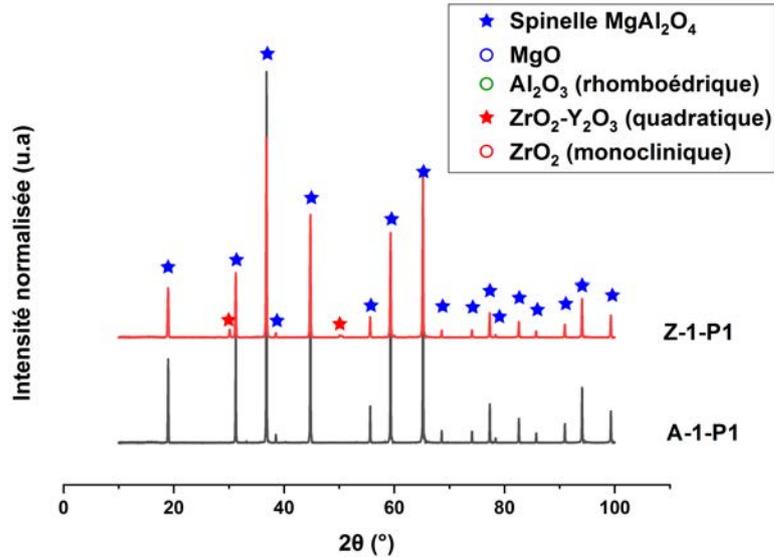


FIGURE V.18 – Diffractogramme des échantillons frittés A-1-P1 et Z-1-P1.

Les échantillons après le post-traitement HIP ont été observés par MEB et les observations sont rassemblées Figure V.19.

Comme le montrent les clichés MEB ci-dessus, le phénomène le plus marquant est la diminution de la croissance granulaire de la matrice en présence des particules de renforts. Ce phénomène est décrit par l'équation de Zener V.3, vu dans le Chapitre I [158] :

$$d_{max} = \frac{8r_i}{3f_i} \quad (V.3)$$

Avec :

$d_{max}$ , la taille maximale des grains de la matrice ( $\mu\text{m}$ )

$r_i$ , le rayon des inclusions ( $\mu\text{m}$ )

$f_i$ , la fraction volumique des inclusions

L'équation V.3 démontre que la taille des grains de la matrice va dépendre de la taille des inclusions ( $r_i$ ) et est inversement proportionnelle à la fraction volumique de ces inclusions. Or, les particules de zirconium (156nm d'après la BET) sont légèrement plus petites que celles d'alumine (160nm d'après la BET), mais surtout la fraction volumique de la zirconium est plus faible (0,6%vol) que celle de l'alumine (0,9%vol). C'est pourquoi le  $d_{max}$  de la matrice avec l'ajout d'alumine est plus faible que le  $d_{max}$  avec l'ajout de zirconium. Pour un même pourcentage en masse, il y a moins de particules de zirconium que de particules d'alumine. En conséquence, l'échantillon fritté avec 1% en masse d'alumine présente une taille de grains moyenne de  $2,2 \pm 0,7\mu\text{m}$  contre  $4,6 \pm 0,8\mu\text{m}$  pour l'échantillon chargé avec 1% en masse de zirconium, taille comparable à la taille des grains de la poudre de référence (H600 du Chapitre IV) avec une taille moyenne de  $4,4 \pm 1,6\mu\text{m}$ . On

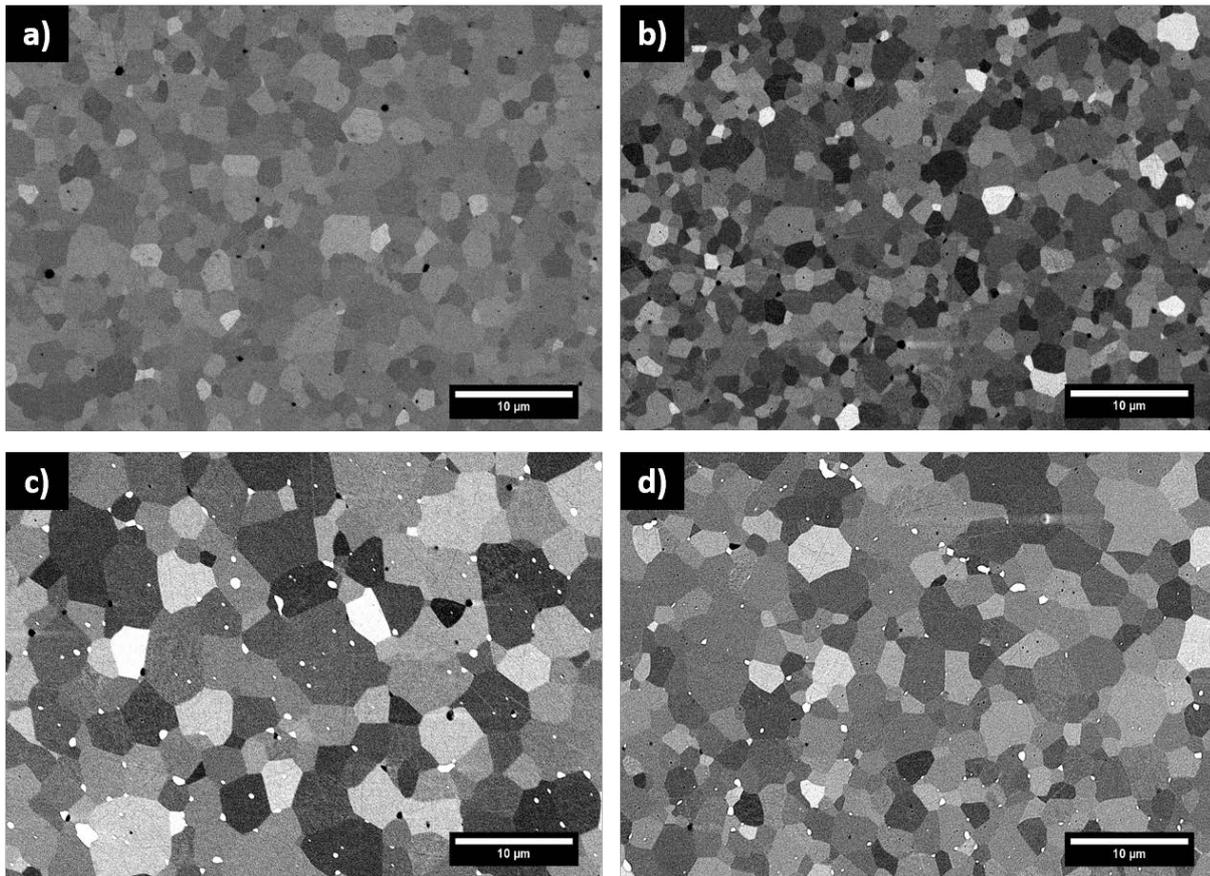


FIGURE V.19 – Observations au MEB des échantillons après post-traitement HIP. Spinelle/alumine : mélange par spray dryer (a) et Turbula® (b). Spinelle/zircone : mélange par spray dryer (c) et Turbula® (d) (1% renforts).

retrouve donc bien le « pinning-effect » décrit par l'équation de Zener V.3 avec l'alumine en tant que renfort. Cependant, l'effet n'est pas visible sur l'échantillon renforcé avec la zircone.

Comme on pouvait le prévoir, les grains de zircone (petits grains apparaissant blancs sur les images MEB) sont plus uniformément répartis dans la microstructure de l'échantillon préparé au spray dryer par rapport au mélange de poudres réalisé à sec au Turbula®.

### c. Augmentation de la teneur en liant en voie liquide

Par la suite, ces mêmes mélanges à 1% de renforts ont été effectués en augmentant la quantité de liant (PEG600) à 3% en masse par rapport à la poudre de spinelle. Cette étude a été menée dans le but de voir si l'augmentation de la quantité de liant peut avoir un impact sur le mélange de poudre et ainsi sur la microstructure de la céramique, pour ensuite essayer d'augmenter la quantité de renforts. Pour rappel, ces échantillons sont notés P3 dans le Tableau V.4.

Les images par MEB des poudres composites spinelle/alumine  $\alpha$  contenant 1 ou 3% en masse de PEG600 et des microstructures des échantillons densifiés sont présentées à la Figure V.20. On constate une plus forte agglomération de la poudre lorsque le pourcentage de PEG600 augmente.

En effet, les agglomérats de la poudre A-1-P1 présentent une taille moyenne de  $435 \pm 105\text{nm}$  contre une taille moyenne de  $734 \pm 299\text{nm}$  pour le mélange A-1-P3. L'augmentation de la teneur en liant a donc influencé la formation d'agglomérats avec des tailles plus conséquentes.

L'augmentation de la teneur en liant (PEG600) se traduit également par une diminution notable de la taille moyenne des grains dans les échantillons après HIP. En effet, la céramique A-1-P1 après post-traitement HIP présente une taille moyenne de  $2,2 \pm 0,7\mu\text{m}$ , alors que la céramique A-1-P3 présente des grains plus fins avec une taille moyenne de  $1,4 \pm 0,3\mu\text{m}$ . Cet effet est semblable à celui rencontré lors du Chapitre IV, mais les causes sont différentes. La diminution de la taille des grains était liée dans le Chapitre IV à une augmentation de la masse moléculaire du PEG, alors que dans cette étude l'effet est relié à l'augmentation du pourcentage de PEG. Des agglomérats plus gros conduisent à des grains plus petits dans les deux cas.

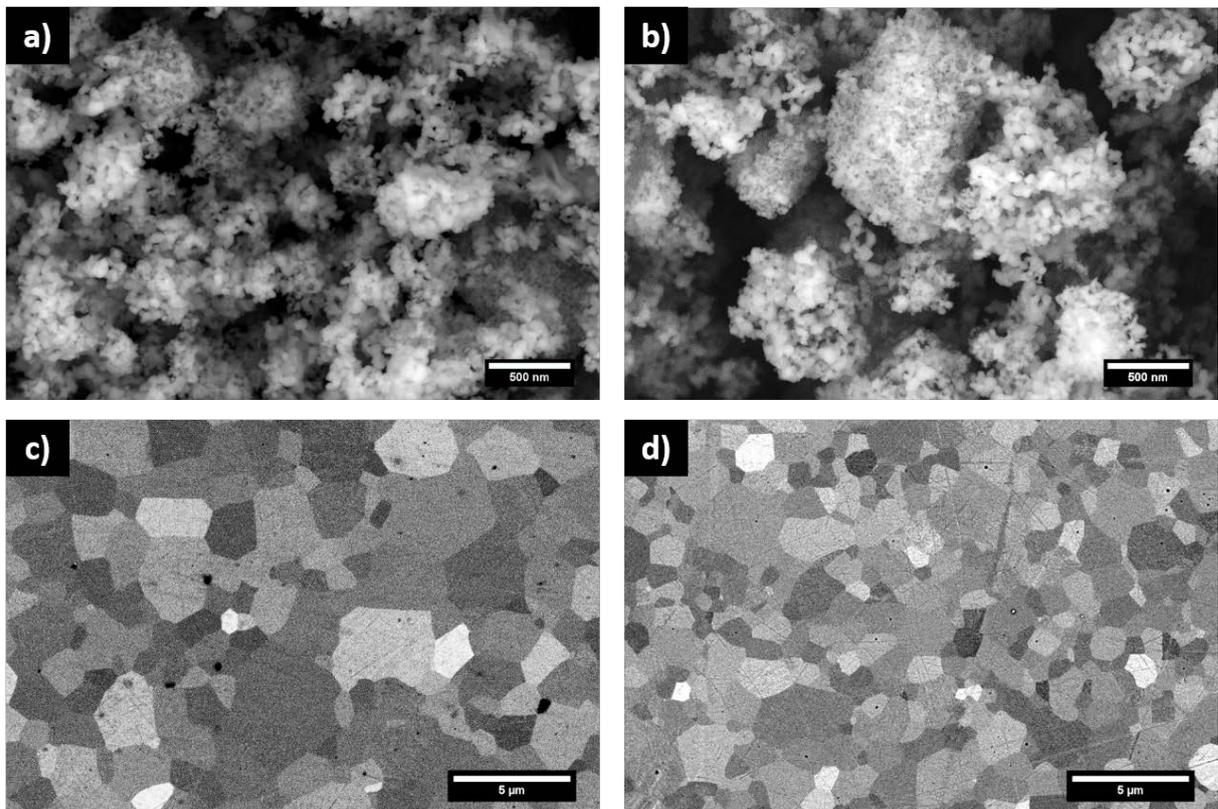


FIGURE V.20 – Comparaison des observations au MEB des poudres atomisées et échantillons après post-traitement HIP, contenant 1%*m* de renforts d'alumine avec 1%*m* de PEG600 (a et c) et 3%*m* de PEG600 (b et d).

#### *d. Propriétés mécaniques des mélanges à 1%*m* de renforts*

Les valeurs de densité relative de la référence S38 (H600) et des échantillons avec renforts sont présentées sur la Figure V.21. Il est possible de noter que les échantillons renforcés présentent des densités en cru systématiquement supérieures à celle de la référence. Après le premier traitement de frittage, les densités sont à peu près identiques à la poudre de référence pour les composites

avec de l'alumine excepté pour le matériau A-1-P3 qui présente une densité de 99%. Par contre, tous les échantillons chargés en zircone contenant moins de particules de renforts que pour l'ajout d'alumine ont des densités relatives un peu plus élevées. On peut en déduire que la quantité de particules de renforts est suffisamment faible pour ne pas gêner la densification de la matrice.

Après post-traitement HIP, toutes les céramiques A-1 et Z-1 ont une densité proche de 100%, comme la référence, et ce quel que soit le procédé de mélange employé.

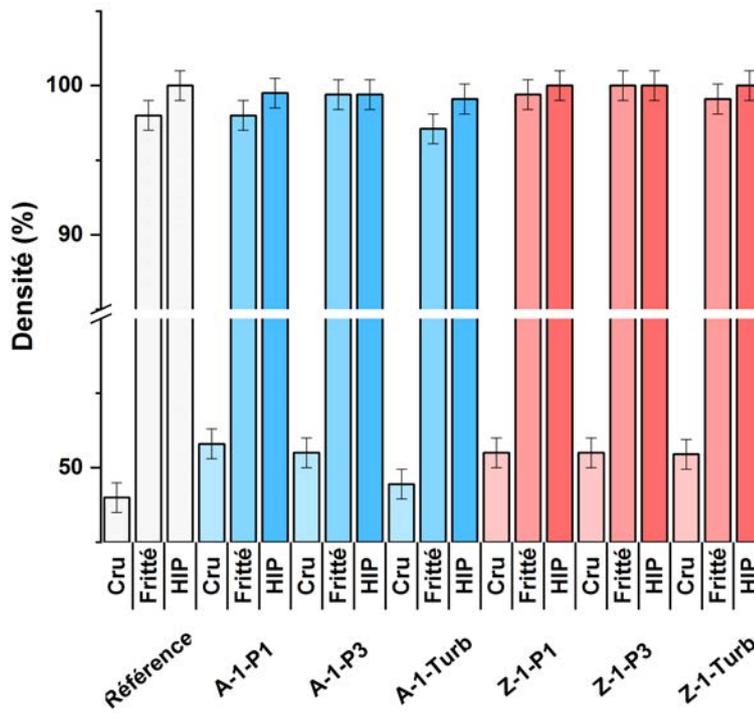


FIGURE V.21 – Ensemble des densités des mélanges à 1%<sub>m</sub> de renforts et de la référence.

Par la suite, une étude de dureté Vickers à une charge de 1kgf a été effectuée. L'ajout de renforts à raison de 1%<sub>m</sub>, permet d'augmenter de façon notable la dureté Vickers du spinelle comme le montre la Figure V.22. En effet, l'ensemble des valeurs de dureté des céramiques avec renforts est supérieur avec des valeurs qui s'étalent entre  $14,0 \pm 0,4$  et  $14,8 \pm 0,1$  GPa, contre  $13,5 \pm 0,3$  GPa pour la référence. Pour les deux types de composites, on peut remarquer que les valeurs de dureté les plus élevées correspondent aux matériaux préparés à partir des poudres atomisées avec 3%<sub>m</sub> de PEG600. La valeur de HV1 la plus élevée est obtenue pour l'échantillon A-1-P3, avec une dureté de  $14,8 \pm 0,1$  GPa. L'augmentation de la dureté pour cet échantillon peut être expliquée par la diminution de la taille des grains de la matrice selon la loi de Hall-Petch. Cependant, les échantillons avec la zircone ne présentent pas de microstructure plus fine que la référence, et donc l'effet de la taille des grains ne peut pas s'appliquer. Il peut s'agir dans ce cas d'un mécanisme de renforcement par l'ajout d'un matériau plus dur [174].

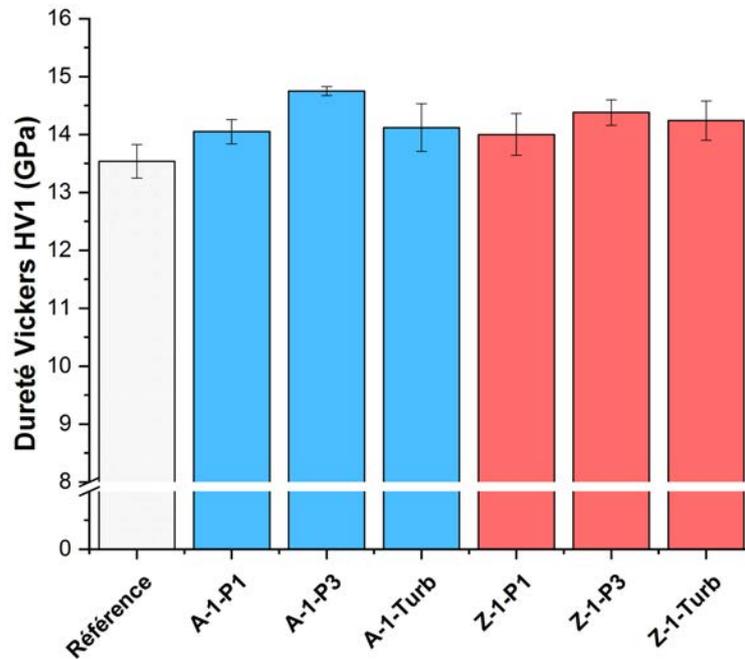


FIGURE V.22 – Mesures de dureté Vickers à 1kg des mélanges à 1%*m* de renforts et de la référence.

L'exploitation de la fissuration lors des mesures de dureté (charge de 1kg) a été effectuée afin d'en extraire les valeurs de ténacité  $K_{IC}$  et les résultats sont montrés dans la Figure V.23. Seuls les composites préparés à partir des poudres atomisées avec 3% de PEG600 ont des valeurs de  $K_{IC}$  nettement supérieures de 15 à 20% par rapport à la matrice seule. L'augmentation de la ténacité peut être due au mécanisme de renforcement de déviation de fissures autour des inclusions pour les deux types de composites et au mécanisme de transformation de phase quadratique-monoclinique pour le composite contenant des particules de zircono quadratique [169, 170].

Les résultats montrent donc bien l'intérêt de la phase quadratique, avec un  $K_{IC}$  qui passe de 2 à  $2,4MPa.m^{\frac{1}{2}}$ , avec seulement 0,6% en volume de particules de zircono quadratique dont seulement une partie peut-être se sera transformée. Cependant, les valeurs de  $K_{IC}$  sont sensiblement identiques à celles des échantillons chargés en alumine. Ce constat est expliqué par le fait qu'il y ait un pourcentage volumique plus important d'alumine (0,9%) et qu'il y a des plaquettes dans la poudre de départ, ce qui intensifie probablement le mécanisme de renforcement par déviation de fissures par rapport à la zircono.

Par rapport à la littérature, les résultats des mesures de dureté Vickers obtenues dans cette étude sont prometteurs, avec des valeurs quasiment identiques aux meilleures valeurs mentionnées dans la bibliographie :  $HV1=14,8GPa$  pour notre échantillon A-1-P3, tandis que Krell *et al.* obtiennent  $HV10=15GPa$ . À noter que leur matériau a une microstructure à grains très fins ( $0,3\mu m$ ) [60], alors que le notre a une taille moyenne de grains de  $1,4 \pm 0,3\mu m$ .

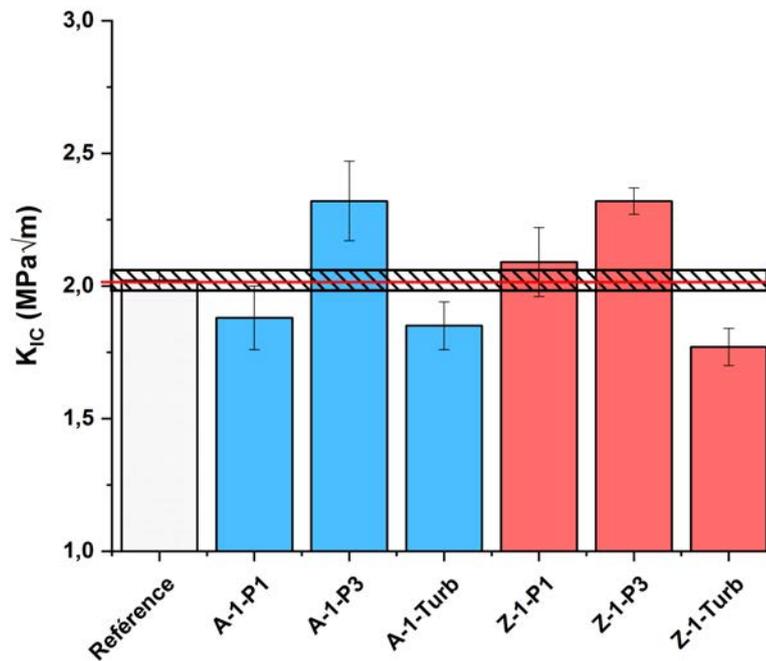


FIGURE V.23 – Mesures des ténacités des mélanges à 1%*m* de renforts et de la référence.

*e. Propriétés optiques des mélanges à 1%*m* de renforts*

La transmission en ligne dans les domaines du visible et proche infrarouge a été mesurée sur l'ensemble des échantillons post-HIP. Lorsque l'on compare les transmissions des échantillons à celle de la référence, il apparaît qu'ils sont moins transparents dans le domaine du visible et dans le proche infrarouge. Cependant, on peut constater que les échantillons renforcés à l'alumine présentent des transmissions beaucoup plus élevées que ceux renforcés à la zircon (Figure V.24).

Au vu de ces observations, il semblerait que la différence d'indice de réfraction soit le facteur qui influence le plus la transmission en ligne. La différence d'indice entre l'alumine et le spinelle (1,77-1,72) est beaucoup moins importante qu'entre la zircon et le spinelle (2,21-1,72).

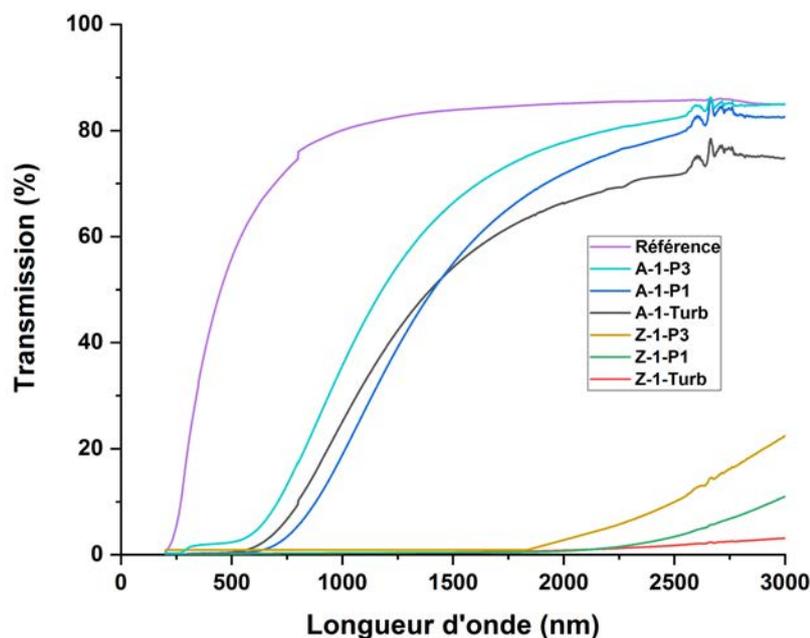


FIGURE V.24 – Mesures de transmission en ligne des échantillons à 1%<sub>m</sub> de renforts et de la référence.

Une seconde observation concerne les composites préparés à partir des poudres atomisées qui offrent de meilleurs résultats que les mélanges au Turbula<sup>®</sup>, que ce soit pour les A-1 ou pour les Z-1. De plus, les échantillons provenant d'une poudre contenant plus de PEG présentent de meilleures transmissions en ligne. Cette observation est à relier à la qualité du cru obtenu dans ces conditions et permettant l'obtention d'une microstructure avec moins de défauts et donc une meilleure transparence au final.

Le renfort, la quantité de PEG et la méthode de mélange influencent grandement les qualités optiques des céramiques finales. L'échantillon offrant ici la meilleure transmission sur la gamme 200 à 3300 nm, mis à part l'échantillon de référence, est le A-1-P3.

Les valeurs des calculs de transmission théorique des composites du Tableau V.3 sont très éloignées des valeurs réelles mesurées dans le visible (entre 2 et 3% de transmission mesurée contre 40,3% en théorie pour le composite spinelle/alumine à 1%<sub>m</sub>). Dans le proche infrarouge (2250nm), les valeurs mesurées se rapprochent des valeurs théoriques, avec théoriquement une transmission de 86,5% contre une valeur réelle mesurée de 80% pour le composite spinelle/alumine à 1%<sub>m</sub>. Pour le composite spinelle/zircone à 1%<sub>m</sub>, la valeur mesurée (environ 10%) est toujours éloignée de la mesure théorique (35,2%).

Malgré les renforts, des transmissions en ligne élevées ont été obtenues dans l'infrarouge proche contrairement au domaine visible.

#### B.4. Caractérisation des mélanges à 3%<sub>m</sub> de renforts et des composites densifiés

Le taux de renforts a été augmenté afin de mettre un peu plus en avant l'effet de ces derniers sur les propriétés des céramiques. Les mélanges, ainsi que les crus sont préparés de la même manière que dans la partie précédente. De plus, les cycles de déliantage, frittage et de post-traitement HIP sont également identiques.

##### a. Analyses structurale et microstructurale

L'analyse DRX des échantillons à 3%<sub>m</sub> de renforts donne les mêmes résultats que pour les échantillons à 1%<sub>m</sub> de renforts. Les mêmes phases sont présentes et le MgO n'est plus observable après frittage.

Les photographies MEB des Figures V.25 et V.26 mettent en évidence les agglomérats plus sphériques formés par le spray dryer que l'on ne retrouve pas lors du mélange au Turbula<sup>®</sup>. À nouveau, il est difficile d'observer une quelconque différence entre les poudres contenant l'alumine et celles contenant la zircone.

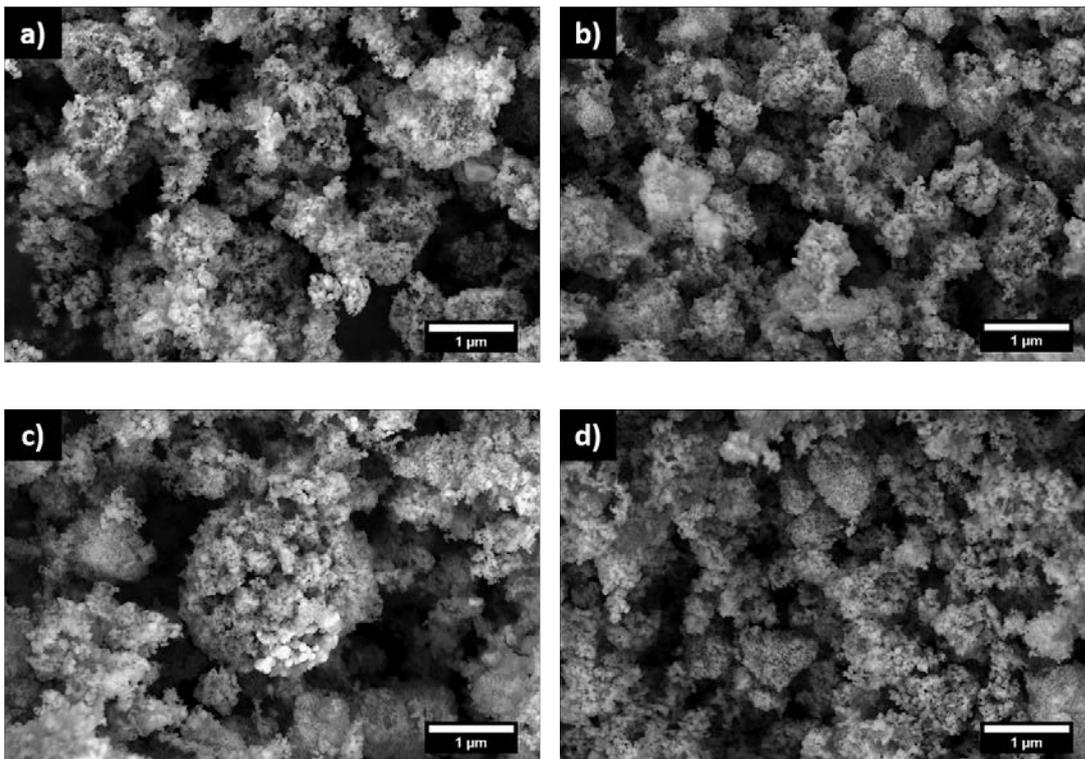


FIGURE V.25 – Observations au MEB de la poudre spinelle/alumine après spray dryer (a) et après Turbula<sup>®</sup> (b) et de la poudre spinelle/zircone après spray dryer (c) et après Turbula<sup>®</sup> (d) (3%<sub>m</sub> de renforts).

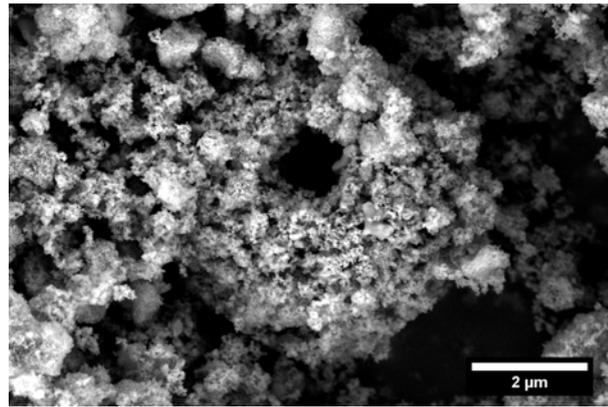


FIGURE V.26 – Observation au MEB zoomée de la poudre spinelle/alumine après spray dryer (3%*m* de renforts).

Par contre, après frittage et post traitement HIP, des différences beaucoup plus flagrantes apparaissent comme le montre la Figure V.27.

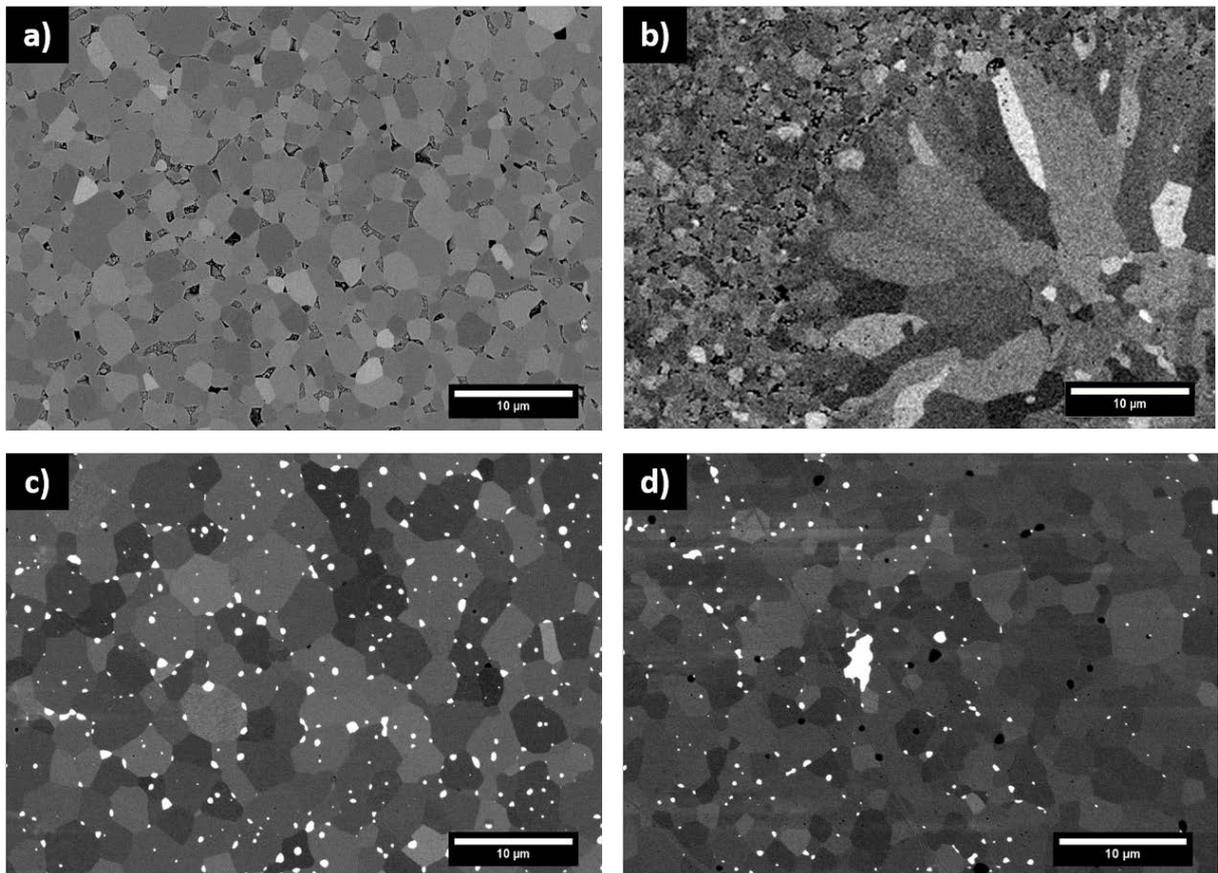


FIGURE V.27 – Observations au MEB des échantillons après post-traitement HIP. Spinelle/alumine : mélange par spray dryer (a) et Turbula® (b). Spinelle/zirconne : mélange par spray dryer (c) et Turbula® (d) (3%*m* de renforts).

La première différence se situe au niveau de l'homogénéité et la taille des grains entre la poudre mélangée à sec au Turbula® et la poudre séchée au spray dryer. Cette tendance est valable pour

les échantillons renforcés à l'alumine et à la zircone. En effet, deux populations granulaires sont observées sur les échantillons préparés après mélange au Turbula<sup>®</sup>. Plus précisément, l'échantillon A-3-P1 présente une taille de grains moyenne de  $1,9 \pm 0,6 \mu\text{m}$  contre deux populations granulaires de  $10,1 \pm 3,1 \mu\text{m}$  et  $1,8 \pm 0,6 \mu\text{m}$  pour l'échantillon A-3-Turb. De plus, il est observé que les grains de zircone sont répartis de façon beaucoup plus homogène dans le composite préparé par spray drying (Z-3-P1 (c)) par rapport au composite préparé au Turbula<sup>®</sup> (d). Ces observations sont identiques à celles qui avaient été faites avec un taux de renforts de 1% en masse, avec une meilleure homogénéité des microstructures des composites préparés par spray drying et une croissance des grains plus importante avec le renfort zircone ( $3,2 \pm 0,8 \mu\text{m}$ ) qu'avec le renfort alumine ( $1,9 \pm 0,6 \mu\text{m}$ ). De surcroît, l'augmentation de la teneur en renforts limite davantage la croissance granulaire de la matrice dans le cas des échantillons après spray dryer. En effet, l'échantillon chargé en alumine présente une taille moyenne de grains de  $1,9 \pm 0,6 \mu\text{m}$  contre  $2,2 \pm 0,7 \mu\text{m}$  avec une teneur de 1% en masse de renforts alumine. Ce constat est le même avec l'échantillon chargé en zircone qui présente une taille moyenne de grains de  $3,2 \pm 0,8 \mu\text{m}$  contre  $4,6 \pm 0,8 \mu\text{m}$  avec une teneur de 1% en masse de renforts zircone.

La seconde différence se situe au niveau de la porosité et plus précisément par une porosité plus importante au niveau de l'échantillon chargé en alumine (a), indiquant une densification incomplète, comparé à celui chargé en zircone. Afin d'expliquer cette forte porosité dans l'échantillon A-3-P1, même après post traitement HIP, une hypothèse peut être émise. En se basant sur une éventuelle réaction entre le MgO libre du spinelle et l'alumine (3%*m*) lors du frittage, et n'ayant que 2%*m* de MgO, la totalité de ce dernier aurait été consommée pour former une solution solide de spinelle. Ainsi, le MgO n'étant plus présent, il ne joue plus son rôle dans la densification [32]. Ce phénomène expliquerait cette porosité non négligeable, qui n'était pas présente dans les échantillons renforcés en alumine à 1%*m* dont la densité était de 99%.

Enfin, une augmentation de la quantité de PEG600 à 3%*m* a été effectuée (Figure V.28).

Visuellement, les différences entre les poudres avec 1 et 3% de PEG600 ne sont pas notables. Cependant lorsque l'on regarde la répartition granulaire après post-traitement HIP, on se rend compte, que le diamètre moyen des grains décroît légèrement avec la quantité de PEG600 dans le mélange (Tableau V.5), comme cela avait été observé avec 1%*m* de renforts. De plus, le même phénomène de densification incomplète de l'échantillon chargé en alumine est observé, avec une forte porosité. La répartition de la zircone en tant que renfort est aussi homogène qu'avec 1%*m* de PEG600.

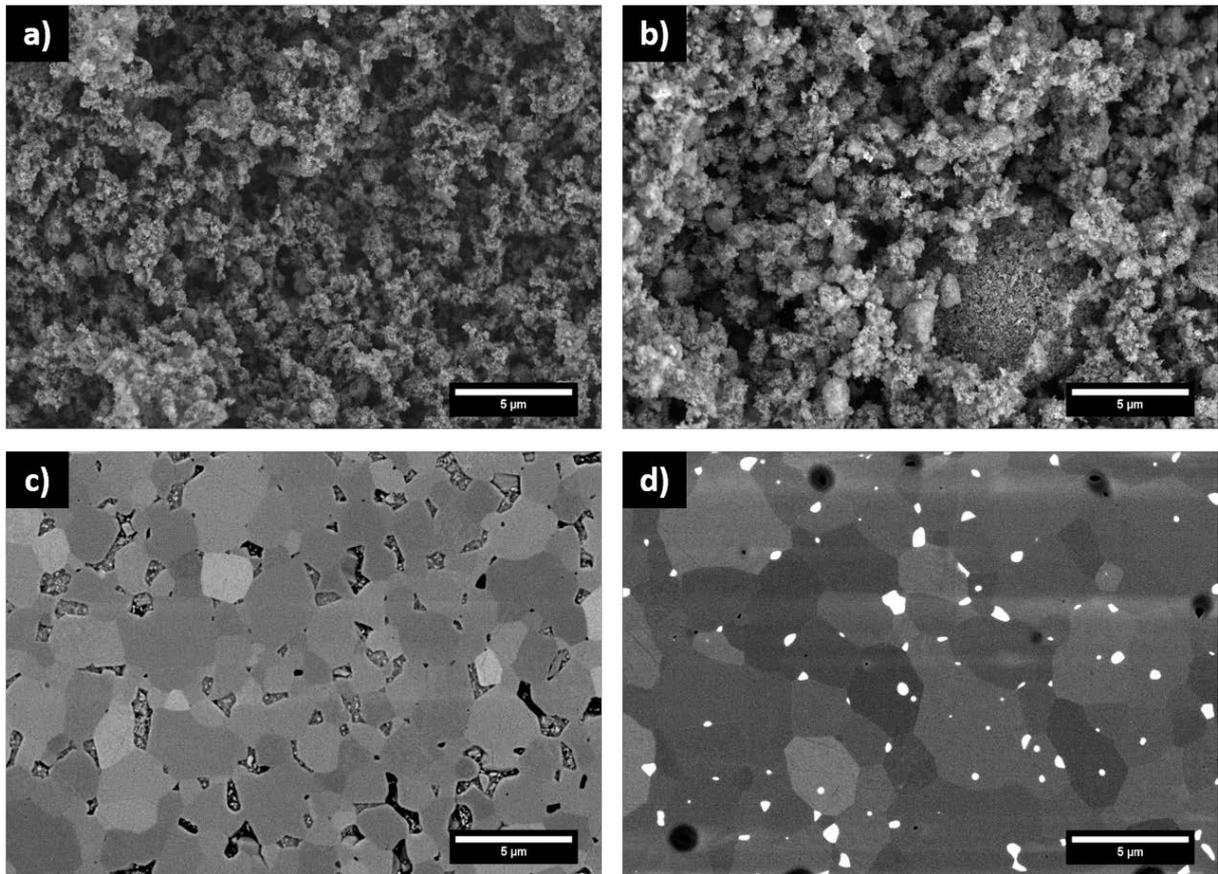


FIGURE V.28 – Observations au MEB des mélanges de poudre spinelle/alumine après spray dryer (a) et après HIP (c) à 3%*m* de renforts et 3%*m* PEG600 et des mélanges de spinelle/zircone après spray dryer (b) et après frittage (d) à 3%*m* de renforts et 3%*m* PEG600.

#### *b. Propriétés mécaniques des mélanges à 3%*m* de renforts*

Au vu des microstructures fortement hétérogènes des échantillons obtenus après mélange au Turbula<sup>®</sup>, ces échantillons n'ont pas été caractérisés mécaniquement.

L'ensemble des données relatives à la densité et la taille des grains des échantillons caractérisés mécaniquement est rassemblé dans le Tableau V.5.

La Figure V.29 montre que les échantillons renforcés à la zircone présentent des valeurs de densité similaires à celles de l'échantillon de référence (>99%). Ces densités demeurent bien plus élevées que celles des échantillons renforcés avec de l'alumine, et cela quelle que soit la quantité de PEG600. Ce même résultat a d'ailleurs été retrouvé, dans une moindre mesure, avec les échantillons chargés à 1% en masse d'alumine. En effet, les échantillons A-3-P1 et A-3-P3 présentent des densités respectives de 92% et 91%. Ceci confirme les observations au MEB vues précédemment. Les échantillons A-3-P1 et A-3-P3 ont tout de même été caractérisés mécaniquement afin de compléter cette partie de l'étude.

Taux de renforts (%m)	Échantillon	Densité relative (%)	Taille des grains ( $\mu\text{m}$ )
0	Référence (H600)	>99	4,4±1,6
1	A-1-P1	99	2,2±0,7
	A-1-P3	99	1,4±0,3
	Z-1-P1	>99	4,6±0,8
	Z-1-P3	>99	3,3±0,8
3	A-3-P1	91	1,9±0,6
	A-3-P3	92	1,6±0,4
	Z-3-P1	>99	3,2±0,8
	Z-3-P3	>99	2,5±0,7

TABLEAU V.5 – Tableau comparatif des densités relatives et des tailles de grains après HIP pour les céramiques renforcées avec 1%*m* et 3%*m* d’alumine ou de zircone (mélange par spray dryer), et la référence (H600).

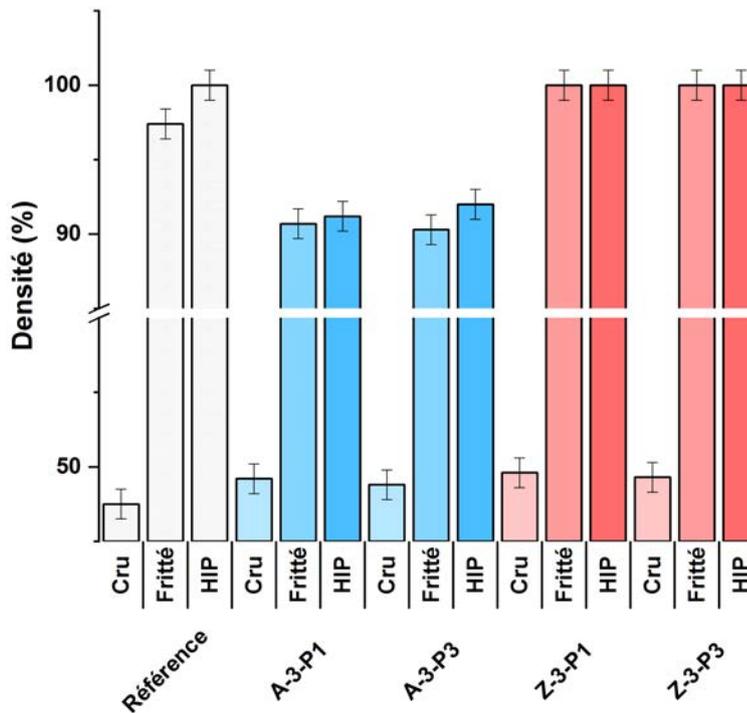


FIGURE V.29 – Ensemble des densités des échantillons à 3%*m* de renforts et de la référence.

Ces différences de densité se retrouvent au niveau des résultats de dureté qui sont présentés Figure V.30. Les échantillons A-3-P1 et A-3-P3 présentent en effet des duretés HV1 (9,3±0,3GPa et 9,8±0,3GPa) très inférieures aux duretés des céramiques contenant de la zircone (13,7±0,2GPa à 14,1±0,1GPa) et à celle de la référence. Les valeurs très nettement inférieures des deux échantillons contenant de l’alumine sont expliquées par la présence importante de porosité avec respectivement des densités de 92% et 91%. Pour rappel, la porosité diminue drastiquement les propriétés mécaniques des céramiques [136, 208]. Les échantillons renforcés avec la zircone, avec des duretés HV1 légèrement supérieures à celle de la référence et des densités similaires de 100%, montrent que le renfort n’a pas d’influence marquée sur la dureté Vickers de la céramique.

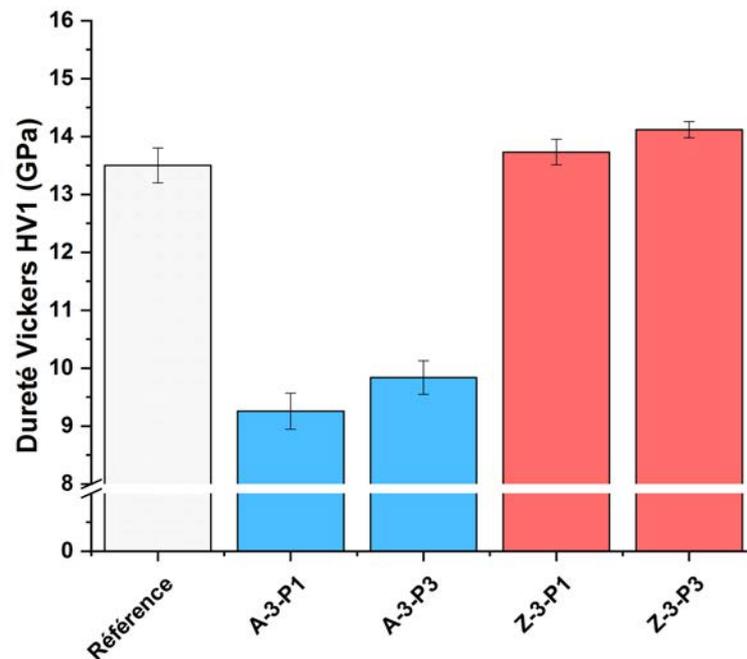


FIGURE V.30 – Mesures de dureté des échantillons à 3%*m* de renforts et de la référence.

Force est de constater que les duretés Vickers HV1 des céramiques renforcées diminuent légèrement lorsque que la teneur en renforts augmente (Figure V.31). Ce constat est encore plus vrai pour les échantillons A-*x*-P1 et A-*x*-P3 pour lesquels des écarts de dureté HV1 entre les échantillons à 1%*m* et 3%*m* de renforts sont les plus élevés, avec respectivement des valeurs de 4,75GPa et 5GPa. Ces écarts importants sont dus aux différences notables de densité entre les céramiques renforcées à 1%*m* et 3%*m*. En effet, en augmentant la teneur de renforts la densité diminue de 99% à 92% pour les échantillons A-*x*-P3, par exemple, ce qui est à l'origine d'une baisse substantielle des propriétés mécaniques [136, 208].

Contrairement à ce qui était attendu, et malgré des niveaux de densification maintenus très élevés (proches de 100%), une teneur plus importante en renforts de zircono ne permet pas d'améliorer les valeurs de dureté Vickers, bien que les tailles de grains observés soient plus faibles avec 3% de zircono (Tableau V.5).

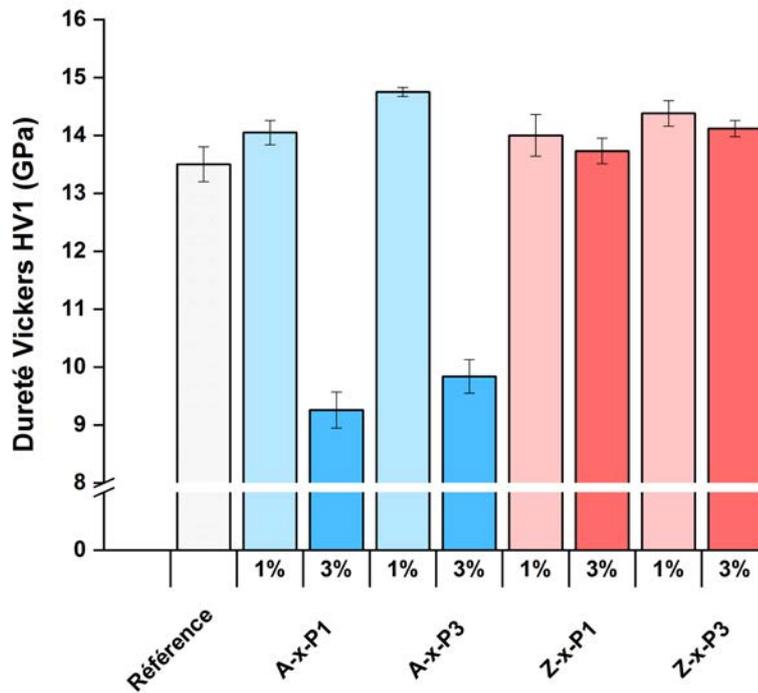


FIGURE V.31 – Mesures de dureté des échantillons à 1 et 3% de renforts.

Une étude de ténacité a aussi été réalisée pour les échantillons à 3% de renforts. Celle-ci met en évidence une meilleure ténacité des échantillons renforcés à l'alumine par rapport à la référence, comme le montre la Figure V.32). En effet, les céramiques A-3-P1 et A-3-P3 présentent des ténacités respectives de  $2,50 \pm 0,21 \text{MPa.m}^{\frac{1}{2}}$  et  $2,52 \pm 0,12 \text{MPa.m}^{\frac{1}{2}}$ , contre  $2,02 \pm 0,04 \text{MPa.m}^{\frac{1}{2}}$  pour la référence.

Concernant les échantillons renforcés avec la zircon, leurs ténacités sont relativement proches de celle de la référence. Seul l'échantillon Z-3-P3 sort très légèrement du lot avec une ténacité de  $2,10 \pm 0,05 \text{MPa.m}^{\frac{1}{2}}$  contre  $2,02 \pm 0,04 \text{MPa.m}^{\frac{1}{2}}$  pour la référence. L'autre échantillon Z-3-P1 présente une ténacité de  $1,96 \pm 0,11 \text{MPa.m}^{\frac{1}{2}}$ . Cette valeur sensiblement identique à celle de la référence montre que l'ajout de zircon en plus grande quantité n'a pas été bénéfique pour la ténacité, malgré sa structure cristalline quadratique.

L'ajout de renforts alumine en plus grande quantité augmente de manière notable la ténacité des céramiques comme le montre la Figure V.33. En effet, la ténacité passe d'une valeur de  $1,88 \pm 0,12 \text{MPa.m}^{\frac{1}{2}}$  pour 1% d'alumine à  $2,5 \pm 0,21 \text{MPa.m}^{\frac{1}{2}}$  pour 3% d'alumine pour les céramiques A-x-P1, et d'une valeur de  $2,32 \pm 0,15 \text{MPa.m}^{\frac{1}{2}}$  à  $2,52 \pm 0,12 \text{MPa.m}^{\frac{1}{2}}$  pour les céramiques A-x-P3. Atkinson *et al.* observent le même phénomène, avec la porosité qui joue le rôle de renfort en déviant les fissures, limitant leur propagation et augmentant ainsi la ténacité [53].

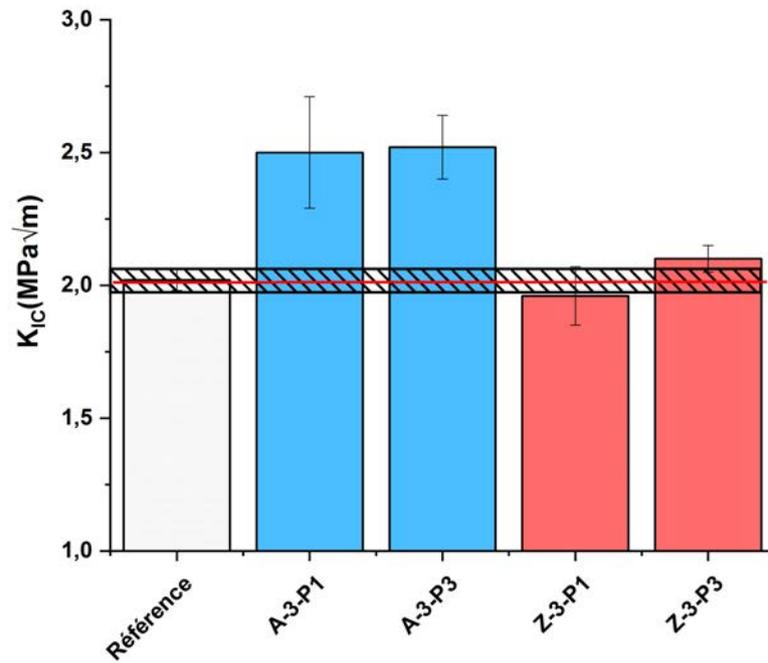


FIGURE V.32 – Mesures des ténacités des mélanges à 3% de renforts.

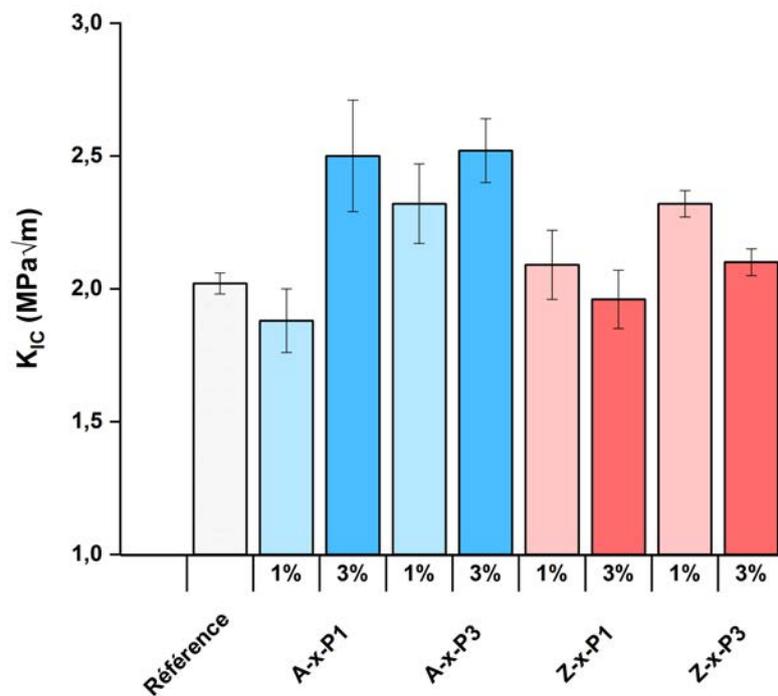


FIGURE V.33 – Comparaison des mesures de ténacité des échantillons à 1 et 3% de renforts.

c. Propriétés optiques des mélanges à 3%*m* de renforts

Après avoir mesuré la transmission en ligne sur les échantillons (Figure V.34), il en ressort que sur la gamme de longueurs d'ondes étudiée, les céramiques renforcées présentent toutes des transmissions quasiment nulles, alors que la référence possède une transmission élevée.

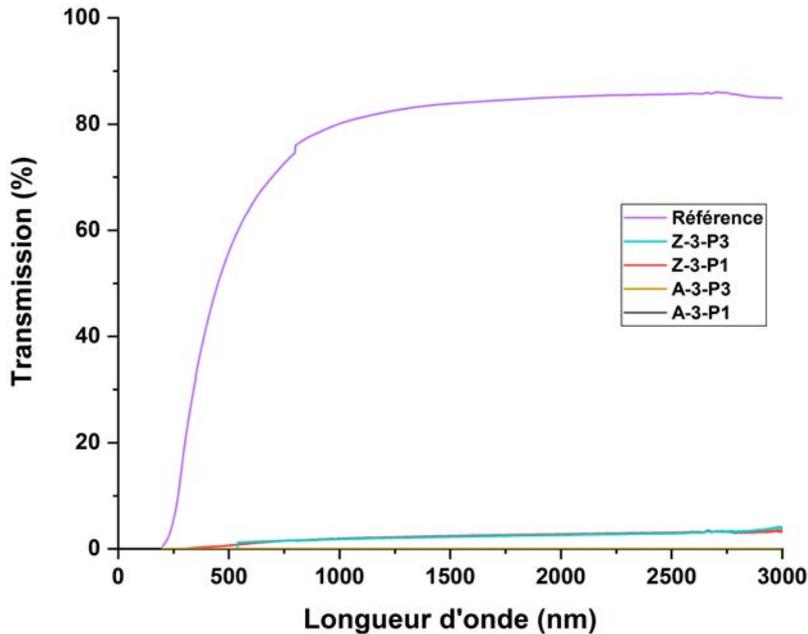


FIGURE V.34 – Mesures de transmissions en ligne des échantillons à 3%*m* de renforts et de la référence.

En comparaison avec les résultats de transmission des échantillons renforcés à hauteur de 1% en masse de la Figure V.24, une baisse notable des transmissions est observée avec l'augmentation de la teneur en renforts. Cette baisse est logiquement plus visible sur les échantillons renforcés à l'alumine par rapport à ceux renforcés par la zircone, vu que ces derniers présentaient une transmission déjà très faible. L'effet néfaste du renfort sur les propriétés optiques est accentué avec l'augmentation de sa quantité tendant à des transmissions proches de zéro.

Pour les échantillons chargés en zircone, il semblerait que ce soient les renforts qui influencent directement la détérioration de la transmission et non la porosité, car ils présentent une densité proche de 100%. Ces résultats sont malheureusement en accord avec les valeurs théoriques très faibles pour les échantillons de spinelle contenant de la zircone (Tableau V.3).

Concernant les échantillons chargés en alumine, il semblerait que ce soit la porosité qui influence directement la transmission. En effet, les valeurs des calculs de transmission théorique des composites du Tableau V.3 sont très éloignées des valeurs réelles mesurées dans le visible et dans l'infrarouge (valeur de transmission mesurée proche de 0 contre 85,9% en théorie dans le

proche infrarouge pour le composite spinelle/alumine à 3%<sub>m</sub>, par exemple). Cette différence est clairement due à la présence de porosité au sein des céramiques A-3-P1 et A-3-P3.

### B.5. Conclusion

L'étude s'est intéressée à l'ajout de renforts dans une céramique transparente polycristalline, le spinelle  $MgAl_2O_4$ , dans le but d'en améliorer les propriétés mécaniques tout en limitant autant que possible l'impact sur les propriétés optiques. L'approche utilisée consiste à ajouter de l'alumine ou de la zircono yttrée à 3% molaire à la poudre de spinelle S38. À la suite des premières caractérisations de mélanges, la voie liquide a été préférée à la voie sèche, cette dernière menant à une importante hétérogénéité de la microstructure des céramiques.

Les échantillons renforcés à l'alumine présentent non seulement de meilleurs résultats en transmission, mais aussi mécaniques. En effet, l'alumine a été choisie pour sa dureté Vickers et pour son indice de réfraction proche de celui du spinelle. L'analyse des différents résultats permet d'affirmer que l'ajout de renforts permet d'atteindre des propriétés mécaniques légèrement meilleures, tandis que les propriétés optiques diminuent. L'échantillon le plus prometteur à la suite de ces analyses est un échantillon renforcé à 1%<sub>m</sub> d'alumine et réalisé avec 3%<sub>m</sub> de PEG600, qui présente une dureté HV1 de 14,8GPa, une ténacité de  $2,32MPa.m^{1/2}$  et une transmission en ligne de 8% à 650nm (visible) et 75% à 2250nm (proche infrarouge).

En ce qui concerne les échantillons renforcés à la zircono, la capacité qu'a la zircono à passer d'une structure quadratique à monoclinique sous l'effet d'une contrainte, laissait penser qu'elle offrirait de bonnes propriétés mécaniques, tout du moins en ténacité. Malheureusement, la faible teneur en zircono dans le composite, imposée pour conserver la transparence, n'a pas permis à la majorité des grains quadratiques stabilisés d'avoir des tailles supérieures à la taille de transformation sous contrainte, ce qui a limité le renforcement attendu.

De plus, la forte différence d'indice entre la zircono et le spinelle n'a pas permis de garder la transparence. Il pourrait être intéressant d'employer une zircono contenant des grains beaucoup plus petits, car cela limiterait la diffusion (voir équation V.2).

Une étude complémentaire avec un taux de renforts de 0,5% en masse pourrait aussi être menée, afin de voir si des propriétés mécaniques intéressantes avec une transparence plus élevée dans le domaine visible peuvent être atteintes.

## Conclusion du Chapitre V

Deux études de renforcement de céramique de spinelle ont été menées, par l'ajout dans un premier temps de nanodiamants et dans un second temps d'alumine et zircon. La première étude s'est soldée par une réaction des nanodiamants avec le spinelle. Cela a amené à la formation d'une phase gazeuse de carbone, freinant ainsi la densification des céramiques. De plus, cette réaction a provoqué un noircissement des céramiques limitant fortement leur transparence. Concernant les propriétés mécaniques des céramiques renforcées par les nanodiamants, ces dernières ont montré des duretés similaires à la céramique de référence, malgré une densité plus faible. Cette approche de renfort par des nanodiamants n'est donc pas concluante.

La seconde étude s'est, quant à elle, soldée par des propriétés mécaniques intéressantes avec l'ajout d'alumine à hauteur de 1%<sub>m</sub> et l'utilisation du spray dryer comme moyen de mélange. Les meilleurs résultats mécaniques (dureté Vickers HV1 et ténacité) ont été obtenus avec l'utilisation du liant PEG600 à hauteur de 3%<sub>m</sub>. Les propriétés optiques sont cependant moins intéressantes dans le domaine du visible comparé à la référence, mais elles restent intéressantes dans le domaine de l'infrarouge moyen. L'ajout de zircon stabilisée à hauteur de 1%<sub>m</sub> montre des résultats également intéressants d'un point de vue mécanique avec des valeurs de dureté HV1 proches de l'alumine avec les mêmes conditions de préparation et une légère augmentation de la ténacité. Cependant, les propriétés optiques sont beaucoup moins intéressantes que ce soit dans le domaine visible ou dans le proche infrarouge. L'augmentation du taux de renfort n'apporte pas d'amélioration notable des propriétés mécaniques.

L'ajout de renfort dans la poudre de spinelle S38 a montré son intérêt dans l'amélioration des propriétés mécaniques au travers de ces deux études. Des études complémentaires peuvent être apportées afin d'en tirer le meilleur et obtenir ainsi une céramique de spinelle renforcée possédant des propriétés mécaniques et optiques intéressantes.





## Chapitre VI

# Élaboration de formes complexes

Dans ce chapitre exploratoire, deux approches de mise en forme des céramiques spinelle ont été étudiées et comparées dans le but de développer des pièces de formes complexes de type dôme : la voie solide par pressage uniaxial et la voie liquide par coulage en moule poreux. Afin d'augmenter progressivement la difficulté, des formes simples du type disque (pastilles) ont été élaborées dans un premier temps puis, une fois les paramètres de mise en forme établis, le développement de dômes a été abordé. La forme complexe de dôme est intéressante d'un point de vue balistique pour des protections optroniques (capteurs optiques permettant des traitements d'images) ou des dômes de missile. Comme dans le chapitre précédent, la poudre de spinelle utilisée dans cette étude est la poudre S38 brute.

### A Optimisation et caractérisation d'une barbotine de spinelle

La mise en forme par voie liquide est une approche très intéressante car elle offre un très large panel de possibilités en termes de tailles et formes, mais également parce qu'elle permet d'éviter les hétérogénéités de microstructure induites par les gradients de pression observés lors du pressage uniaxial de poudres (Chapitre I). Les propriétés mécaniques de la pièce obtenue sont ainsi plus uniformes et donc globalement meilleures [108]. Le procédé a été décrit en détail dans le Chapitre I : le coulage implique l'utilisation d'un moule poreux, en plâtre la plupart du temps, et nécessite la mise en suspension préalable de la poudre (barbotine). Pour une mise en forme réussie, la suspension doit être stable et homogène, et une attention toute particulière doit être portée à la dernière étape dite de séchage du cru avant démoulage et frittage, car c'est lors de cette étape que des fissures peuvent se former dans la pièce.

### A.1. Mise en suspension de la poudre

#### a. Caractérisation de la barbotine

Dans la littérature, les travaux traitant de la mise en forme par voie liquide de spinelle rapportent le plus souvent des barbotines préparées avec de l'eau comme milieu de dispersion et contenant divers additifs, tels que le polyméthacrylate d'ammonium (Darvan C<sup>®</sup>), l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) ou le Duramax<sup>®</sup> D-3005 en tant que dispersant et avec des taux de charge généralement compris entre 40 et 60% en masse de poudre de spinelle [19, 108, 118, 120, 131]. Le mélange est homogénéisé au moyen d'un mélangeur planétaire en utilisant des jarres et des billes en alumine. Ces conditions permettent, selon les auteurs, d'obtenir des suspensions présentant une bonne stabilité dans le temps et une faible viscosité, conditions nécessaires à un versement plus facile de la suspension et à l'obtention d'un cru homogène.

Sur la base des travaux rapportés dans la littérature, les premières barbotines ont été élaborées en utilisant du Darvan C<sup>®</sup> (Vanderbilt Minerals LLC) en tant que dispersant et du Duramax<sup>®</sup> B-1001 (Rohm and Haas) en tant que liant, avec un taux de spinelle de 50% en masse dans de l'eau distillée [19, 108, 118, 120, 131].

Une étude de sédimentation a été effectuée en mettant en suspension de la poudre de spinelle avec un taux de 50% en masse, avec différentes teneurs de Darvan C<sup>®</sup> de 0%<sub>m</sub>, 1%<sub>m</sub>, 2,5%<sub>m</sub> et 5%<sub>m</sub>, dans trois milieux aqueux : 1) milieu acide, 2) milieu « neutre » et 3) milieu basique. Les barbotines obtenues ont été versées dans des tubes à essais et la sédimentation a été observée à différents moments dans les 24h qui ont suivi (Figure VI.1).

Le milieu dit « neutre » correspond à une phase liquide composée uniquement d'eau distillée pure et son pH (8,5) correspond donc au pH naturel d'une suspension aqueuse de spinelle. Dans ce milieu, la suspension sans dispersant sédimente très vite, puisqu'au bout des 5 premières minutes, le sédiment (le culot) au fond se distingue très clairement du surnageant au-dessus. Dans le même milieu, lorsque le Darvan C<sup>®</sup> est ajouté à la suspension, les mélanges contenant 1%<sub>m</sub>, 2,5%<sub>m</sub> et 5%<sub>m</sub> de dispersant sont stables au cours du temps jusqu'à 1h. Au bout d'une journée, les différentes suspensions se démarquent tout de même avec la formation d'un sédiment pour le mélange à 1% de dispersant (tube 2). Les deux autres mélanges 2,5%<sub>m</sub> et 5%<sub>m</sub> sédimentent également mais de façon très faible avec un phénomène légèrement plus marqué dans le cas du mélange avec 2,5%<sub>m</sub> de dispersant (tube 3). Le dispersant joue, en milieu « neutre », un rôle déterminant sur les propriétés de la suspension puisqu'il est nécessaire pour l'obtention d'une suspension stable. Il a été montré que plus sa quantité dans le mélange est importante, moins le phénomène de sédimentation est marqué.

En milieu acide (pH=3-4), la suspension sans dispersant (tube 1) ne sédimente pas du tout, même au bout d'une journée. À l'inverse, les tubes à essais pour lesquels du dispersant a été ajouté à la suspension commencent à sédimenter à partir de 30 minutes. Cet effet est d'autant plus important que le taux de dispersant est grand. En milieu acide, la suspension est donc

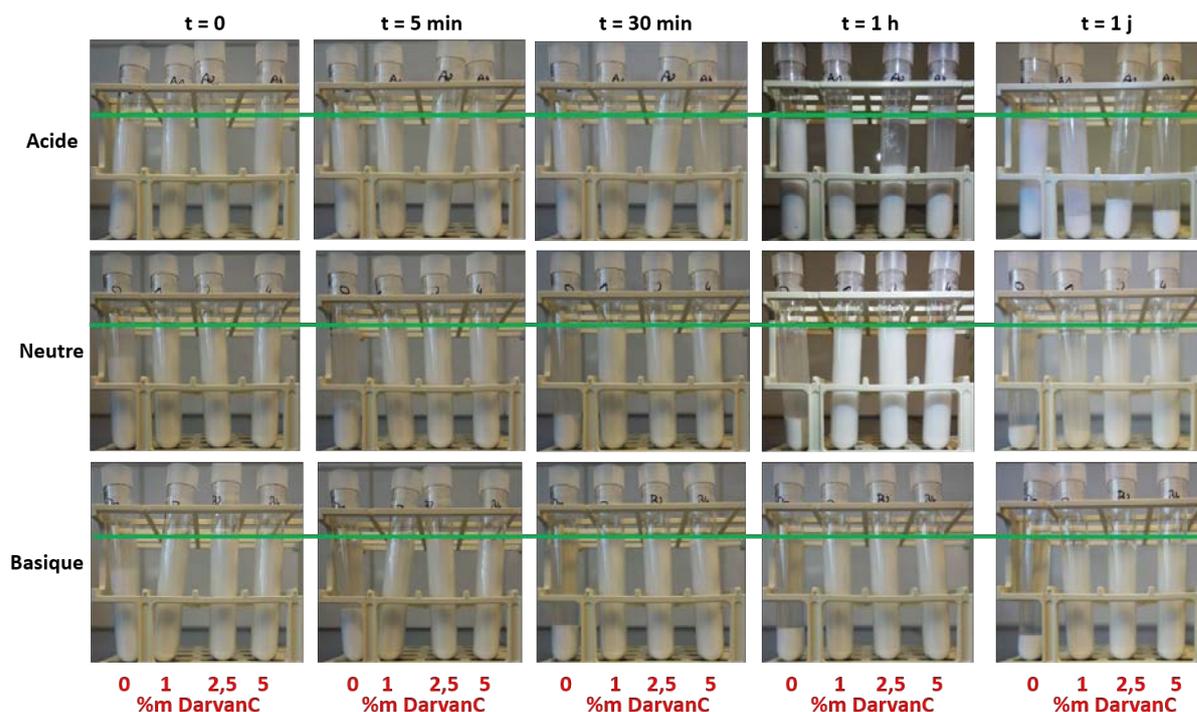


FIGURE VI.1 – Tests de sédimentation à différents temps ( $t=0$ , 5min, 30min, 1h et 1j), dans différents milieux (acide, « neutre » et basique) et avec différents ajouts de Darvan C<sup>®</sup>. Les tubes de gauche à droite sur chaque photographie correspondent à 0%, 1%, 2,5% et 5% de Darvan C<sup>®</sup> respectivement.

stable naturellement sans l'aide d'un dispersant. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux rapportés dans la littérature [126, 127, 224].

En milieu basique (pH=10-11), la suspension sans dispersant (tube 1) sédimente très vite à partir de 5 minutes de test. Lorsque le Darvan C<sup>®</sup> est ajouté aux mélanges aucune sédimentation n'a lieu et ce, même au bout de 24h. En milieu basique, le dispersant choisi joue donc un rôle positif sur la stabilité même lorsqu'il est ajouté en faibles proportions.

Il existe donc, pour des suspensions de spinelle en milieu aqueux, différentes possibilités pour obtenir la stabilité : en milieu acide sans dispersant, en milieu « neutre » avec un ajout minimum en Darvan C<sup>®</sup> de 2,5% et en milieu basique avec un ajout de Darvan C<sup>®</sup>.

Ces observations de sédimentation sont mises en parallèle des mesures de potentiel zêta en fonction de la valeur de pH de Kadosh *et al.* [120], qui comparent deux suspensions de spinelle, avec et sans ajout de dispersant (Darvan C<sup>®</sup>) à hauteur de 5% (Figure VI.2). Pour rappel, une suspension stable est une suspension pour laquelle le potentiel zêta est supérieur à une valeur absolue de 40mV [114]. Les valeurs de pH des différentes suspensions ont été mesurées avec un pH-mètre.

D'après le graphique de la Figure VI.2, il apparaît que pour un milieu « neutre » les suspensions, sans et avec 5% de Darvan C<sup>®</sup>, affichent respectivement des valeurs de potentiel zêta de 10mV et

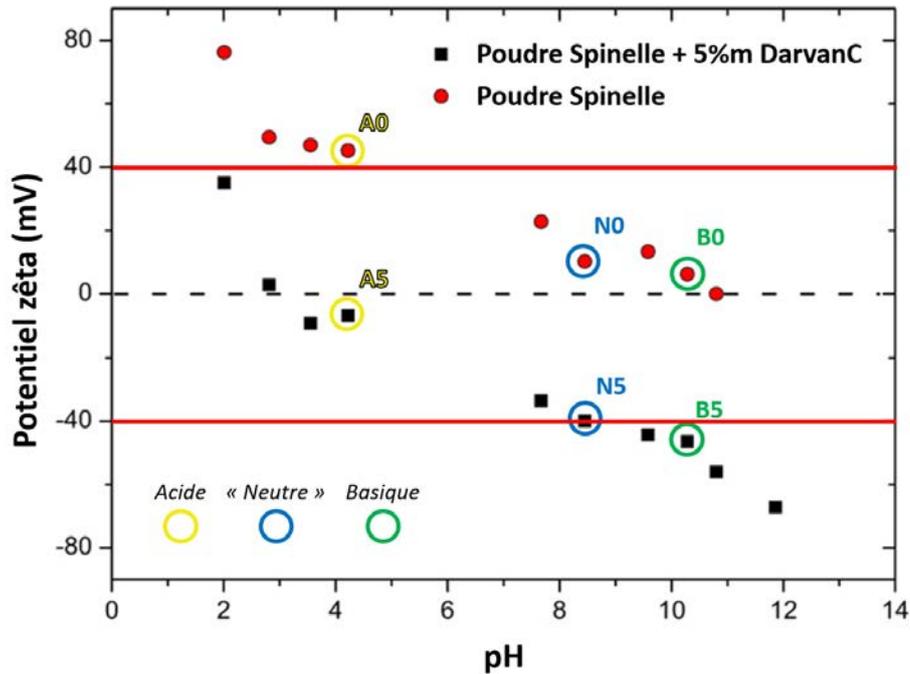


FIGURE VI.2 – Évolution du potentiel zêta d'une suspension de poudre de spinelle dans l'eau (ronds rouges) et avec 5%*m* de Darvan C<sup>®</sup> (carré noir) en fonction de la valeur de pH du mélange (d'après [120]). Les cercles jaunes, bleus et verts correspondent aux milieux aqueux acides, « neutres » et basiques, avec et sans dispersant de notre étude de sédimentation. Le chiffre 0 correspond à une suspension sans DarvanC et le chiffre 5 correspond à une suspension avec 5%*m* de dispersant.

-40mV. En milieu acide, la suspension préparée sans Darvan C<sup>®</sup> présente une valeur de potentiel zêta de 45mV et celle préparée avec dispersant, 5mV. Enfin en milieu basique, des valeurs de 0mV et -45mV sont observées, respectivement pour les suspensions sans et avec ajout de dispersant.

Selon cette étude [120], et le critère défini précédemment, la stabilité des suspensions devrait être observée pour les suspensions en milieu acide sans dispersant, et en milieu « neutre » et basique avec 5%*m* de Darvan C<sup>®</sup>. Au contraire, et toujours selon le même critère, les suspensions acide avec 5%*m* de Darvan C<sup>®</sup>, ainsi que « neutre » et basique sans dispersant sont instables.

Les mesures de potentiel zêta de Kadosh *et al.* confirment donc les observations visuelles des suspensions et l'évaluation de leur stabilité.

*En résumé, pour obtenir une barbotine de spinelle stable ( $\pm 40mV$ ), deux approches peuvent être envisagées. La première consiste à préparer la suspension dans un milieu aqueux en pH acide et la seconde solution est l'ajout d'un dispersant, le Darvan C<sup>®</sup>, dans des milieux aqueux « neutre » ou basique. Dans la suite de l'étude, la solution de travailler avec du Darvan C<sup>®</sup> sans modification du pH est retenue.*

Dans le but de connaître la quantité exacte de dispersant à ajouter à la suspension de spinelle, l'analyse rhéologique des suspensions est un moyen complémentaire de caractérisation, plus précis

que les tests de sédimentation. Plus précisément, la stabilité d'une suspension est inversement proportionnelle à sa viscosité [114, 125]. La viscosité de la barbotine de spinelle a été mesurée avec un taux de charge de 50% en masse. Comme les essais de sédimentation ont montré que le taux de Darvan C<sup>®</sup> devrait être supérieur à 1% pour obtenir une suspension stable, une gamme plus large et plus précise de taux de Darvan C<sup>®</sup> a été testée : 2%<sub>m</sub>, 2,5%<sub>m</sub>, 4%<sub>m</sub>, 5%<sub>m</sub> et 8%<sub>m</sub> et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure VI.3. Quelle que soit la teneur en Darvan C<sup>®</sup>, le comportement est le même pour toutes les suspensions avec une baisse brutale de la viscosité instantanée dès que la contrainte de cisaillement augmente, selon une tendance exponentielle inverse : la viscosité diminue rapidement jusqu'à une contrainte d'environ 2,5Pa, puis la baisse devient continue mais beaucoup plus modérée jusqu'aux contraintes maximales appliquées. Il est possible malgré tout de distinguer trois groupes parmi les différentes suspensions. Le premier, composé des mélanges à 2,5 et 4%<sub>m</sub>, présente les valeurs de viscosité les plus basses avec, pour une contrainte de 10Pa, des valeurs de viscosité de l'ordre de 0,06Pa.s. Pour cette même contrainte, le deuxième groupe, composé des suspensions plus riches en Darvan C<sup>®</sup> (5 et 8%<sub>m</sub>), présente des valeurs de viscosité légèrement supérieures aux compositions précédentes, avec 0,075Pa.s. Enfin, le mélange à 2%<sub>m</sub> de Darvan C<sup>®</sup> est celui qui présente la viscosité la plus élevée avec, toujours pour une contrainte de 10Pa, une viscosité de 0,13Pa.s. Un ajout de 2%<sub>m</sub> de Darvan C<sup>®</sup> est donc insuffisant pour obtenir une suspension fluide et donc stable. Cependant, un ajout de dispersant trop important est aussi néfaste pour la barbotine dont la viscosité augmente, c'est le cas des suspensions avec 5 et 8%<sub>m</sub> de Darvan C<sup>®</sup>.

D'après ces résultats de mesures de viscosité et en accord avec les observations effectuées lors des tests de sédimentation, il apparaît qu'une teneur en Darvan C<sup>®</sup> de 2,5%<sub>m</sub> dans l'eau semble être un choix adapté pour l'élaboration de la barbotine, afin d'obtenir une suspension stable. Cette valeur est semblable à celles rencontrées dans la littérature avec des poudres de spinelle présentant une surface spécifique identique [120, 131].

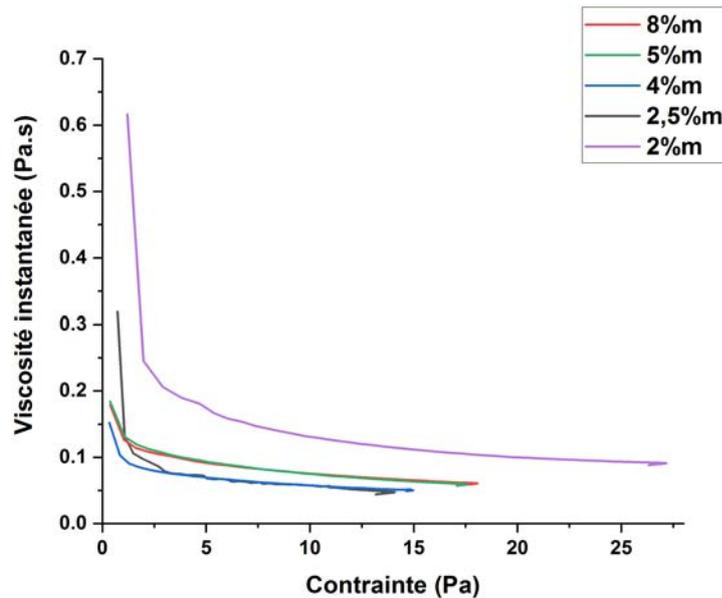


FIGURE VI.3 – Évolution de la viscosité de la barbotine de spinelle contenant différentes teneurs en Darvan C<sup>®</sup> en fonction de la contrainte appliquée par un rhéomètre cône-plan.

Cette étude a permis de définir les conditions les plus adéquates pour la préparation de barbotines de spinelle stables. Au travers d'une première partie, constituée de tests de sédimentations effectués sur différentes barbotines, il a été montré la nécessité d'utiliser un dispersant en milieu dits neutre et basique. Ces premières observations sont en accord avec les travaux de Kadosh et al. et leurs mesures de potentiels zêta [120]. Dans une deuxième partie de l'étude, des mesures de viscosité ont été menées sur les barbotines et ont montré que l'ajout d'un dispersant permet de diminuer la viscosité du mélange. Cependant, l'ajout trop important de dispersant conduit à l'augmentation à nouveau de la viscosité de la barbotine. Les mesures de viscosité ont donc précisé la teneur optimale de dispersant permettant une barbotine stable, à savoir une teneur de 2,5% m de Darvan C<sup>®</sup> dans l'eau. C'est donc cette teneur qui a été choisie pour la suite des travaux, avec une teneur en charge de 50% en masse de poudre de spinelle S38 et l'ajout d'un liant (Duramax<sup>®</sup> B-1001) à hauteur de 1% m, en suivant le protocole du Chapitre II. La barbotine obtenue est fluide et facile à couler, comme les caractérisations décrites précédemment le laissaient penser.

## B Comparaison de deux approches pour l'élaboration de formes simples

### B.1. Mise en forme du cru

Des pastilles cylindriques ont été coulées en moule de plâtre, avec un temps de prise de 10min avant évacuation de l'excédent de barbotine, suivi d'un temps de séchage d'une demi-journée

environ. Les crus obtenus sont ensuite mis en sachet sous vide et pressés par CIP à 3000 bars, puis une étape de déliantage à 800 °C est effectuée pendant 1h sous air. À l'issue de cette mise en forme, le cru présente une surface lisse et homogène, sans fissure et une densité de  $48 \pm 1\%$ . Cette valeur de densité est similaire à celle obtenue lorsque la mise en forme est effectuée par pressage ( $49 \pm 1\%$  dans le Chapitre IV). Cette valeur de densité en cru après coulage est comparable à celles obtenues dans la littérature. Kim *et al.* montrent par exemple un cru d'une densité de 49%, avec un taux de charge de 50% en masse de poudre [131].

Cependant, en comparaison avec la mise en forme par voie sèche, une densité plus élevée aurait pu être attendue par voie liquide, comme l'ont démontré Kim *et al.* [111]. En effet, ces derniers comparent les mises en forme de spinelle par pressage et coulage, par le biais de deux préparations de poudre par micro-fluidisation et par broyage. Le coulage s'effectue dans un moule en alumine poreuse, tandis que le pressage s'effectue par CIP à 200MPa pendant 5min. Une différence de densité des crus est ensuite observée en comparant les deux mises en forme. En effet, une densité en cru de 49% est obtenue par coulage en moule contre 46,3% par pressage. Cette différence d'environ 3% est expliquée par les auteurs par une distribution des pores moins large et un cru plus homogène dans le cas de la voie liquide contrairement à la voie sèche [111]. Ganesh *et al.* observent la même chose, avec une augmentation de la densité en cru par mise en forme par coulage comparée à la mise en forme par voie sèche, avec des densités respectives de 48,9% pour la voie liquide contre 46,5% pour la voie sèche [118].

Dans notre cas, comme mentionné précédemment, le coulage et le pressage mènent à des densités similaires. En effet, les densités obtenues par coulage dans notre étude sont comparables à la littérature, mais les valeurs de densité après pressage uniaxial et CIP dans notre travail sont plus élevées que celles rapportées dans la littérature et atteignent donc les valeurs observées après coulage.

L'un des avantages principaux de l'approche coulage, et mis en avant par de nombreux auteurs dans la littérature [106, 109, 111], concerne la grande homogénéité microstructurale du matériau final, qui est un paramètre d'autant plus critique que la pièce finale présente une forme complexe. La suite de l'étude sera donc consacrée à l'analyse des propriétés microstructurales et de l'homogénéité des spinelles frittés obtenus selon les deux méthodes de mise en forme employées.

## B.2. Frittage et post-traitement HIP

Les paramètres de frittage et de post-traitement HIP utilisés dans cette étude pour les crus issus des deux voies de mise en forme sont un frittage sous vide à une température de 1350 °C pendant 2h suivi d'un post-traitement HIP à 1450 °C pendant 3h sous 190MPa.

Après frittage, les céramiques mises en forme par voie liquide présentent une densité Archimède de 98%, contre 95% pour la voie sèche. Une différence de densité est donc notée entre les deux voies malgré des conditions de frittage identiques. Cette différence indique des comportements

au frittage différents. Kim *et al.* [111] expliquent que le comportement de densification est directement lié aux caractéristiques intrinsèques du cru. Plus un cru est homogène, plus sa densification sera rapide et efficace, conduisant ainsi à des microstructures plus uniformes avec moins de défauts larges et *in fine* à des valeurs de transmission optique plus élevées [108, 111].

Suite au post-traitement HIP, les densités des échantillons ont été à nouveau mesurées et une valeur supérieure à 99%, témoignant d'une excellente densification, a été relevée pour la voie liquide contre 98% pour la voie sèche. Les observations microstructurales, présentées Figure VI.4 révèlent une microstructure homogène avec une taille moyenne de grains estimée en surface de  $2,2 \pm 0,8 \mu\text{m}$  pour les échantillons obtenus par coulage. Quelques porosités, en position intergranulaire, sont également observables.

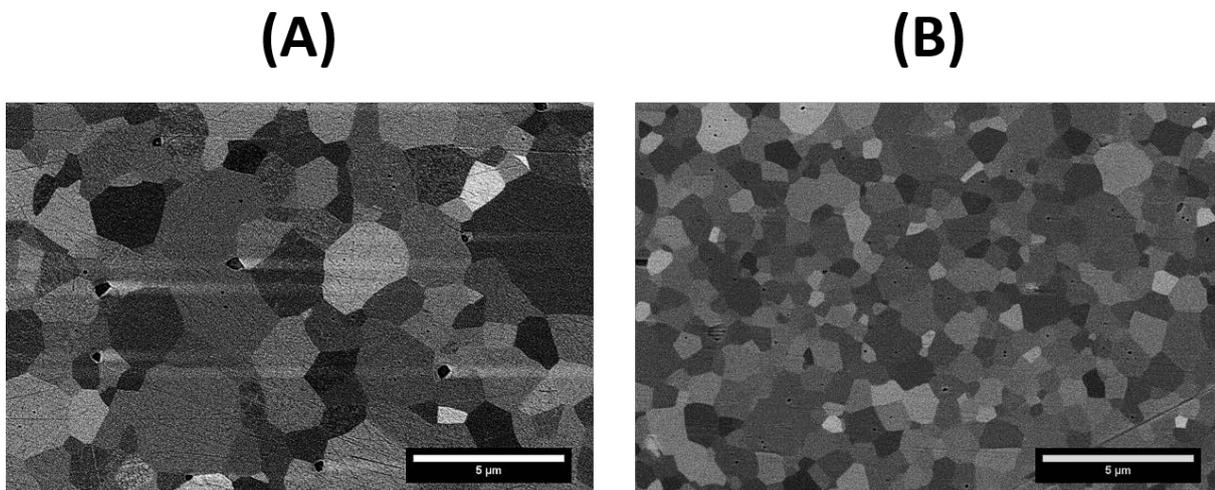


FIGURE VI.4 – Observations MEB des microstructures des échantillons de spinelle S38 mis en forme par coulage en moule (A) et pressage uniaxial, suivi d'un pressage isostatique (B) après frittage et post-traitement HIP.

La microstructure de la céramique issue de la voie sèche, rappelée en Figure VI.4 B, présente également une bonne homogénéité, mais les tailles de grains sont nettement inférieures avec une valeur moyenne estimée en surface de  $1,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$ . De plus, de la porosité est également visible sur cette image MEB mais, contrairement à la céramique issue de la voie liquide, les pores sont de petite taille, nombreux et se situent principalement en position intragranulaire. La différence de tailles de grains pourrait être le signe d'une densification plus rapide pour l'échantillon obtenu par coulage et donc de conditions de frittage inadaptées, ce qui irait donc dans le sens de ce qui a été rapporté par Kim *et al.* [111].

Si l'on compare désormais les aspects visuels des céramiques obtenues à partir des deux approches (Figure VI.5), une qualité optique nettement supérieure est observée pour la céramique issue de la voie liquide. En effet, la photographie des deux céramiques disposées sur une table lumineuse laisse apparaître une meilleure transparence pour cette céramique, avec un texte placé dessous clairement visible, et surtout une meilleure homogénéité sur l'ensemble de l'échantillon, puisque aucune couronne opaque n'est observée contrairement à son homologue obtenu par voie sèche.

Toutefois, l'épaisseur des deux échantillons n'est pas la même. C'est pourquoi des mesures de transmission en ligne ont été effectuées sur les céramiques, afin de comparer quantitativement leur transparence.

Les mesures de transmissions en ligne, normalisées en épaisseur, sont rassemblées Figure VI.5 C et mettent clairement en évidence la différence de qualité optique avec, à une longueur d'onde de 650nm, une transmission en ligne d'environ 3% pour la céramique « voie sèche » contre 21% pour la céramique « voie liquide ».

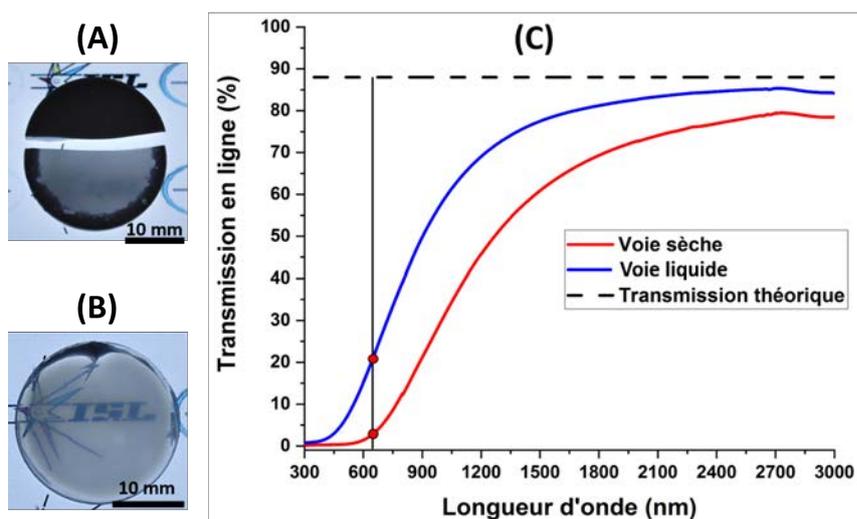


FIGURE VI.5 – Photographies d'échantillons de spinelle S38 mis en forme par voie sèche [épaisseur de 2,1mm et diamètre de 22mm] (A) et voie liquide [épaisseur de 1,5mm et diamètre de 24mm] (B) après frittage et post-traitement HIP sur table lumineuse. Transmissions en ligne normalisées en épaisseur (à 2mm) des céramiques présentées en A et B (C).

Ces résultats sont bien en accord avec les densités mesurées : les céramiques obtenues par voie sèche contiennent une porosité plus importante (seulement 98% de densité relative contre plus de 99% pour la voie liquide), ce qui est néfaste pour leurs propriétés optiques.

Bien que dans cette étude la voie liquide permette d'élaborer des céramiques avec des valeurs de transmission nettement supérieures à leurs homologues obtenus par voie sèche, les niveaux de transmission restent faibles en comparaison de ce qui avait été obtenu dans le cadre de l'étude sur l'optimisation de l'atomisation du Chapitre IV, notamment au niveau des faibles longueurs d'onde. En effet, une valeur de transmission de 71% avait été obtenue précédemment (à 650nm) contre seulement 21% dans ce chapitre, alors que les conditions de frittage sont identiques. Une telle différence, malgré l'utilisation d'une approche normalement plus favorable, pourrait être liée à différents aspects, comme par exemple les paramètres de frittage qui ne sont peut-être pas adaptés à cette mise en forme, tout comme les paramètres de traitement HIP.

*Les approches de mise en forme par voie liquide et voie sèche ont été comparées pour l'élaboration de géométries simples (pastilles cylindriques). Bien que dans la littérature la voie liquide soit mise en avant pour sa capacité à produire des crus plus denses, les densités mesurées selon les deux*

voies sont similaires, voire légèrement inférieures pour la voie liquide. Cependant, des différences apparaissent clairement lors de l'étape de frittage, puisque les céramiques mises en forme par coulage sont nettement plus denses (98% contre 95%). À l'issue du traitement HIP, les mesures de transmission en ligne montrent clairement l'intérêt de passer par la voie liquide avec, dans ces conditions, une transmission de 21% à une longueur d'onde de 650nm contre seulement 3% par voie sèche. Par ailleurs l'échantillon obtenu par la voie liquide montre une grande homogénéité d'un point de vue macroscopique contrairement à l'échantillon obtenu par voie sèche qui lui, présentait une couronne opaque en périphérie probablement liée à des effets de bords lors du pressage uniaxial. L'approche voie liquide présente donc déjà un intérêt dans la production de pièces de forme simple et il convient désormais de le confirmer dans des conditions qui devraient encore plus le mettre en évidence, à savoir la production de pièces de formes complexes.

## C Élaboration de formes complexes

Dans cette partie, les deux approches de mise en forme sont appliquées à la préparation de pièces de forme complexe à partir de la poudre S38.

### C.1. Élaboration de dôme par voie sèche

La mise en forme de formes complexes par pressage est une procédure allégée, avec moins d'étapes que le coulage et présente l'avantage de n'utiliser aucun additif, ce qui peut être intéressant pour la transparence. Ainsi, une étude de faisabilité pour cette voie de mise en forme a été menée pour une forme sélectionnée : le dôme. Dans le cadre de cette étude, la poudre de spinelle S38 a été utilisée brute, non granulée.

#### a. La matrice dôme

Une matrice pour la préparation de dômes par pressage uniaxial a été mise au point au sein de l'ISL pour cette étude. Il s'agit d'une matrice d'acier inoxydable de diamètre 48mm composée de quatre parties (Figure VI.6) :

- un piston inférieur de forme semi-hémisphérique convexe (A),
- un piston supérieur de forme semi-hémisphérique concave avec un orifice pour introduire la poudre (B),
- un guide qui maintient les deux pistons lors du pressage (C),
- une vis qui obstrue l'orifice du piston supérieur lors du pressage (D).



FIGURE VI.6 – Matrice en acier inoxydable pour la mise en forme de dômes par pressage uniaxial : le piston inférieur (A), le piston supérieur (B), le guide (C) et la vis (D).

*b. Étude paramétrique du pressage de dômes*

Une étude de faisabilité a été menée pour l'élaboration de dômes par pressage uniaxial à l'aide de la matrice décrite précédemment. Pour ce faire, différents paramètres ont été étudiés, comme la lubrification, la vitesse du piston, la masse de poudre utilisée et la pression maximale appliquée. Le Tableau VI.1 rassemble les essais qui ont été menés avec la modification des différents paramètres et les résultats de ces essais.

Essai	Masse poudre	Lubrification	Vitesse déplacement	Pression	Remarques
1	5g	Aucune	2mm/min	50MPa	Dôme resté collé aux pistons
2	5g	Parafilm®	2mm/min	50MPa	Dôme cassé
3	5g	Silicone	2mm/min	50MPa	Dôme reste collé sur le piston supérieur
4	5g	Silicone	1mm/min	50MPa	Dôme cassé et resté collé sur le piston supérieur
5	7g	Silicone	2mm/min	50MPa	Dôme avec orifice circulaire à son sommet
6	7g	Silicone	2mm/min	75MPa	Dôme avec orifice circulaire à son sommet
7	7g	Traitement par chromage	2mm/min	50MPa	Dôme avec orifice circulaire à son sommet

TABLEAU VI.1 – Tableau récapitulatif des essais de mise en forme des dômes par pressage.

*i. Lubrifiant*

Lors du pressage uniaxial, une attention particulière doit être portée à la préparation de la matrice afin de faciliter l'expulsion du cru de forme complexe. C'est pour cette raison qu'une lubrification des parties en contact avec la poudre (pistons inférieur et supérieur) est indispensable, pour éviter toute accroche, en particulier avec la poudre très fine utilisée dans cette étude. En effet, l'essai réalisé sans lubrifiant n'a pas permis d'obtenir de dôme. La poudre est restée en partie collée aux pistons, ce qui a mené à la destruction de la pièce. Par la suite, la lubrification s'est présentée sous différentes formes, comme par exemple l'utilisation d'un Parafilm<sup>®</sup> ou d'un lubrifiant silicone.

Les premiers essais de pressage avec un lubrifiant ont été menés avec un Parafilm<sup>®</sup> au niveau du piston inférieur de la matrice dôme. Une masse de poudre de 5g a été utilisée, pour un essai à 50MPa avec une vitesse de déplacement du piston de 2mm/min. Lors de ce premier essai, la poudre est restée collée au piston supérieur de manière non uniforme, principalement au centre. L'autre partie de la poudre est restée sur le piston inférieur (avec le Parafilm<sup>®</sup>) (Figure VI.7).



FIGURE VI.7 – Essai de pressage d'un dôme avec l'utilisation d'un Parafilm<sup>®</sup> : le piston supérieur (A) et le piston inférieur (B).

L'utilisation du Parafilm<sup>®</sup> ne permet pas de lubrifier le piston supérieur. C'est pourquoi, suite à ce résultat insatisfaisant, les deux pistons ont été lubrifiés à l'aide d'un lubrifiant au silicone par vaporisation sur ces deux parties. Cet essai a permis d'obtenir un résultat bien meilleur qui présente toutefois des imperfections. Un dôme lisse a été obtenu, mais ce dernier est resté collé au piston supérieur, comme le montrent les photographies de la Figure VI.8. Il n'a pas été possible de décoller la pièce du piston supérieur sans la briser en plusieurs morceaux.

Les premiers essais de lubrification de la matrice n'ont pas suffi à obtenir un cru intact après pressage de la poudre en matrice acier : la forme a été réalisée mais le dôme est resté collé à la partie supérieure. C'est pour cette raison que la présente étude a été complétée par le changement d'autres paramètres lors du pressage, comme par exemple la vitesse d'application de la pression, la masse de poudre ou la pression appliquée.

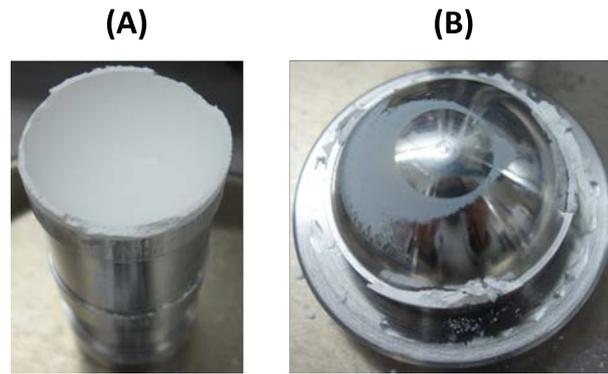


FIGURE VI.8 – Essai de pressage d'un dôme avec l'utilisation du lubrifiant silicone : le piston supérieur (A) et le piston inférieur (B).

*ii. Changement de vitesse*

La diminution de la vitesse d'application de la pression pour la mise en forme peut permettre d'avoir un meilleur réarrangement granulaire sans déformation lors du premier stade du pressage et une élimination plus progressive de la porosité intergranulaire, afin d'obtenir un cru plus dense (Chapitre I). Un cru plus dense sera plus résistant à la manipulation.

Ainsi, la vitesse du piston lors du pressage a été diminuée de 2mm/min à 1mm/min, alors que les autres paramètres demeurent inchangés, avec une masse de poudre de 5g et une pression appliquée de 50MPa. Lors de ce pressage, un dôme a été partiellement obtenu. Cependant, ce dernier a adhéré à la partie supérieure du piston, ce qui l'a fissuré lors du démoulage, comme l'illustre la Figure VI.9. Le changement de vitesse d'application de la pression n'apporte donc aucun bénéfice à la formation du cru de forme complexe. Celle-ci est donc restée fixée à 2mm/min pour les autres essais.

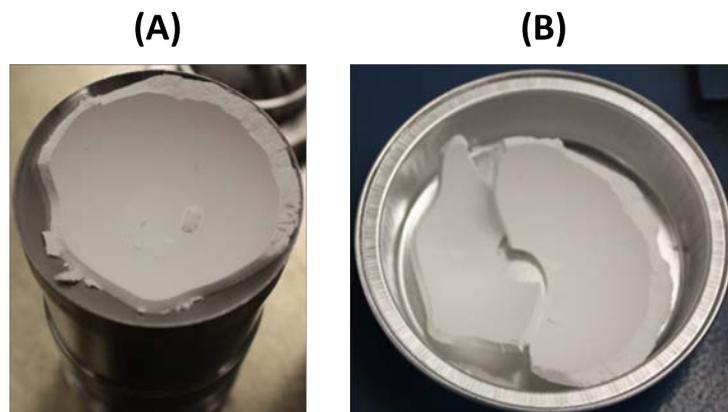


FIGURE VI.9 – Essai de pressage d'un dôme avec l'utilisation du lubrifiant silicone et diminution de la vitesse d'application de la pression : la partie supérieur de la matrice (A) et le cru démoulé (B).

*iii. Augmentation de la masse de poudre*

L'augmentation de la masse de poudre pour la mise en forme du cru va permettre d'obtenir un échantillon plus épais, donc sûrement plus résistant d'un point de vue mécanique. La surface du cru en contact avec les pistons restant identique, l'adhérence sur ces derniers ne devrait pas augmenter. Cela pourrait donc permettre de le retirer de la matrice avec moins de risque de fissuration. La masse de poudre a été augmentée de 5g à 7g. Les autres paramètres restent inchangés, avec une vitesse de 2mm/min et une pression appliquée de 50MPa.

L'échantillon après pressage adhère à nouveau à la partie supérieure de la matrice. Lors du démoulage, un disque de poudre compactée reste collé à la vis se trouvant au centre du piston supérieur, comme le montre la Figure VI.10. Un dôme de très bonne qualité est donc obtenu avec comme seul défaut, un orifice circulaire à son sommet, correspondant à l'orifice d'insertion de la poudre dans la matrice. La présence d'une collerette peut par ailleurs être remarquée dans le cylindre guide (Figure VI.10 A), mais celle-ci ne pose pas de problème majeur.

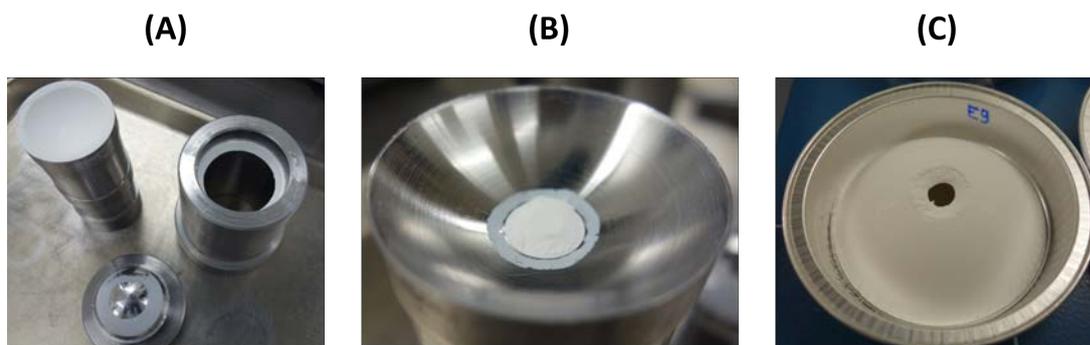


FIGURE VI.10 – Essai de pressage d'un dôme avec l'utilisation du lubrifiant silicone et augmentation de la masse de poudre : la matrice après pressage (A), le piston supérieur de la matrice (B) et le dôme obtenu (C).

L'augmentation de la masse de poudre a été bénéfique à l'obtention d'un cru. Une masse de 7g est conservée pour les essais suivants.

*iv. Augmentation de la pression*

L'augmentation de la pression peut permettre d'obtenir un cru plus dense et éviter ainsi la formation de l'orifice au sommet du cru. La pression appliquée a été augmentée de 50 à 75MPa. Les autres paramètres restent identiques par rapport à l'essai précédent, avec une vitesse de 2mm/min et une masse de poudre de 7g.

Comme précédemment, l'échantillon s'est maintenu sur la partie supérieure de la matrice et la collerette est toujours visible dans le cylindre. À nouveau, lors de l'extraction de la pièce du piston supérieur, un petit amas de poudre pressée se forme au niveau du bouchon d'insertion de la

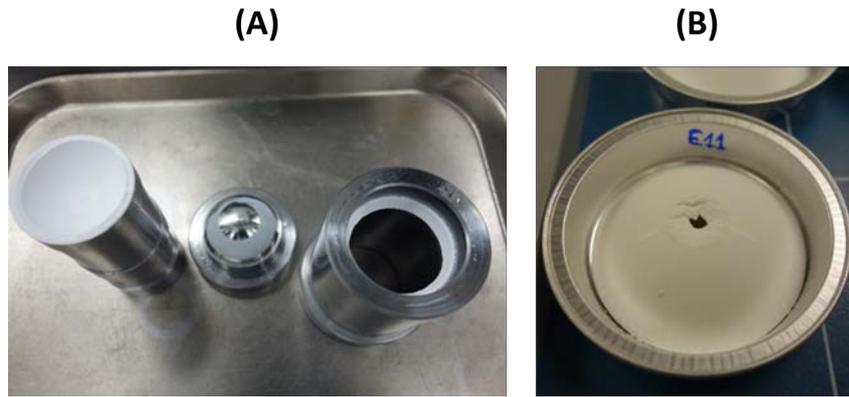


FIGURE VI.11 – Essai de pressage d'un dôme avec l'utilisation du lubrifiant silicone et augmentation de la pression appliquée : matrice après le pressage (A) et le cru démoulé (B).

poudre. Le cru obtenu est un dôme quasiment parfait, avec toujours comme seul défaut un orifice à son sommet, qui présente une taille légèrement inférieure à l'essai précédent (Figure VI.11).

Afin d'améliorer davantage la lubrification de la matrice, un traitement de surface a été envisagé sur la partie inférieure et la partie supérieure de la matrice par chromage dur.

#### *v. Essais de pressage après traitement de surface de la matrice*

Le traitement de surface par chromage a été effectué sur les pistons de la matrice d'acier, afin d'améliorer l'état de surface et éviter l'adhérence de la poudre après compaction. Un premier essai a donc été réalisé avec des paramètres identiques à l'essai 5 du Tableau VI.1, à savoir une masse de poudre de 7g, une vitesse d'application de la pression de 2mm/min et une pression appliquée de 50MPa.

Cet essai montre un cru qui n'a ni adhéré au niveau du piston supérieur, ni au niveau du dôme inférieur. Il présente toujours un défaut à son sommet, correspondant à l'orifice d'insertion de la poudre. La collerette à l'intérieur du guide s'est à nouveau formée (Figure VI.12).

*La mise en forme par pressage pour des formes complexes, du type dôme, présente des limites liées au remplissage du moule. En effet, après optimisation des conditions, il a été possible d'obtenir des dômes de très bonne qualité, mais présentant systématiquement un trou au niveau de l'orifice d'insertion de la poudre dans le moule. Ce type de mise en forme a encore besoin d'optimisation pour obtenir des formes complexes. Ces optimisations devront prendre en compte la problématique de l'adhérence de la poudre sur le piston supérieur et en particulier au niveau de l'orifice d'insertion de la poudre. Au niveau de cet orifice, l'adhérence pourrait être évitée en utilisant le même traitement de chromage sur la vis ou en utilisant une vis plus courte et en enlevant le surplus de poudre compactée après mise en forme. En l'absence de ces optimisations, l'étude s'est tournée vers une toute autre technique de mise en forme, à savoir le coulage de*

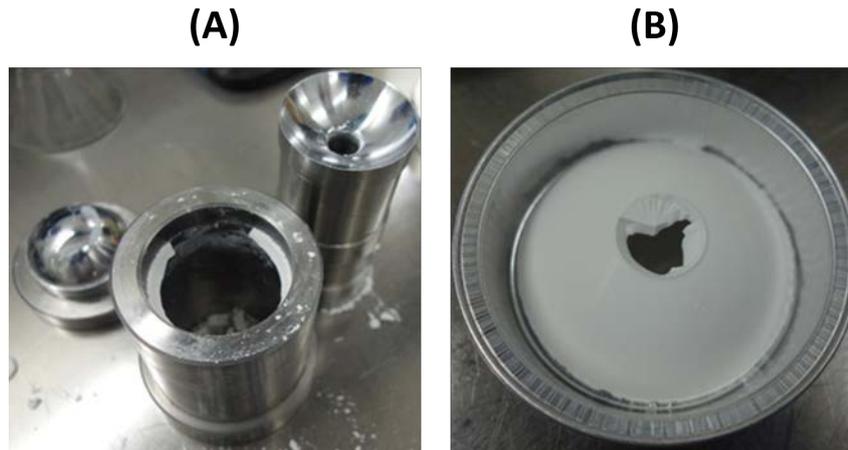


FIGURE VI.12 – Essai de pressage d'un dôme après chromage de la surface de la matrice : matrice après le pressage (A) et le cru démoulé (B).

*suspensions en moule poreux qui semble plus prometteur, comme cela a été montré dans la première partie de ce chapitre.*

## C.2. Élaboration de dômes par voie liquide

À la suite de l'échec de la mise en forme par pressage, l'élaboration de formes complexes s'est tournée vers la mise en forme en voie liquide, par coulage en moule poreux, en utilisant la barbotine développée au début de ce chapitre.

### a. Coulage des dômes

Dans le but d'élaborer des dômes de spinelle par coulage, des moules sur-mesure ont été fabriqués à partir de plâtre de Paris et de ballons de chimie en verre qui ont servi de modèles, comme le montre la Figure VI.13.

Les premiers dômes ont été coulés dans ces moules en plâtre, avec des temps de prise différents, entre 2 et 15min. Les crus obtenus après coulage doivent avoir une bonne tenue mécanique et être exempts de fissuration, pour être frittés sans risque de dégradation. Les résultats des premiers coulages sont présentés Figure VI.14, avec des temps de prise de 2, 5 et 10 minutes, avant revidage de la barbotine.

Les dômes qui ont été coulés avec des temps avant revidage de 2 et 5 minutes présentent des fissures multiples. Le dôme avec un temps avant revidage de 10 minutes présente quant à lui une bonne tenue mécanique, avec une épaisseur de 3mm. Un temps avant revidage de 15 minutes mène à des crus avec des épaisseurs plus importantes et hétérogènes allant de 3mm à 7mm. Un temps avant revidage de 10 minutes semble donc optimal afin d'obtenir un cru sans fissuration, avec une surface lisse et avec une tenue suffisante pour être manipulé.

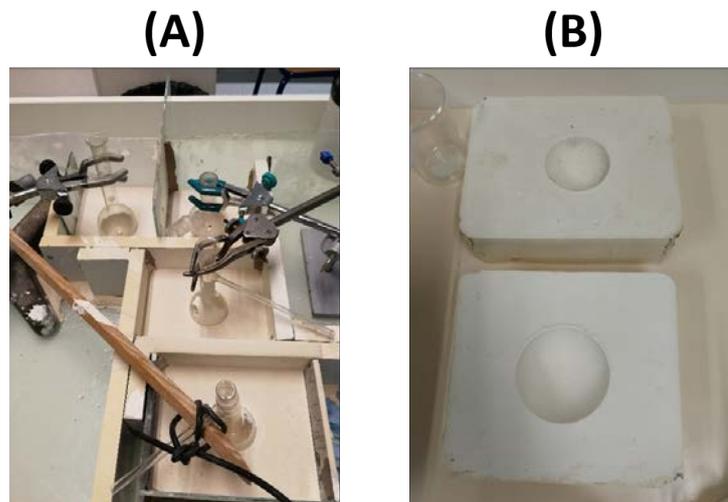


FIGURE VI.13 – Fabrication de moules en plâtre pour dômes (A) et moules en plâtre obtenus après séchage (B).

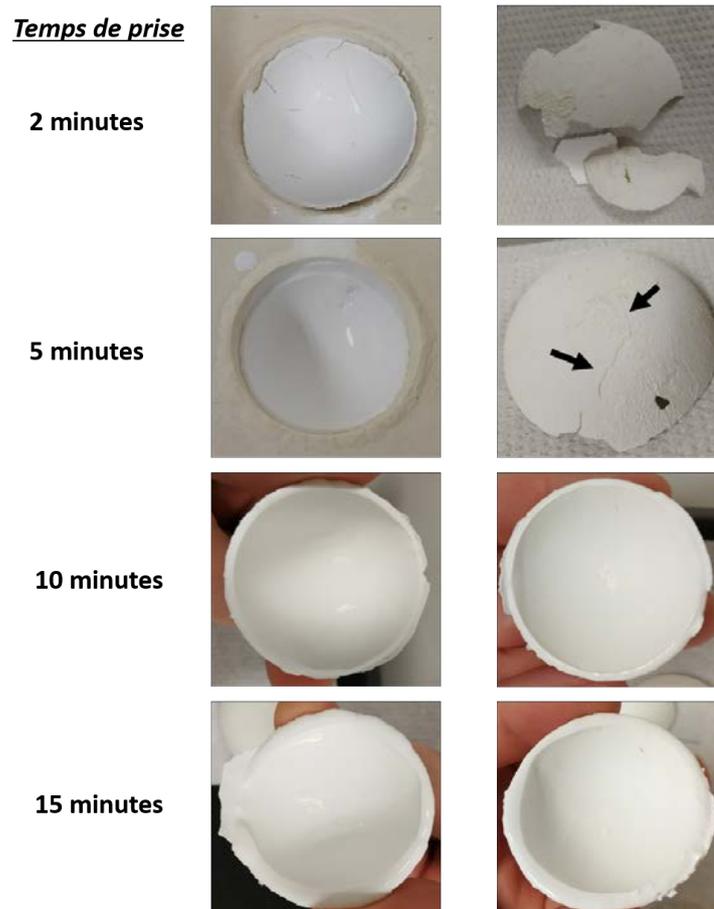


FIGURE VI.14 – Coulage de dôme avec des temps de prise de 2min, 5min,10min et 15min (les flèches noires indiquent les fissures observées).

Une étape de déliantage à 800 °C a permis aux différents crus en forme de dôme d'éliminer l'ensemble des additifs utilisés dans la barbotine et a permis un léger pré-frittage, nécessaire pour réaliser les mesures de densité par pesée hydrostatique. Tous les crus présentent des densités similaires, avec  $30\pm 1\%$  pour les dômes avec des temps avant revidage de 10 et 15 minutes et  $29\pm 1\%$  pour ceux avec des temps avant revidage de 2 et 5 minutes (Tableau VI.2).

*b. Premiers essais de frittage*

Les crus ont ensuite été frittés sous vide à 1350 °C pendant 2h. À la suite de cette étape de frittage, les dômes avec un temps avant revidage de 10 minutes présentent une densité de  $78\pm 1\%$  et une densité sensiblement inférieure a été mesurée pour les 15 minutes :  $76\pm 1\%$ . Les dômes avec 2 et 5 minutes de temps de prise présentent quant à eux, des densités nettement plus faibles, avec respectivement  $63\pm 1\%$  et  $70\pm 1\%$  (Tableau VI.2).

Temps de prise des dômes	Densité en cru	Densité après frittage
2 minutes	$29\pm 1\%$	$63\pm 1\%$
5 minutes	$29\pm 1\%$	$70\pm 1\%$
10 minutes	$30\pm 1\%$	$78\pm 1\%$
15 minutes	$30\pm 1\%$	$76\pm 1\%$

TABLEAU VI.2 – Tableau récapitulatif des densités des dômes avec différents temps de prise, en cru après déliantage à 800 °C 1h et après frittage à 1350 °C 2h sous vide.

Le temps avant revidage de 10 minutes mène donc aux dômes avec la densité la plus élevée. Cependant, la densité de 78% reste trop faible pour espérer obtenir une céramique dense et transparente après post-traitement HIP. La présence de porosité ouverte (22%) au sein de la céramique après frittage ne permet pas un usage bénéfique du post-traitement HIP sur la céramique frittée. Pour la suite, un temps avant revidage de 10 minutes a été choisi pour le coulage des dômes afin de disposer d'un cru homogène en épaisseur, avec la densité après frittage la plus élevée. Dans le paragraphe suivant, la température de frittage a été augmentée afin d'améliorer la densité des dômes frittés.

*c. Étude du frittage des dômes de spinelle*

Après le coulage des dômes avec un temps avant revidage de 10 minutes, les crus ont été frittés sous vide pendant 2h à 1350 °C, 1500 °C et 1600 °C, puis ont été traités par post-traitement par HIP à 1450 °C pendant 3h sous 190MPa.

Les céramiques après frittage présentent des densités qui augmentent avec la température, jusqu'à disparition complète de la porosité ouverte à 1600 °C, comme l'illustre le Tableau VI.3, avec une densité après frittage de 98%. Les autres dômes présentent encore de la porosité ouverte, néfaste pour le post-traitement HIP.

Le cycle de frittage à 1600 °C permet par la suite d'obtenir la céramique la plus dense après post-traitement HIP, avec une densité finale de 99%. Le dôme fritté à 1500 °C 2h présente quant à lui, après post-traitement HIP, une densité de 97%. Le post-traitement par HIP, a permis l'élimination d'une partie de la porosité, sans toutefois l'éliminer complètement. Enfin, le post-traitement HIP n'a pas eu d'effet notable sur la densité de l'échantillon fritté initialement à 1350 °C, comme attendu. Ce dernier présente une densité finale faible de 88% avec une porosité ouverte de 8%.

Afin d'éliminer les défauts de surface, les dômes ont été polis à la main à l'aide d'une meuleuse électrique, car la méthode de polissage automatique classique n'a pas pu être appliquée, du fait de la géométrie des pièces. Les deux faces des dômes ont été polies afin d'éliminer toutes les rugosités de surface qui détériorent les propriétés optiques. La Figure VI.15 présente les dômes après polissage, posés sur une table lumineuse. Le dôme fritté à 1350 °C est resté opaque après post-traitement HIP, ce qui est expliqué par la présence importante de porosité au sein de la céramique. La céramique frittée à 1500 °C présente après HIP une hétérogénéité visuelle avec des zones translucides et opaques situées aléatoirement sur le dôme. Les zones opaques correspondent hypothétiquement à des zones où la porosité est présente de façon importante, contrairement aux zones translucides où la porosité doit être présente dans une moindre mesure. Le dernier échantillon fritté à 1600 °C est, après post-traitement HIP, translucide de façon homogène sur toute la surface du dôme grâce à sa faible porosité.

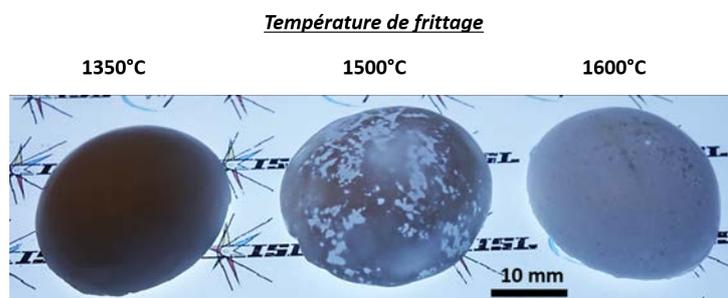


FIGURE VI.15 – Dôme de spinelle sur table lumineuse après post-traitement HIP, avec des températures de frittage allant de 1350 °C à 1600 °C.

*L'obtention de dômes transparents dans le visible, comme dans l'infrarouge, n'a pas pu être atteinte pendant cette étude. Plusieurs pistes sont à privilégier pour y parvenir. La première*

Température de frittage	Après frittage		Après HIP	
	Densité	Porosité ouverte	Densité	Porosité ouverte
1350 °C 2h	78±1%	22±1%	88±1%	8±1%
1500 °C 2h	93±1%	3±1%	97±1%	-
1600 °C 2h	98±1%	-	99±1%	-

TABLEAU VI.3 – Tableau récapitulatif des densités des dômes (10 minutes de temps de prise) avec différentes températures de frittage, avant et après post-traitement HIP.

*consiste à effectuer un pressage isostatique à froid (CIP) sur les dômes afin d'augmenter la densité en cru des échantillons, comme cela a été montré dans la première partie de l'étude du coulage des pastilles cylindriques. Pour ce faire, les dômes devront être mis en sachet sur un support, afin de ne pas détériorer le cru, qui est alors très fragile. Une seconde piste qui peut être envisagée est une modification du cycle de frittage, par une étude complète, comme cela a été le cas dans le Chapitre III, et une optimisation du cycle de post-traitement HIP.*

## Conclusion du Chapitre VI

Ce chapitre exploratoire a montré la possibilité d'élaborer des formes complexes à la fois par voie sèche (pressage uniaxial) et voie liquide (coulage en moule poreux). Cependant la transparence n'a pas pu être atteinte à ce stade de l'étude.

La première partie de ce chapitre a permis l'obtention d'une barbotine stable, à l'aide d'un dispersant à hauteur de 2,5% en masse de Darvan C<sup>®</sup>, à la suite d'une étude de stabilisation, par des tests de sédimentation et des mesures de viscosité.

La seconde partie de cette étude a été consacrée à la comparaison des deux voies de mise en forme pour des formes géométriques simples : des pastilles cylindriques. L'étude a montré tout l'intérêt de la voie liquide pour l'obtention d'un cru homogène permettant une densification complète de la céramique, atteignant des valeurs de densité supérieures à 99%. Cette céramique formée par coulage présente une transmission en ligne dans le visible (21% à 650nm) plus élevée que la céramique obtenue par la voie traditionnelle par pressage (3% à 650nm). Cependant, une comparaison des microstructures des crus obtenus par coulage, par pressage et CIP et finalement par coulage et CIP aurait été intéressante afin de montrer l'influence de la mise en forme sur la porosité et l'homogénéité des crus. La mise en relation des propriétés des divers crus avec celles des pastilles frittées après post-traitement HIP permettrait de mieux comprendre l'effet de la voie de mise en forme sur la qualité optique des céramiques finales.

La dernière partie s'est focalisée sur l'élaboration de formes complexes de dôme par voie sèche dans un premier temps, puis par voie liquide dans un second. Lors de l'élaboration par pressage uniaxial des dômes, ces derniers n'ont pas été parfaits et ont présenté un défaut récurrent au sommet, achevant cette partie de l'étude. Il aurait pu cependant être intéressant d'effectuer une étude de frittage afin de valider cette méthode de mise en forme et d'utiliser la poudre granulée avec le PEG, mise au point dans le Chapitre IV. Concernant l'élaboration par coulage des dômes, des dômes translucides ont été obtenus après un frittage sous vide à 1600 °C pendant 2h suivi d'un post-traitement HIP à 1450 °C pendant 3h. Malheureusement, le protocole n'a pas pu être optimisé. Une étude du pressage par CIP et du cycle de frittage pourrait mener à des densités plus élevées permettant d'atteindre la transparence, après une étape de polissage plus optimisée.

Finalement, ce chapitre a pu mettre en lumière la faisabilité de l'élaboration de céramiques de formes complexes, sans toutefois atteindre les objectifs finaux de transparence qui avaient été fixés.



## Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans un contexte d'allègement des protections balistiques transparentes et d'amélioration de leurs propriétés optiques et mécaniques. Les protections balistiques actuelles présentent le désavantage d'être constituées d'un multicouche de verre et de polymère et nécessitent donc une épaisseur importante pour résister lors de l'impact. De plus, les menaces grandissantes conduisent à augmenter cette épaisseur et donc la masse globale de la protection. C'est pourquoi, des matériaux ont été développés afin de pallier cette problématique.

L'objectif de ces travaux de thèse a été d'élaborer une céramique spinelle  $MgAl_2O_4$  dense et transparente présentant une microstructure très fine afin d'améliorer ses propriétés mécaniques. Cette céramique transparente peut alors remplacer la face avant des systèmes de protection multicouche verre/polymère et va permettre d'endommager considérablement le projectile lors de l'impact, ce qui réduira la perforation de la protection. De plus, elle permettra de réduire considérablement l'épaisseur et donc la masse globale de la protection balistique.

Pour atteindre cet objectif, nous avons testé différentes poudres commerciales produites par la société Baikowski. La société Baikowski propose deux voies de synthèse de poudres de spinelle : la voie S30CR et la voie S25CR. La poudre S30, qui provient de la voie S30CR, est la poudre historiquement commercialisée. Cette dernière présente l'avantage d'être désagglomérée avec une grande surface spécifique ( $26m^2/g$ ), mais elle contient également une forte teneur en soufre issue du procédé de synthèse. C'est pourquoi un nouveau processus de fabrication a été mis en place pour réduire la quantité de soufre et a abouti au développement et à la commercialisation de la poudre S25, qui est issue de la voie de synthèse S25CR et contient très peu de soufre. À notre demande, Baikowski a synthétisé deux autres poudres pilotes S25CRX : la S17 avec peu d'impureté mais une taille de particule plus élevée, et donc une surface spécifique plus basse ( $15 - 17m^2/g$ ), et la S38 qui est une poudre fine, et donc réactive mais avec un taux d'impureté plus élevé.

Lors de ce travail de thèse, les propriétés rhéologiques et le comportement au frittage de ces quatre poudres ont été comparés. Même si les poudres S25 et S17 présentent une meilleure aptitude à la compaction que les autres poudres (S30 et S38), la poudre S38 s'est révélée être la poudre la plus fine et donc la plus réactive avec une surface spécifique de  $38m^2/g$ . De plus, la S38 affiche une teneur en soufre (262ppm) en quantité limitée comparée à la poudre S30 qui contient

401ppm de soufre. À la suite de l'étape de frittage (1500 °C, 24h), la poudre S38 présente une microstructure homogène à grains de tailles plus importantes que les autres poudres, à cause de sa haute réactivité. Après post-traitement HIP (1600 °C, 10h, sous 190MPa d'argon), elle est la seule à présenter une seule population de taille de grains, avec une augmentation plus faible de la taille des grains lors de ce traitement. Les autres céramiques après HIP présentent quant à elles, deux populations de grains. Par ailleurs, l'échantillon S30 présente une coloration jaune non désirée, dont l'origine semble être le soufre, visible à la fois après frittage et après post-HIP. La configuration du post-traitement a donc été modifiée afin d'éliminer cette coloration, en plaçant directement l'échantillon sur un support graphite. Cette configuration a permis d'éliminer la coloration jaune, à la suite d'un recuit et d'une étape de polissage. Toutefois, le fait que le soufre soit à l'origine de la coloration n'a pas pu être confirmé par des analyses Raman.

La céramique S38 présente la dureté Knoop la plus élevée avec une dureté HK1 de  $12,9 \pm 0,6$  GPa, contre 11,7-12,5 GPa pour les autres céramiques. Cette valeur de dureté plus élevée est expliquée par une microstructure homogène et plus fine, avec des grains de l'ordre de  $29 \mu\text{m}$ , par rapport aux céramiques préparées à partir des autres poudres de spinelle. Cette poudre a dès lors été choisie pour la suite de l'étude malgré une transmission en ligne nettement inférieure (61,6% contre 85-86% à 650nm). Afin d'améliorer les propriétés optiques de cette céramique, nous avons effectué une étude pour optimiser le cycle de frittage. La transmission a été considérablement augmentée avec des cycles de frittage sous vide à plus basses températures (1300 °C, 24h ou 1350 °C, 2h), suivis d'un post-traitement HIP à 1600 °C pendant 10h sous 190MPa d'argon. Cependant, la transparence optimale pour la poudre S38 n'a pas pu être atteinte en changeant uniquement le cycle de frittage, en raison de la présence résiduelle de micropores n'ayant pas pu être éliminés durant le post-traitement HIP. C'est pourquoi, un traitement de la poudre a été envisagé afin de contrôler son agglomération, dans le but d'améliorer son aptitude à la mise en forme et donc l'homogénéité des crus.

Des traitements par agglomération de la poudre nanométrique de spinelle S38 ont ainsi été mis en place. Les différentes études ont mis en évidence l'intérêt d'une agglomération par atomisation de la poudre afin d'obtenir des agglomérats sphériques qui permettent d'obtenir des crus plus homogènes. L'ajout de polyéthylène glycol (PEG) a joué un rôle majeur dans la granulation de la poudre par la création d'agglomérats sphériques, dont la taille dépend de la masse moléculaire du PEG (PEG200, PEG400 et PEG600 testés), ce qui a permis l'amélioration des propriétés rhéologiques de la poudre. La modification de ces propriétés a permis d'obtenir des céramiques transparentes après frittage et post-traitement HIP. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une poudre traitée au spray dryer en présence de PEG600 comme liant, avec un frittage à 1350 °C pendant 2h sous vide, suivi d'un post-traitement sous 190MPa à 1450 °C pendant 3h. Une céramique à grains fins ( $4-5 \mu\text{m}$ ) a été réalisée et caractérisée par une bonne qualité optique, puisque sa transmission en ligne est supérieure à 70% à une longueur d'onde de 650nm, et par une dureté Knoop HK1 de 12,5 GPa. Une faible amélioration de la dureté est donc observée par rapport à la poudre S17 (12,1 GPa) mais la transparence diminue, en contrepartie. L'apport

en termes de réactivité de la poudre S38 n'est donc pas flagrant, puisque la dureté n'est pas beaucoup plus élevée (malgré une microstructure plus fine), la transparence est moins bonne et le procédé de mise en forme est plus compliqué. En conclusion, l'utilisation de la poudre plus réactive S38 comme matière première pour élaborer des céramiques de spinelle transparentes est conditionnée à l'optimisation des conditions du post traitement HIP.

Dans le but d'augmenter la dureté, une étude a examiné la possibilité de renforcer la céramique spinelle S38 par l'ajout de nanoparticules de diamant dans une première partie et d'alumine et zircone dans une seconde. L'ajout de nanodiamants dans les céramiques de spinelle mène à des duretés similaires à la céramique de référence, malgré une densité plus faible. Cependant l'utilisation de nanodiamants entraîne une réaction avec le spinelle, provoquant le noircissement des échantillons, ce qui les rend complètement opaques. De plus, la forte porosité observée après frittage rend le post-traitement HIP inutile.

L'ajout d'alumine à hauteur de 1%*m* (0,9%*vol*) présente les meilleurs résultats mécaniques (dureté Vickers HV1 de 14,8GPa et ténacité de  $2,32\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$ ) avec l'utilisation du liant PEG600 que la poudre de référence granulée (dureté Vickers HV1 de 13,5GPa et ténacité de  $2,02\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$ ). Les propriétés optiques sont cependant moins intéressantes dans le domaine du visible (3% à 650nm) comparées à la référence granulée (71% à 650nm), mais elles restent intéressantes dans le domaine de l'infrarouge moyen (80% contre 86% pour la référence granulée à 2250nm). L'ajout de zircone à hauteur de 1%*m* (0,6%*vol*) montre des résultats également très intéressants d'un point de vue mécanique avec des valeurs de dureté HV1 de 14,4GPa (proches de celles obtenues avec l'alumine comme renfort) et de ténacité de  $2,32\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$ . Cependant, les propriétés optiques sont beaucoup moins intéressantes, que ce soit dans le domaine visible (0% à 650nm) ou dans l'infrarouge moyen (10% à 2250nm), que lors de l'utilisation de l'alumine en tant que renfort. De plus, l'augmentation du taux de renfort d'alumine ou de zircone au delà de 1%*m* n'apporte pas d'amélioration notable des propriétés mécaniques.

La dernière étude a traité de la faisabilité d'élaborer des pièces en spinelle de forme complexe par pressage ou par coulage dans le but d'élargir le champ d'applications des céramiques de spinelle transparentes. Cependant la transparence n'a pas pu être atteinte à ce stade de l'étude. La mise en forme par pressage pour des formes complexes, de type dôme, présente des limites liées au remplissage du moule. En effet, après optimisation des conditions, il a été possible d'obtenir des dômes de très bonne qualité, mais présentant systématiquement un trou au niveau de l'orifice d'insertion de la poudre dans le moule. La préparation des formes complexes par voie liquide n'a pas permis d'obtenir la transparence dans les conditions de frittage testées. Cependant, la faisabilité de formes complexes a été établie, mais l'étape de frittage doit être optimisée afin d'atteindre la transparence dans le domaine visible et dans l'infrarouge.

Les études présentées dans ce manuscrit ont confirmé l'importance des caractéristiques physico-chimiques des poudres de spinelle sur l'obtention de la transparence. En effet, parallèlement à la faible teneur en soufre, l'homogénéité des pièces à l'état du cru est primordiale et peut

nécessiter un pré-traitement de la poudre. Enfin, les paramètres du frittage sous vide et du post-traitement HIP doivent être adaptés à chaque poudre de façon à éliminer totalement la porosité, tout en évitant une croissance anormale des grains. Nous avons montré que l'affinement de la microstructure ne permet pas d'augmenter énormément la dureté ; par contre, l'ajout de renforts d'alumine est une piste intéressante. Des études supplémentaires peuvent être menées afin d'améliorer les propriétés optiques et mécaniques et compléter les caractérisations de ces céramiques. Une optimisation du cycle de frittage a abouti à une carte de frittage pour la poudre S38 et à l'obtention des cycles de frittage permettant d'atteindre une densité élevée sans grossissement exagéré des grains. Cependant, cette étude a été finalisée avec une seule condition de post-traitement HIP et pourrait être améliorée en choisissant des conditions de post-traitement HIP moins extrêmes qui permettront l'obtention d'une microstructure fine et homogène. Cette même étude peut être conduite sur les céramiques de forme complexe afin d'obtenir la transparence dans le visible ou tout du moins dans l'infrarouge. Pour finir, des caractérisations balistiques pourront être réalisées sur les céramiques transparentes élaborées. Cependant pour ce faire, il sera nécessaire d'augmenter le diamètre des pièces.





## Annexe A

# Analyses lots de poudre de spinelle de la société Baikowski

La société Baikowski a analysé les différents lots de poudre utilisées lors de ces travaux à la date du 23 septembre 2019.

Numéro de lot		144012	22247-F	170394	180363
Poudre		S17	S38	S25CR	S30CR
Specific Surface Area	SSA BET ( $m^2/g$ )	17,7	36,0	22,2	26,2
PSD Horiba LA950 (traitement US)	d10 ( $\mu m$ )	0,12	0,19	0,1	0,08
	d50 ( $\mu m$ )	0,54	0,55	0,41	0,14
	d90 ( $\mu m$ )	0,9	1,09	1,12	0,29
	d100 ( $\mu m$ )	3,4	3	3,4	3
	Refractive index	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
Crystalline phase - X-Rays Diffraction	Free Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0	0,7	0	0
	Free MgO (%)	0	1,4	0	0
Stoichiometry	XRF (Al/Mg)	0,9977	0,9839	1,0332	1,0264
Chemical impurities - ICP	Ca (ppm)	4,4	4,1	3,6	6,8
	Cr (ppm)	1,1	0,9	1,0	1,0
	Fe (ppm)	6,0	3,6	5,7	4,4
	K (ppm)	16,1	21,2	16,3	43,8
	Na (ppm)	11,9	13,3	16,0	10,3
	Si (ppm)	12,7	14,3	11,9	14,1
Chemical impurities - Lab measurement	S (ppm)	0	262	12	455
LOI (loss on ignition)	%	1,43	3,47	1,20	1,60
Humidity	%	0,70	1,52	0,89	0,96



# Valorisation des travaux

## Publication

- R. Stocky, J. Böhmler, S. Lemonnier, Y. Lorgouilloux, A. Leriche, *Effect of spray drying treatment on Mg-Al spinel optical properties*, In Progress

## Communications orales

- C. Gajdowski, R. Stocky, R. D'Elia, N. Faderl, J. Böhmler, S. Lemonnier, E. Barraud, Y. Lorgouilloux, A. Leriche, *Elaboration and evaluation of transparent ceramic for ballistic applications*, **ISL Scientific Symposium**, 13-14 mars 2018, Saint-Louis (France)
- R. Stocky, J. Böhmler, S. Lemonnier, E. Barraud, Y. Lorgouilloux, A. Leriche, *Développement de céramiques transparentes : Compréhension et contrôle de la microstructure*, **Journées annuelles Groupe Français de la Céramique**, 21-23 mars 2018, Bordeaux (France)
- R. Stocky, J. Böhmler, S. Lemonnier, Y. Lorgouilloux, A. Leriche, *Development of transparent ceramics : Understanding and control of microstructure*, **CIMTEC**, 4-14 juin 2018, Perugia (Italie)
- R. Stocky, J. Böhmler, S. Lemonnier, Y. Lorgouilloux, A. Leriche, *Development of transparent ceramics : Understanding and control of microstructure*, **Matériaux 2018**, 19-23 novembre 2018, Strasbourg (France)
- R. Stocky, J. Böhmler, S. Lemonnier, Y. Lorgouilloux, A. Leriche, *Development of transparent ceramics : Understanding and control of microstructure*, **43<sup>rd</sup> International Conference and Exposition on Advanced Ceramics**, 25-29 janvier 2019, Daytona Beach, Floride (Etats-Unis)
- J. Böhmler, R. Stocky, C. Gajdowski, S. Lemonnier, Y. Lorgouilloux, A. Leriche, *Development of transparent ceramics : Understanding and control of microstructure*, **Euromat 2019**, 1-5 septembre 2019, Stockholm (Suède)
- R. Stocky, J. Böhmler, S. Lemonnier, Y. Lorgouilloux, A. Leriche, *Development of transparent ceramics : Understanding and control of microstructure*, **8<sup>th</sup> Budding Science Colloquium ISL**, 25-26 septembre 2019, Saint-Louis (France)

## Communications par affiches

- R. Stocky, J. Böhmler, S. Lemonnier, Y. Lorgouilloux, A. Leriche, *Development of transparent ceramics : Understanding and control of microstructure*, **6<sup>th</sup> Budding Science Colloquium ISL**, 21-22 juin 2017, Saint-Louis (France)

- R. Stocky, J. Böhmeler, S. Lemonnier, Y. Lorgouilloux, A. Leriche, *Development of transparent ceramics : Understanding and control of microstructure*, **Journées annuelles Société Française de Métallurgie et de Matériaux**, 23-25 octobre 2017, Lyon (France)
- R. Stocky, J. Böhmeler, S. Lemonnier, Y. Lorgouilloux, A. Leriche, *Development of transparent ceramics : Understanding and control of microstructure*, **7<sup>th</sup> Budding Science Colloquium ISL**, 4-5 juillet 2018, Saint-Louis (France)
- R. Stocky, T. Meyeng, J. Böhmeler, *Development of transparent ceramics : Understanding and control of microstructure*, **Matériaux 2018**, 19-23 novembre 2018, Strasbourg (France)

# Liste des tableaux

I.1	Propriétés des céramiques transparentes pour la protection balistique (a) Dureté Knoop. (b) Dureté Vickers pour une charge de 10kg (d'après [1, 5, 9, 12, 19, 21]) [Rh : Rhomboédrique, C : Cubique et Perf. : Perforation de la céramique], la performance balistique correspond à la densité surfacique de la protection balistique avec l'épaisseur de la protection céramique en face avant . . . . .	8
I.2	Liste non exhaustive de conditions d'élaboration de spinelle $MgAl_2O_4$ issues de la littérature et leurs propriétés finales. CIP=Cold Isostatic Press; PU= Uniaxial Press; HIP= Hot Isostatic Press . . . . .	37
II.1	Tableau récapitulatif des données fournisseurs concernant les poudres commerciales utilisées . . . . .	49
III.1	Tableau récapitulatif des poudres utilisées . . . . .	69
III.2	Tableau récapitulatif des données ICP pour les quatre poudres (Fiche : données fournisseur, Exp. : nos mesures) . . . . .	70
III.3	Tableau récapitulatif des données MEB et données de surface spécifique . . . . .	73
III.4	Tableau récapitulatif des données de granulométrie laser . . . . .	75
III.5	Récapitulatif des densités après conditionnement (CBD), après tapements (TD) et après compression à 15KPa des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38 . . . . .	79
III.6	Tableau récapitulatif des données de rhéologie . . . . .	84
III.7	Tableau récapitulatif des données concernant les poudres S30, S25, S17 et S38 (⊖ correspond à un paramètre qui n'est pas en faveur de la poudre et ⊕ correspond à un paramètre qui est en faveur de la poudre . . . . .	85
III.8	Densité relative des échantillons S30, S25, S17 et S38 après mise en forme, après frittage à 1500 °C pendant 24h et après post-traitement HIP à 1600 °C pendant 10h sous 190MPa . . . . .	87
III.9	Tailles de grains mesurées sur les microstructures MEB des échantillons S30, S25, S17 et S38, après frittage à 1500 °C pendant 24h et après post-traitement HIP à 1600 °C pendant 10h sous 190MPa . . . . .	90
III.10	Nomenclature des échantillons en fonction du cycle de frittage de la poudre S38 . . . . .	99
III.11	Tableau récapitulatif des densités et porosités des céramiques après frittage et post-traitement HIP . . . . .	103

III.12	Tableau récapitulatif des données des microstructures des céramiques après frittage et post-traitement HIP . . . . .	105
IV.1	Tableau récapitulatif des densités et tailles moyennes des grains après frittage et post-traitement HIP des poudres de référence et issus des traitements A et B . . .	122
IV.2	Tableau récapitulatif des paramètres obtenus à partir des mesures de dureté Knoop et des régressions linéaires pour les échantillons de Référence, Traitement A et B .	126
IV.3	Récapitulatif des densités après conditionnement (CBD), après tapements (TD) et après compression à 15KPa des poudres de spinelle de référence et atomisées P200, P400 et P600 . . . . .	133
IV.4	Tableau général des données de rhéologies des poudres de référence, P200, P400 et P600 . . . . .	136
IV.5	Données récapitulatives des analyses BET des poudres de référence, P200, P400 et P600 . . . . .	137
IV.6	Données récapitulatives des analyses de porosimétrie mercure des poudres de référence, P200, P400 et P600 . . . . .	137
V.1	Transmissions théoriques du spinelle dopé aux NDs pour une épaisseur d'échantillon de 4mm . . . . .	151
V.2	Nomenclature des échantillons présentés . . . . .	154
V.3	Transmissions théoriques des composites spinelle/alumine et spinelle/zircone pour une épaisseur d'échantillon de 4mm . . . . .	160
V.4	Tableau rassemblant l'ensemble des mélanges étudiés . . . . .	164
V.5	Tableau comparatif des densités relatives et des tailles de grains après HIP pour les céramiques renforcées avec 1% <sub>m</sub> et 3% <sub>m</sub> d'alumine ou de zircone (mélange par spray dryer), et la référence (H600) . . . . .	178
VI.1	Tableau récapitulatif des essais de mise en forme des dômes par pressage . . . . .	197
VI.2	Tableau récapitulatif des densités des dômes avec différents temps de prise, en cru après déliantage à 800 °C 1h et après frittage à 1350 °C 2h sous vide . . . . .	204
VI.3	Tableau récapitulatif des densités des dômes (10 minutes de temps de prise) avec différentes températures de frittage, avant et après post-traitement HIP . . . . .	205

# Liste des figures

I.1	Schéma d'une protection balistique transparente multicouche verre traditionnelle (d'après [9]) . . . . .	5
I.2	Représentation schématique d'une protection balistique transparente multicouche céramique-verre (d'après [9]) . . . . .	6
I.3	Étapes lors d'un impact de projectile sur une plaque de céramique placée devant un backing ductile (d'après [14]) . . . . .	7
I.4	Étapes de <i>Dwell</i> et de pénétration lors d'un impact de projectile sur une plaque de céramique placée devant un backing ductile (d'après [18]) . . . . .	7
I.5	Mesures de vitesses résiduelles du projectile en fonction de la densité surfacique de la protection, avec différentes céramiques et différentes épaisseurs. Les lignes colorées correspondent à l'alumine polycristalline en face avant à différentes épaisseurs (d'après [5]) . . . . .	9
I.6	Densité surfacique des protections non perforés en fonction de l'épaisseur de céramique (d'après [5]) . . . . .	9
I.7	Diagramme de phase binaire MgO – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [27,30] . . . . .	10
I.8	Représentation 3D de la structure spinelle [31] . . . . .	11
I.9	Évolution de la transmission en ligne du spinelle MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en fonction de la porosité et du diamètre des pores [31] . . . . .	14
I.10	Différentes sources de diffusion de la lumière responsables de la détérioration de la transparence dans une céramique polycristalline (d'après [41]) . . . . .	15
I.11	Influence de la taille des grains sur la dureté Vickers (HV1 et HV10) et Knoop (HK1) pour le spinelle [49] . . . . .	16
I.12	Influence de la taille des grains sur la dureté Vickers pour le spinelle et inversion de la loi de Hall-Petch (d'après [50]) . . . . .	17
I.13	Schéma de l'influence du cru sur la microstructure . . . . .	18
I.14	Morphologie de la poudre de spinelle synthétisée par pyrolyse par pulvérisation de flamme (A) et microstructure de la céramique transparentes obtenue par frittage à environ 1300 °C de la poudre synthétisé (B) [64] . . . . .	20
I.15	Influence de la composition (0,8 < n < 1,50) sur la densification d'un spinelle par frittage naturel à 1600 °C en fonction de la durée du frittage (d'après [32] et [23]) . . . . .	21
I.16	Différentes configuration de spray dryer (d'après [98]) . . . . .	24

I.17	Poudre de YAG granulée par spray dryer avec utilisation de PEG400 [42] . . . . .	24
I.18	Transparence des échantillons de poudre séchée sans PEG400 (A) et granulée avec l'utilisation du PEG400 (B) (d'après [42]) . . . . .	24
I.19	Schéma représentant des modèles d'arrangement des cristallites (représenté par les cercles) dans un cru. Cas idéal (a). Arrangement réalisable avec un traitement optimisé (b). Arrangement résultant d'une optimisation insuffisante (qui ne permet pas d'atteindre une densification complète) (c) (d'après [73]) . . . . .	25
I.20	Schéma présentant la différence d'empilement des particules par mise en forme par voie sèche (à gauche) et par voie liquide (à droite) [109] . . . . .	26
I.21	Mesures de potentiel zêta dans l'eau à différentes valeurs de pH [120] . . . . .	28
I.22	Représentation chimique du dispersant polyacrylate (n correspond au nombre de chaîne polymérique) . . . . .	28
I.23	Analyse de l'échantillon coulé en moule de plâtre niveau du joint de grain par MET (a) et analyse chimique au MET couplé par de l'EDS (b) [131] . . . . .	30
I.24	Grossissement des grains des échantillons coulés en moule d'alumine poreuse (SA) ou moule en plâtre (SG) à différentes températures de frittage [PLS=Pressureless Sintering] et de après post-traitement HIP à 1450 °C pendant 5 heures sous 180MPa d'argon [131] . . . . .	30
I.25	Mesures de transmission en ligne des échantillons d'épaisseur 1mm coulés en moule d'alumine poreuse (SA) ou moule en plâtre (SG) frittés à différentes températures [131] . . . . .	30
I.26	Comparaison de la méthode de mise en forme par voie sèche (A) et voie liquide (B) [108] . . . . .	31
I.27	Évolution de la densité lors du pressage uniaxial selon Reed [132] . . . . .	32
I.28	Schéma du frittage entre deux particules de poudre sphérique et phénomènes mise en jeux [22] . . . . .	33
I.29	Évolution de la densité au cours des étapes de frittage [128] . . . . .	34
I.30	Influence du frittage et post-traitement HIP sur la microstructure (d'après [138]) . . . . .	35
I.31	Grossissement normal des grains : avant grossissement (a) et après grossissement (b) [128] . . . . .	35
I.32	Stabilité d'un pore en deux dimensions : disparition (A), stabilité (B) et grossissement (C) (d'après [134]) . . . . .	36
I.33	Photographie du spinelle optimisé (A) et observation MEB de la microstructure de l'échantillon dont les flèches orange correspondent à la porosité résiduelle (B) (d'après [9]) . . . . .	38
I.34	Évolution de la dureté Vickers à différentes teneur d'alumine après frittage sous vide à différentes températures [159] . . . . .	40
I.35	Évolution de la dureté Berkovich normalisée et du module de Young normalisé à différentes teneur de nanodiamants sur des polymères (alcool polyvinylique) [168] . . . . .	41
I.36	Mesures de résistance en flexion $\sigma_f$ (a) et de ténacité $K_{IC}$ (b) des composites spinelle/zircone avec différentes teneurs en zircone [174] . . . . .	42

I.37	Mesures de dureté Vickers HV des composites spinelle/zircone avec différentes teneurs en zircone [174] . . . . .	42
II.1	Évolution de la surface spécifique et de la teneur en soufre des poudres de spinelle Baikowski en fonction de la température de traitement thermique sur des lots développés entre 2013 et 2014 [176] . . . . .	48
II.2	Schéma descriptif du fonctionnement de l'ICP-OES . . . . .	52
II.3	Montage de mesure d'angle de talus de la poudre . . . . .	53
II.4	Photographie du rhéomètre à poudre FT4 (A) et schéma descriptif de son fonctionnement (B) . . . . .	54
II.5	Profils des énergies mesurées pour évaluer l'indice de stabilité, exemple d'une série de 7 tests. (A) Une poudre stable et (B et C) une poudre qui n'est pas stable . . .	55
II.6	Configuration du rhéomètre cône-plan . . . . .	58
II.7	Exemple de test de stabilité de suspensions de spinelle dans l'éthanol avec ajout de dispersant (Darvan C <sup>®</sup> ) après un jour, dans différents milieux (acide et basique) . .	59
II.8	Schéma des diffusions de la lumière par la matière . . . . .	62
II.9	Schéma descriptif d'une mesure de dureté Knoop . . . . .	64
II.10	Schéma descriptif d'une mesure de dureté Vickers . . . . .	64
II.11	Empreinte de l'indenteur Knoop et mesure des diagonales . . . . .	65
II.12	Mesure de ténacité à l'aide d'une indentation Vickers : empreinte Vickers avec fissures vues du dessus (A), schéma et mesure d'une fissure de type médiane en plan de coupe (B) et schéma et mesure d'une fissure de type Palmqvist en plan de coupe (C) [190] . . . . .	66
II.13	Échantillon de spinelle transparent directement sur table lumineuse (A) et placé à une distance d'environ 3cm de l'arrière-plan (B) . . . . .	67
III.1	Diffractogrammes RX des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38 . . . . .	72
III.2	Images MEB des particules de spinelle S30 (A), S25 (B), S17 (C) et S38 (D) . . . .	73
III.3	Images MEB des poudres de spinelle S30 (A), S25 (B), S17 (C) et S38 (D) . . . .	74
III.4	Courbes de distribution granulométrique des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38	75
III.5	Indices de stabilité (SI) des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38 . . . . .	76
III.6	Énergie spécifique (SE) des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38 . . . . .	77
III.7	Énergie de déplacement (BFE) et CEtap50 des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38 . . . . .	78
III.8	Évolution de la compressibilité des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38 en fonction d'une charge normale appliquée . . . . .	81
III.9	Comparaison de la compressibilité de deux poudres (A et B) qui présentent deux coulabilités différentes. La poudre A présente une meilleure coulabilité que la poudre B mais conduit à une densité du cru plus faible alors que le taux de compressibilité est plus grand . . . . .	81

III.10	Étendue de la zone d'écoulement pour une poudre fine cohésive (gauche) et une poudre grossière non cohésive (droite) [85, 193] . . . . .	83
III.11	Évolution de chutes de pression à travers un lit de poudre (A) et mesures de perméabilité à 15kPa (B) des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38 . . . . .	84
III.12	Courbes de compressibilité des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38 . . . . .	86
III.13	Échantillons après frittage sous vide à 1500 °C pendant 24h des poudres de spinelle S30, S25, S17 et S38 . . . . .	87
III.14	Échantillons après frittage sous vide à 1500 °C pendant 24h des poudres de spinelle S30 (A), S25 (B), S17 (C) et S38 (D) sur table lumineuse . . . . .	88
III.15	Observations MEB des microstructures des échantillons S30 (A), S25 (B), S17 (C) et S38 (D) après frittage sous vide à 1500 °C pendant 24h . . . . .	88
III.16	Céramiques transparentes après post-traitement HIP à 1600 °C pendant 10h des poudres de spinelle S30 (A), S25 (B), S17 (C) et S38 (D) sur table lumineuse . . . . .	89
III.17	Observation MEB des microstructures des échantillons S30 (A), S25 (B), S17 (C) et S38 (D) après post-traitement HIP à 1600 °C pendant 10h . . . . .	90
III.18	Aspect coeur/couronne de l'échantillon S38 avec les deux microstructures distinctes	91
III.19	Échantillons de spinelle S30 après post-traitement HIP dans les deux configurations sur support graphite (A) et dans le lit de poudre (B), avec un schéma récapitulatif des configurations (C) . . . . .	92
III.20	Recuit sous air à 1100 °C pendant 3h des échantillons dans les deux configurations de HIP . . . . .	94
III.21	Analyses Raman à une longueur d'onde de 532nm des céramiques S30-G (A) et S30-L (B), les positions en rouge correspondent au spinelle . . . . .	94
III.22	Analyses Raman à une longueur d'onde de 532nm des céramiques S30-G (A) et S30-L (B), avec zoom sur la zone d'intérêt de présence du soufre (autour de $480\text{cm}^{-1}$ )	95
III.23	Comparaison des microstructures MEB des échantillons S30-G (A) et S30-L (B) . . . . .	96
III.24	Mesures de transmission en ligne des échantillons de spinelle S30-L, S30-G, S25, S17 et S38 après post-traitement HIP à 1600 °C 10h sous 190MPa . . . . .	97
III.25	Spectres de transmission en ligne de spinelles transparents ( $e=2\text{mm}$ , polis). (1) Échantillon transparent sans coloration (Frittage + HIP). (2) Échantillon transparent teinté de jaune (Frittage + HIP), issu d'une poudre contenant des sulfates. (3) Échantillon translucide sans coloration (Frittage 1380 °C 3h et sans HIP). Goldstein <i>et al.</i> [73] . . . . .	97
III.26	Mesures de dureté Knoop des échantillons de spinelle S30-L, S30-G, S25, S17 et S38 après post-traitement HIP à 1600 °C 10h sous 190MPa . . . . .	98
III.27	Observations au MEB des céramiques frittées après les différents cycles thermiques : 1300 °C 2h (A), 1300 °C 24h (B), 1350 °C 2h (C), 1350 °C 24h (D), 1400 °C 2h (E) et 1400 °C 24h (F) . . . . .	100
III.28	Analyse dilatométrique de la poudre S38, avec la dérivée première indiquant la température pour laquelle la vitesse de densification est la plus élevée . . . . .	102

III.29	Carte de frittage de la poudre S38 . . . . .	102
III.30	Appréciation visuelle de la qualité optique des céramiques après post-traitement HIP 1600 °C 10h, en fonction des différents cycles de frittage . . . . .	104
III.31	Mesures de transmission en ligne des échantillons après post-traitement HIP 1600 °C 10h, en fonction des différents cycles de frittage . . . . .	104
III.32	Observations au MEB des céramiques frittées après post-traitement HIP à la suite des différents cycles thermiques de frittage : 1300 °C 2h (A), 1300 °C 24h (B), 1350 °C 2h (C), 1350 °C 24h (D), 1400 °C 2h (E) et 1400 °C 24h (F) . . . . .	106
IV.1	Photographie des compacts de poudre de spinelle après séchage à l'étuve des suspensions poudre/eau et poudre/éthanol, 16h à 95 °C . . . . .	112
IV.2	Analyse de sédimentation de la poudre de spinelle S38 dans eau distillée et dans l'éthanol, au cours du temps . . . . .	112
IV.3	Évolution du potentiel zêta du spinelle en suspension dans l'eau en fonction du pH (d'après [120]) . . . . .	113
IV.4	Diffractogrammes RX des poudres de spinelle obtenues après séchage en étuve des suspensions dans l'eau (a) et dans l'éthanol(b) . . . . .	114
IV.5	Photographies des poudres traitées sur fond noir . . . . .	115
IV.6	Observations MEB des poudres traitées par séchage au spray dryer (gauche) et lyophilisateur (droite) ainsi de que la poudre de référence (milieu) . . . . .	116
IV.7	Mesures d'angles de talus des poudres traitées par séchage au spray dryer et lyophilisateur ainsi que la poudre de référence . . . . .	117
IV.8	Observation sur table lumineuse des crus de poudres de référence et issues des traitements . . . . .	117
IV.9	Analyses dilatométriques des poudres traitées et de référence de 600 à 1600 °C et détermination de la température de frittage optimale par le biais de la dérivée première	118
IV.10	Observations MEB des échantillons frittés à 1350 °C pendant 2 heures . . . . .	119
IV.11	Distributions des tailles de grains observées par MEB des échantillons frittés à 1350 °C pendant 2 heures . . . . .	120
IV.12	Photos sur table lumineuse des échantillons de référence et issus des traitements A et B, après frittage à 1350 °C pendant 2 heures (haut) et après post-traitement HIP à 1450 °C pendant 3 heures sous 190MPa . . . . .	121
IV.13	Observations MEB des échantillons de référence et issus des traitements A et B, après frittage à 1350 °C pendant 2 heures, suivi d'un post-traitement HIP à 1450 °C pendant 3 heures sous 190MPa . . . . .	122
IV.14	Mesures de transmission en ligne des échantillons des poudres de référence et issues des traitements A et B après post-traitement HIP . . . . .	123
IV.15	Mesures de dureté Knoop à différentes charges des échantillons des poudres de référence et issues des traitements A et B après post-traitement HIP . . . . .	124

IV.16	Régression linéaires des duretés Knoop expérimentales des échantillons de référence, Traitement A et B avec la loi <i>Multi Fractal Scaling Law</i> . . . . .	126
IV.17	Observations au MEB des poudres après traitement au spray dryer P200 (A), P400 (B) et P600 (C) . . . . .	128
IV.18	SI des poudres référence, P200, P400 et P600 . . . . .	129
IV.19	BFE des poudres référence, P200, P400 et P600 . . . . .	130
IV.20	SE des poudres référence, P200, P400 et P600 . . . . .	131
IV.21	Comparaison des BFE et CE des poudres référence, P200, P400 et P600 . . . . .	131
IV.22	Compressibilité de 1 à 15kPa des poudres référence, P200, P400 et P600 . . . . .	134
IV.23	Évolution de chutes de pression à travers un lit de poudre (A) et mesures de perméabilité à 15kPa (B) des poudres de référence, P200, P400 et P600 . . . . .	135
IV.24	Analyse par porosimétrie mercure des crus de poudre de référence, P200, P400 et P600	137
IV.25	Observations MEB x10 000 des crus des poudres de référence (A), P200 (B), P400 (C) et P600 (D) . . . . .	138
IV.26	Observations MEB x50 000 des crus des poudres de référence (A), P200 (B), P400 (C) et P600 (D) . . . . .	139
IV.27	Observations au MEB des échantillons de spinelle frittés issu de la référence (A), F200 (B), F400 (C) et F600 (D) . . . . .	141
IV.28	Observation sur table lumineuse des échantillons frittés (haut) de la poudre référence (A1), F200 (B1), F400 (C1) et F600 (D1), et des échantillons après HIP (bas) de la poudre référence (A2), H200 (B2), H400 (C2) et H600 (D2) . . . . .	141
IV.29	Mesures de transmission en ligne après post-traitement HIP (valeurs normalisées par l'épaisseur de la céramique de 2mm) . . . . .	142
IV.30	Observations au MEB des échantillons de spinelle après HIP de la poudre de référence (A), H200 (B), H400 (C) et H600 (D) . . . . .	143
IV.31	Mesures de dureté Knoop sur les céramiques après post-HIP avec des charges de 100g à 1kg . . . . .	144
V.1	Observation MEB de la poudre de nanodiamants . . . . .	152
V.2	Analyse granulométrique des nanodiamants mis en suspension dans l'eau seule (1ND)	152
V.3	Analyse granulométrique des nanodiamants mis en suspension avec le dispersant (05ND-DC) . . . . .	153
V.4	Analyse granulométrique des nanodiamants mis en suspension selon le second protocole avec 1‰ de dispersant Darvan C <sup>®</sup> et après centrifugation à 10000G pendant 45 minutes . . . . .	154
V.5	Analyses dilatométriques sous vide de 1000 à 1600 °C des mélanges à différentes teneurs de nanodiamants et de la référence et détermination de la température de frittage optimale par le biais de la dérivée première . . . . .	155
V.6	Photographies des échantillons sans NDs, avec 0,5‰ et 3‰ de NDs après frittage sous vide à 1250 °C . . . . .	156

V.7	Cartographie EDS d'une inclusion riche en carbone . . . . .	157
V.8	Observation des équilibres thermodynamiques entre les nanodiamants et le spinelle lors d'un frittage jusqu'à 1250 °C, à l'aide du logiciel HSC pour un système carbone diamant et spinelle sous vide . . . . .	158
V.9	Densités relatives et répartition de la porosité des échantillons après frittage sous vide à 1250 °C pendant 2h . . . . .	158
V.10	Observations MEB des échantillons de spinelle renforcés à 0,5% <sub>m</sub> de NDs (A) et avec 3% <sub>m</sub> de NDs (B) après frittage sous vide à 1250 °C . . . . .	159
V.11	Poudre d'alumine $\alpha$ à différents grossissements . . . . .	161
V.12	Poudre de zircone yttrée (a) et série de mesures de tailles granulaires (b) . . . . .	161
V.13	Diffractionogrammes de l'alumine- $\alpha$ (a) et de la zircone yttrée (b) . . . . .	162
V.14	Évolution de la stabilité à (a) t= 0, (b) t=15 min et (c) t= 18 h . . . . .	163
V.15	Nomenclature utilisée lors de cette étude . . . . .	164
V.16	Diffractionogramme des mélanges A-1-P1 et Z-1-P1 . . . . .	165
V.17	Observations au MEB de la poudre spinelle/alumine après spray dryer (a) et après Turbula <sup>®</sup> (b) et de la poudre spinelle/zircone après spray dryer (c) et après Turbula <sup>®</sup> (d) (1% <sub>m</sub> de renforts) . . . . .	166
V.18	Diffractionogramme des échantillons frittés A-1-P1 et Z-1-P1 . . . . .	167
V.19	Observations au MEB des échantillons après post-traitement HIP. Spinelle/alumine : mélange par spray dryer (a) et Turbula <sup>®</sup> (b). Spinelle/zircone : mélange par spray dryer (c) et Turbula <sup>®</sup> (d) (1% <sub>m</sub> renforts) . . . . .	168
V.20	Comparaison des observations au MEB des poudres atomisées et échantillons après post-traitement HIP, contenant 1% <sub>m</sub> de renforts d'alumine avec 1% <sub>m</sub> de PEG600 (a et c) et 3% <sub>m</sub> de PEG600 (b et d) . . . . .	169
V.21	Ensemble des densités des mélanges à 1% <sub>m</sub> de renforts et de la référence . . . . .	170
V.22	Mesures de dureté Vickers à 1kg des mélanges à 1% <sub>m</sub> de renforts et de la référence . . . . .	171
V.23	Mesures des ténacités des mélanges à 1% <sub>m</sub> de renforts et de la référence . . . . .	172
V.24	Mesures de transmission en ligne des échantillons à 1% <sub>m</sub> de renforts et de la référence . . . . .	173
V.25	Observations au MEB de la poudre spinelle/alumine après spray dryer (a) et après Turbula <sup>®</sup> (b) et de la poudre spinelle/zircone après spray dryer (c) et après Turbula <sup>®</sup> (d) (3% <sub>m</sub> de renforts) . . . . .	174
V.26	Observation au MEB zoomée de la poudre spinelle/alumine après spray dryer (3% <sub>m</sub> de renforts) . . . . .	175
V.27	Observations au MEB des échantillons après post-traitement HIP. Spinelle/alumine : mélange par spray dryer (a) et Turbula <sup>®</sup> (b). Spinelle/zircone : mélange par spray dryer (c) et Turbula <sup>®</sup> (d) (3% <sub>m</sub> de renforts) . . . . .	175
V.28	Observations au MEB des mélanges de poudre spinelle/alumine après spray dryer (a) et après HIP (c) à 3% <sub>m</sub> de renforts et 3% <sub>m</sub> PEG600 et des mélanges de spinelle/zircone après spray dryer (b) et après frittage (d) à 3% <sub>m</sub> de renforts et 3% <sub>m</sub> PEG600 . . . . .	177

V.29	Ensemble des densités des échantillons à 3% <sub>m</sub> de renforts et de la référence . . . . .	178
V.30	Mesures de dureté des échantillons à 3% <sub>m</sub> de renforts et de la référence . . . . .	179
V.31	Mesures de dureté des échantillons à 1 et 3% <sub>m</sub> de renforts . . . . .	180
V.32	Mesures des ténacités des mélanges à 3% <sub>m</sub> de renforts . . . . .	181
V.33	Comparaison des mesures de ténacité des échantillons à 1 et 3% <sub>m</sub> de renforts . . . . .	181
V.34	Mesures de transmissions en ligne des échantillons à 3% <sub>m</sub> de renforts et de la référence	182
VI.1	Tests de sédimentation à différents temps (t=0, 5min, 30min, 1h et 1j), dans différents milieux (acide, « neutre » et basique) et avec différents ajouts de Darvan C <sup>®</sup> . Les tubes de gauche à droite sur chaque photographie correspondent à 0% <sub>m</sub> , 1% <sub>m</sub> , 2,5% <sub>m</sub> et 5% <sub>m</sub> de Darvan C <sup>®</sup> respectivement . . . . .	189
VI.2	Évolution du potentiel zêta d'une suspension de poudre de spinelle dans l'eau (ronds rouges) et avec 5% <sub>m</sub> de Darvan C <sup>®</sup> (carré noir) en fonction de la valeur de pH du mélange (d'après [120]). Les cercles jaunes, bleus et verts correspondent aux milieux aqueux acides, « neutres » et basiques, avec et sans dispersant de notre étude de sédimentation. Le chiffre 0 correspond à une suspension sans DarvanC et le chiffre 5 correspond à une suspension avec 5% <sub>m</sub> de dispersant . . . . .	190
VI.3	Évolution de la viscosité de la barbotine de spinelle contenant différentes teneurs en Darvan C <sup>®</sup> en fonction de la contrainte appliquée par un rhéomètre cône-plan . . . . .	192
VI.4	Observations MEB des microstructures des échantillons de spinelle S38 mis en forme par coulage en moule (A) et pressage uniaxial, suivi d'un pressage isostatique (B) après frittage et post-traitement HIP . . . . .	194
VI.5	Photographies d'échantillons de spinelle S38 mis en forme par voie sèche [épaisseur de 2,1mm et diamètre de 22mm] (A) et voie liquide [épaisseur de 1,5mm et diamètre de 24mm] (B) après frittage et post-traitement HIP sur table lumineuse. Transmissions en ligne normalisées en épaisseur (à 2mm) des céramiques présentées en A et B (C)	195
VI.6	Matrice en acier inoxydable pour la mise en forme de dômes par pressage uniaxial : le piston inférieur (A), le piston supérieur (B), le guide (C) et la vis (D) . . . . .	197
VI.7	Essai de pressage d'un dôme avec l'utilisation d'un Parafilm <sup>®</sup> : le piston supérieur (A) et le piston inférieur (B) . . . . .	198
VI.8	Essai de pressage d'un dôme avec l'utilisation du lubrifiant silicone : le piston supérieur (A) et le piston inférieur (B) . . . . .	199
VI.9	Essai de pressage d'un dôme avec l'utilisation du lubrifiant silicone et diminution de la vitesse d'application de la pression : la partie supérieur de la matrice (A) et le cru démoulé (B) . . . . .	199
VI.10	Essai de pressage d'un dôme avec l'utilisation du lubrifiant silicone et augmentation de la masse de poudre : la matrice après pressage (A), le piston supérieur de la matrice (B) et le dôme obtenu (C) . . . . .	200
VI.11	Essai de pressage d'un dôme avec l'utilisation du lubrifiant silicone et augmentation de la pression appliquée : matrice après le pressage (A) et le cru démoulé (B) . . . . .	201

---

VI.12	Essai de pressage d'un dôme après chromage de la surface de la matrice : matrice après le pressage (A) et le cru démoulé (B) . . . . .	202
VI.13	Fabrication de moules en plâtre pour dômes (A) et moules en plâtre obtenus après séchage (B) . . . . .	203
VI.14	Coulage de dôme avec des temps de prise de 2min, 5min,10min et 15min (les flèches noires indiquent les fissures observées) . . . . .	203
VI.15	Dôme de spinelle sur table lumineuse après post-traitement HIP, avec des températures de frittage allant de 1350 °C à 1600 °C . . . . .	205



# Références

- [1] M. Grujicic, W. Bell, and B. Pandurangan, “Design and material selection guidelines and strategies for transparent armor systems,” *Materials & Design*, vol. 34, pp. 808–819, 2012.
- [2] P. J. Patel and G. A. Gilde, “Transparent armor materials : needs and requirements,” *Ceramic transactions*, vol. 134, pp. 573–586, 2002.
- [3] T. Benitez, S. Y. Gómez, A. P. N. de Oliveira, N. Travitzky, and D. Hotza, “Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications,” *Ceramics International*, vol. 43, no. 16, pp. 13031–13046, 2017.
- [4] T. Berthier da Cunha, J. P. Wu, O. Peitl, V. M. Fokin, E. D. Zanotto, L. Iannucci, and A. R. Boccaccini, “Mechanical properties and impact resistance of a new transparent glass-ceramic,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 9, no. 3, pp. 191–196, 2007.
- [5] E. Strassburger, “Ballistic testing of transparent armour ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 2, pp. 267–273, 2009.
- [6] A. Krell and E. Strassburger, “Ballistic strength of opaque and transparent armor,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 86, no. 4, pp. 9201–7, 2007.
- [7] T. G. Talladay and D. W. Templeton, “Glass armor—an overview,” *International Journal of Applied Glass Science*, vol. 5, no. 4, pp. 331–333, 2014.
- [8] S. Wang, J. Zhang, D. Luo, F. Gu, D. Tang, Z. Dong, G. Tan, W. Que, T. Zhang, and S. Li, “Transparent ceramics : processing, materials and applications,” *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 41, no. 1, pp. 20–54, 2013.
- [9] C. Gajdowski, *Élaboration de spinelle  $MgAl_2O_4$  transparent par frittage naturel et post-HIP pour des applications en protections balistiques*. PhD thesis, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2018.
- [10] R. Klement, S. Rolc, R. Mikulikova, and J. Krestan, “Transparent armour materials,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 5, pp. 1091–1095, 2008.
- [11] N. R. Council *et al.*, *Opportunities in protection materials science and technology for future army applications*. National Academies Press, 2011.
- [12] R. Johnson, P. Biswas, P. Ramavath, R. Kumar, and G. Padmanabham, “Transparent polycrystalline ceramics : an overview,” *Transactions of the Indian Ceramic Society*, vol. 71, no. 2, pp. 73–85, 2012.
- [13] A. Krell and E. Strassburger, “Order of influences on the ballistic resistance of armor ceramics and single crystals,” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 597, pp. 422–430, 2014.

- [14] L. Colard, *Étude du comportement sous impact balistique d'un blindage multicouche à composantes carbure de bore et aluminium*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2015.
- [15] R. Woodward, W. Gooch Jr, R. O'donnell, W. Perciballi, B. Baxter, and S. Pattie, "A study of fragmentation in the ballistic impact of ceramics," *International Journal of Impact Engineering*, vol. 15, no. 5, pp. 605–618, 1994.
- [16] P. Lundberg, R. Renström, and B. Lundberg, "Impact of metallic projectiles on ceramic targets : transition between interface defeat and penetration," *International Journal of Impact Engineering*, vol. 24, no. 3, pp. 259–275, 2000.
- [17] N. Gupta, *Development of TiB<sub>2</sub>-Ti based homogeneous/bilayered functionally graded armor materials and ZrB<sub>2</sub>-SiC-TiSi<sub>2</sub> composites using spark plasma sintering*. PhD thesis, Indian Institue Of Technology Kanpur, 2013.
- [18] D. Age, "The ballistic event." <https://diamondage.org/2018/09/21/the-ballistic-event/>, 2018.
- [19] W. Kim, G. R. Villalobos, C. Baker, J. A. Frantz, B. Shaw, S. S. Bayya, B. Sadowski, I. D. Aggarwal, M. Hunt, and J. Sanghera, "Ceramic windows and gain media for high-energy lasers," *Optical Engineering*, vol. 52, no. 2, p. 021003, 2012.
- [20] W. Kim, G. Villalobos, C. Baker, J. Frantz, B. Shaw, S. Bayya, S. Bowman, B. Sadowski, M. Hunt, B. Rock, *et al.*, "Overview of transparent optical ceramics for high-energy lasers at nrl," *Applied optics*, vol. 54, no. 31, pp. F210–F221, 2015.
- [21] C. D. Jones, J. B. Rioux, J. W. Locher, V. Pluen, and M. Mandelartz, "Ballistic performance of commercially available saint-gobain sapphire transparent armor composites," *Advances in Ceramic Armor III : Ceramic and Engineering Science Proceedings, Volume 28, Issue 5*, pp. 113–124, 2007.
- [22] M. Suarez, A. Fernandez, R. Torrecillas, and J. L. Menendez, "Sintering to transparency of polycrystalline ceramic materials," in *Sintering of Ceramics-New Emerging Techniques*, InTech, 2012.
- [23] M. Rubat du Merac, H.-J. Kleebe, M. M. Müller, and I. E. Reimanis, "Fifty years of research and development coming to fruition ; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) spinel," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 11, pp. 3341–3365, 2013.
- [24] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, and T. Mori, "Fabrication of translucent magnesium aluminum spinel ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, no. 11, pp. 2866–2868, 2000.
- [25] W. H. Bragg, "The structure of the spinel group of crystals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 30, no. 176, pp. 305–315, 1915.
- [26] S. Nishikawa, "Structure of some crystals of spinel group," *Proceedings of the Tokyo Mathematico-Physical Society. 2nd Series*, vol. 8, no. 7, pp. 199–209\_1, 1915.
- [27] B. Hallstedt, "Thermodynamic assessment of the system MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, no. 6, pp. 1497–1507, 1992.
- [28] I.-H. Jung, S. A. Decterov, and A. D. Pelton, "Critical thermodynamic evaluation and optimization of the MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> systems," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 25, no. 4, pp. 329–345, 2004.

- [29] T. Sasamoto, H. Hara, and T. Sata, “Mass-spectrometric study of the vaporization of magnesium oxide from magnesium aluminate spinel,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 54, no. 11, pp. 3327–3333, 1981.
- [30] M. Zawrah, “Investigation of lattice constant, sintering and properties of nano Mg – Al spinels,” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 382, no. 1-2, pp. 362–370, 2004.
- [31] N. Benameur, *Élaboration et caractérisations d’un spinelle polycristallin à grains fins transparent dans le visible et l’infrarouge*. PhD thesis, Université de Lille 1, 2009.
- [32] C.-J. Ting and H.-Y. Lu, “Defect reactions and the controlling mechanism in the sintering of magnesium aluminate spinel,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 4, pp. 841–848, 1999.
- [33] J. Ball, S. Murphy, R. Grimes, D. Bacorisen, R. Smith, B. Uberuaga, and K. Sickafus, “Defect processes in  $MgAl_2O_4$  spinel,” *Solid state sciences*, vol. 10, no. 6, pp. 717–724, 2008.
- [34] R. Apetz and M. P. Van Bruggen, “Transparent alumina : a light-scattering model,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, no. 3, pp. 480–486, 2003.
- [35] A. Goldstein and A. Krell, “Transparent ceramics at 50 : progress made and further prospects,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 99, no. 10, pp. 3173–3197, 2016.
- [36] W. J. Tropf and M. E. Thomas, “Magnesium aluminum spinel ( $MgAl_2O_4$ ),” in *Handbook of Optical Constants of Solids*, pp. 883–894a, Elsevier, 1997.
- [37] G. Bonnefont, G. Fantozzi, S. Trombert, and L. Bonneau, “Fine-grained transparent  $MgAl_2O_4$  spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders,” *Ceramics International*, vol. 38, no. 1, pp. 131–140, 2012.
- [38] L. Lallemand, “Obtention d’alumine  $\alpha$  dopées polycristallines transparentes par spark plasma sintering,” *Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, 2012.
- [39] G. Spina, G. Bonnefont, P. Palmero, G. Fantozzi, J. Chevalier, and L. Montanaro, “Transparent YAG obtained by spark plasma sintering of co-precipitated powder. influence of dispersion route and sintering parameters on optical and microstructural characteristics,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 11, pp. 2957–2964, 2012.
- [40] J. Peelen and R. Metselaar, “Light scattering by pores in polycrystalline materials : Transmission properties of alumina,” *Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 1, pp. 216–220, 1974.
- [41] A.-C. Bravo, *Élaboration de céramiques transparentes de  $Yb : Sc_2O_3$  pour applications laser*. PhD thesis, Université de Limoges, 2008.
- [42] L. Esposito, A. Piancastelli, A. L. Costa, M. Serantoni, G. Toci, and M. Vannini, “Experimental features affecting the transparency of YAG ceramics,” *Optical Materials*, vol. 33, no. 5, pp. 713–721, 2011.
- [43] Y. Kodera, C. Hardin, and J. Garay, “Transmitting, emitting and controlling light : Processing of transparent ceramics using current-activated pressure-assisted densification,” *Scripta Materialia*, vol. 69, no. 2, pp. 149–154, 2013.
- [44] G. R. Villalobos, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, “Degradation of magnesium aluminum spinel by lithium fluoride sintering aid,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, no. 5, pp. 1321–1322, 2005.

- [45] J. Li, Y. Wu, Y. Pan, W. Liu, L. Huang, and J. Guo, “Fabrication, microstructure and properties of highly transparent Nd : YAG laser ceramics,” *Optical Materials*, vol. 31, no. 1, pp. 6–17, 2008.
- [46] N. Hansen, “Hall–petch relation and boundary strengthening,” *Scripta Materialia*, vol. 51, no. 8, pp. 801–806, 2004.
- [47] C. Pande and K. Cooper, “Nanomechanics of hall–petch relationship in nanocrystalline materials,” *Progress in Materials Science*, vol. 54, no. 6, pp. 689–706, 2009.
- [48] J. A. Wollmershauser, B. N. Feigelson, E. P. Gorzkowski, C. T. Ellis, R. Goswami, S. B. Qadri, J. G. Tischler, F. J. Kub, and R. K. Everett, “An extended hardness limit in bulk nanoceramics,” *Acta Materialia*, vol. 69, pp. 9–16, 2014.
- [49] A. Krell and A. Bales, “Grain size dependent hardness of transparent magnesium aluminate spinel,” *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 8, no. 5, pp. 1108–1114, 2011.
- [50] M. Sokol, M. Halabi, Y. Mordekovitz, S. Kalabukhov, S. Hayun, and N. Frage, “An inverse hall–petch relation in nanocrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel consolidated by high pressure spark plasma sintering (hpsps),” *Scripta Materialia*, vol. 139, pp. 159–161, 2017.
- [51] E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga, *et al.*, *Elastic constants and their measurement*, vol. 6. McGraw-Hill New York, 1973.
- [52] I. Stubna, A. Trnik, P. Sin, R. Sokolar, and I. Medved, “Relationship between mechanical strength and young’s modulus in traditional ceramics,” *Materiali in tehnologije*, vol. 45, no. 4, pp. 375–378, 2011.
- [53] A. Atkinson, P. Bastid, and Q. Liu, “Mechanical properties of magnesia–spinel composites,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 8, pp. 2489–2496, 2007.
- [54] A. Tricoteaux, E. Rguiti, D. Chicot, L. Boilet, M. Descamps, A. Leriche, and J. Lesage, “Influence of porosity on the mechanical properties of microporous β-tcp bioceramics by usual and instrumented vickers microindentation,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, no. 8, pp. 1361–1369, 2011.
- [55] M. Asmani, C. Kermel, A. Leriche, and M. Ourak, “Influence of porosity on young’s modulus and poisson’s ratio in alumina ceramics,” *Journal of the European ceramic society*, vol. 21, no. 8, pp. 1081–1086, 2001.
- [56] A. Rothman, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, M. P. Dariel, and N. Frage, “The effect of grain size on the mechanical and optical properties of spark plasma sintering-processed magnesium aluminate spinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,” *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 11, no. 1, pp. 146–153, 2014.
- [57] M. Sokol, S. Kalabukhov, R. Shneck, E. Zaretsky, and N. Frage, “Effect of grain size on the static and dynamic mechanical properties of magnesium aluminate spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, no. 10, pp. 3417–3424, 2017.
- [58] P. J. Hazell, *Ceramic armour : design, and defeat mechanisms*. Argos press, 2006.
- [59] T. J. Mroz, T. M. Hartnett, J. M. Wahl, L. M. Goldman, J. Kirsch, and W. R. Lindberg, “Recent advances in spinel optical ceramic,” in *Window and Dome Technologies and Materials IX*, vol. 5786, pp. 64–70, International Society for Optics and Photonics, 2005.

- [60] A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke, and A. Potthoff, “Fine grained transparent spinel windows by the processing of different nanopowders,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, no. 9, pp. 2656–2666, 2010.
- [61] J. F. Rufner, R. H. Castro, T. B. Holland, and K. van Benthem, “Mechanical properties of individual  $MgAl_2O_4$  agglomerates and their effects on densification,” *Acta Materialia*, vol. 69, pp. 187–195, 2014.
- [62] B. P. Saha, V. Kumar, S. Joshi, A. Balakrishnan, and C. L. Martin, “Investigation of compaction behavior of alumina nano powder,” *Powder technology*, vol. 224, pp. 90–95, 2012.
- [63] A. Krell, J. Klimke, and T. Hutzler, “Advanced spinel and sub- $\mu m$   $Al_2O_3$  for transparent armour applications,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 2, pp. 275–281, 2009.
- [64] A. Goldstein, A. Goldenberg, and M. Hefetz, “Transparent polycrystalline  $MgAl_2O_4$  spinel with submicron grains, by low temperature sintering,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 117, no. 1371, pp. 1281–1283, 2009.
- [65] A. Krell, J. Klimke, and T. Hutzler, “Transparent compact ceramics : inherent physical issues,” *Optical Materials*, vol. 31, no. 8, pp. 1144–1150, 2009.
- [66] A. Zegadi, M. Kolli, M. Hamidouche, and G. Fantozzi, “Transparent  $MgAl_2O_4$  spinel fabricated by spark plasma sintering from commercial powders,” *Ceramics International*, vol. 44, no. 15, pp. 18828–18835, 2018.
- [67] A. Goldstein, A. I. Shames, A. J. Stevenson, Z. Cohen, and M. Vulfson, “Parasitic light absorption processes in transparent polycrystalline  $MgAl_2O_4$  and YAG,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 11, pp. 3523–3529, 2013.
- [68] A. Goldstein, A. Shames, A. J. Stevenson, Z. Cohen, and M. Vulfson, “Parasitic light absorption processes in transparent polycrystalline  $MgAl_2O_4$  and YAG,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 11, pp. 3523–3529, 2013.
- [69] M. Rubat du Merac, I. E. Reimanis, C. Smith, H.-J. Kleebe, and M. M. Müller, “Effect of impurities and LiF additive in hot-pressed transparent magnesium aluminate spinel,” *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 10, pp. E33–E48, 2013.
- [70] L. Esposito, A. Piancastelli, and S. Martelli, “Production and characterization of transparent  $MgAl_2O_4$  prepared by hot pressing,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, no. 4, pp. 737–747, 2013.
- [71] Y.-M. Chiang and W. D. Kingery, “Grain-boundary migration in nonstoichiometric solid solutions of magnesium aluminate spinel : effects of grain-boundary nonstoichiometry,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 5, pp. 1153–1158, 1990.
- [72] N. Nuns, F. Béclin, and J. Crampon, “Grain-boundary characterization in a nonstoichiometric fine-grained magnesium aluminate spinel : effects of defect segregation at the space-charge layers,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 4, pp. 870–875, 2009.
- [73] A. Goldstein, “Correlation between  $MgAl_2O_4$ -spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review),” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 11, pp. 2869–2886, 2012.

- [74] B.-N. Kim, K. Morita, J.-H. Lim, K. Hiraga, and H. Yoshida, “Effects of preheating of powder before spark plasma sintering of transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, no. 8, pp. 2158–2160, 2010.
- [75] K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, and Y. Sakka, “Influence of pre-and post-annealing on discoloration of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel fabricated by spark-plasma-sintering (sps),” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, no. 12, pp. 2961–2968, 2016.
- [76] R. Sarkar, H. S. Tripathi, and A. Ghosh, “Reaction sintering of different spinel compositions in the presence of  $\text{y}_2\text{o}_3$ ,” *Materials Letters*, vol. 58, no. 16, pp. 2186–2191, 2004.
- [77] A. F. Dericioglu, A. R. Boccaccini, I. Dlouhy, and Y. Kagawa, “Effect of chemical composition on the optical properties and fracture toughness of transparent magnesium aluminate spinel ceramics,” *Materials transactions*, vol. 46, no. 5, pp. 996–1003, 2005.
- [78] M. Shimada, T. Endo, T. Saito, and T. Sato, “Fabrication of transparent spinel polycrystalline materials,” *Materials Letters*, vol. 28, no. 4-6, pp. 413–415, 1996.
- [79] C. Baudin and P. Pena, “Influence of stoichiometry on fracture behaviour of magnesium aluminate spinels at 1200c,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 17, no. 12, pp. 1501–1511, 1997.
- [80] C. B. Huang, T. C. Lu, L. B. Lin, M. Y. Lei, and C. X. Huang, “A study on toughening and strengthening of mg-al spinel transparent ceramics,” in *Key Engineering Materials*, vol. 336, pp. 1207–1210, Trans Tech Publ, 2007.
- [81] F. F. Lange, “Powder processing science and technology for increased reliability,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, no. 1, pp. 3–15, 1989.
- [82] F. Boukouvala, V. Niotis, R. Ramachandran, F. J. Muzzio, and M. G. Ierapetritou, “An integrated approach for dynamic flowsheet modeling and sensitivity analysis of a continuous tablet manufacturing process,” *Computers & chemical engineering*, vol. 42, pp. 30–47, 2012.
- [83] C.-Y. Wu, “Dem simulations of die filling during pharmaceutical tableting,” *Particuology*, vol. 6, no. 6, pp. 412–418, 2008.
- [84] O. Coube, A. Cocks, and C.-Y. Wu, “Experimental and numerical study of die filling, powder transfer and die compaction,” *Powder Metallurgy*, vol. 48, no. 1, pp. 68–76, 2005.
- [85] M. Li, *Study of the FT4 powder rheometer : comparison of the test methods and optimization of the protocols*. PhD thesis, Compiègne, 2017.
- [86] J. E. Burke, “Lucalox alumina : The ceramic that revolutionized outdoor lighting,” *MRS Bulletin*, vol. 21, no. 6, pp. 61–68, 1996.
- [87] B. E. Yoldas, “A transparent porous alumina,” *Ceramic Bulletin*, vol. 54, pp. 289–290, 1975.
- [88] M. Suárez, A. Fernández, J. L. Menéndez, M. Nygren, R. Torrecillas, and Z. Zhao, “Effect of freeze-drying treatment on the optical properties of sps-sintered alumina,” *Ceramics International*, vol. 39, no. 6, pp. 6669–6672, 2013.
- [89] L. Esposito, A. Piancastelli, P. Miceli, and S. Martelli, “A thermodynamic approach to obtaining transparent spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) by hot pressing,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, no. 2, pp. 651–661, 2015.

- [90] O. Tokariev, L. Schnetter, T. Beck, and J. Malzbender, "Grain size effect on the mechanical properties of transparent spinel ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, no. 4, pp. 749–757, 2013.
- [91] S. Meir, S. Kalabukhov, N. Froumin, M. P. Dariel, and N. Frage, "Synthesis and densification of transparent magnesium aluminate spinel by sps processing," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 2, pp. 358–364, 2009.
- [92] H. Gong, D.-Y. Tang, H. Huang, and J. Ma, "Agglomeration control of Nd : YAG nanoparticles via freeze drying for transparent Nd : YAG ceramics," *Journal of the American ceramic society*, vol. 92, no. 4, pp. 812–817, 2009.
- [93] Y. Rabinovitch, C. Bogicevic, F. Karolak, D. Tetard, and H. Dammak, "Freeze-dried nanometric neodymium-doped YAG powders for transparent ceramics," *journal of materials processing technology*, vol. 199, no. 1-3, pp. 314–320, 2008.
- [94] C.-T. Wang, L.-S. Lin, and S.-J. Yang, "Preparation of  $MgAl_2O_4$  spinel powders via freeze-drying of alkoxide precursors," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, no. 8, pp. 2240–2243, 1992.
- [95] A. Belyakov and A. Sukhozhak, "Production of transparent ceramics," *Glass and ceramics*, vol. 52, no. 1-2, pp. 14–19, 1995.
- [96] C. Wang and Z. Zhao, "Transparent  $MgAl_2O_4$  ceramic produced by spark plasma sintering," *Scripta Materialia*, vol. 61, no. 2, pp. 193–196, 2009.
- [97] S. Cottrino, *Origine et évolutions des défauts initiés par les granules d'atomisation dans les compacts céramiques : incidence de la formulation des dispersions*. PhD thesis, INSA de Lyon, 2010.
- [98] S. J. Lukasiewicz, "Spray-drying ceramic powders," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, no. 4, pp. 617–624, 1989.
- [99] K. Masters, "Spray drying fundamentals : process stages and layouts," *Spray Drying Handbook*, Halsted Press, New York, USA, pp. 21–53, 1979.
- [100] P. Boch, *Matériaux et processus céramiques*. Hermes Science, Paris, 2001.
- [101] A. Gatti, "Development of a process for producing transparent spinel bodies," tech. rep., General Electric Co Philadelphia Pa Space Div, 1969.
- [102] D. C. Harris, "History of development of polycrystalline optical spinel in the us," in *Window and dome technologies and materials IX*, vol. 5786, pp. 1–22, International Society for Optics and Photonics, 2005.
- [103] A. Krell and J. Klimke, "Effects of the homogeneity of particle coordination on solid-state sintering of transparent alumina," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 6, pp. 1985–1992, 2006.
- [104] A. Krell, T. Hutzler, and J. Klimke, "Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 2, pp. 207–221, 2009.
- [105] G. Bernard-Granger, N. Benameur, C. Guizard, and M. Nygren, "Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering," *Scripta materialia*, vol. 60, no. 3, pp. 164–167, 2009.

- [106] J. Mouzon, E. Glowacki, and M. Odén, “Comparison between slip-casting and uniaxial pressing for the fabrication of translucent yttria ceramics,” *Journal of materials science*, vol. 43, no. 8, pp. 2849–2856, 2008.
- [107] L. Esposito and A. Piancastelli, “Role of powder properties and shaping techniques on the formation of pore-free YAG materials,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 2, pp. 317–322, 2009.
- [108] P. Ramavath, P. Biswas, K. Rajeswari, M. B. Suresh, R. Johnson, G. Padmanabham, C. S. Kumbhar, T. K. Chongdar, and N. M. Gokhale, “Optical and mechanical properties of compaction and slip cast processed transparent polycrystalline spinel ceramics,” *Ceramics International*, vol. 40, no. 4, pp. 5575–5581, 2014.
- [109] M. Azar, P. Palmero, M. Lombardi, V. Garnier, L. Montanaro, G. Fantozzi, and J. Chevalier, “Effect of initial particle packing on the sintering of nanostructured transition alumina,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 6, pp. 1121–1128, 2008.
- [110] I. Ganesh, G. J. Reddy, G. Sundararajan, S. M. Olhero, P. M. Torres, and J. M. Ferreira, “Influence of processing route on microstructure and mechanical properties of  $MgAl_2O_4$  spinel,” *Ceramics International*, vol. 36, no. 2, pp. 473–482, 2010.
- [111] J.-M. Kim, H.-N. Kim, Y.-J. Park, J.-W. Ko, J.-W. Lee, and H.-D. Kim, “Fabrication of transparent  $MgAl_2O_4$  spinel through homogenous green compaction by microfluidization and slip casting,” *Ceramics International*, vol. 41, no. 10, pp. 13354–13360, 2015.
- [112] A. Shafeiey, M. Enayati, and A. Al-Haji, “The effect of slip casting parameters on the green density of  $MgAl_2O_4$  spinel,” *Ceramics International*, vol. 43, no. 8, pp. 6069–6074, 2017.
- [113] J. Binner and B. Vaidhyanathan, “Processing of bulk nanostructured ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 7, pp. 1329–1339, 2008.
- [114] J. A. Lewis, “Colloidal processing of ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, no. 10, pp. 2341–2359, 2000.
- [115] Y. Hotta, T. Tsugoshi, T. Nagaoka, M. Yasuoka, K. Nakamura, and K. Watari, “Effect of oligo-saccharide alcohol addition to alumina slurry and translucent alumina produced by slip casting,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, no. 5, pp. 755–760, 2003.
- [116] D. J. Shanefield, *Organic additives and ceramic processing : with applications in powder metallurgy, ink, and paint*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [117] R. H. French, “Origins and applications of london dispersion forces and hamaker constants in ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, no. 9, pp. 2117–2146, 2000.
- [118] I. Ganesh, “Aqueous slip casting of  $MgAl_2O_4$  spinel powder,” *Bulletin of Materials Science*, vol. 34, no. 2, pp. 327–335, 2011.
- [119] S. M. Olhero, I. Ganesh, P. M. Torres, and J. M. Ferreira, “Surface passivation of  $MgAl_2O_4$  spinel powder by chemisorbing  $H_3PO_4$  for easy aqueous processing,” *Langmuir*, vol. 24, no. 17, pp. 9525–9530, 2008.
- [120] T. Kadosh, Y. Cohen, Y. Talmon, and W. D. Kaplan, “In situ characterization of spinel nanoceramic suspensions,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, no. 10, pp. 3103–3108, 2012.

- [121] R. J. Hunter, *Zeta potential in colloid science : principles and applications*, vol. 2. Academic press, 2013.
- [122] J. CESARANO III and I. A. Aksay, “Processing of highly concentrated aqueous  $\alpha$ -alumina suspensions stabilized with polyelectrolytes,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 71, no. 12, pp. 1062–1067, 1988.
- [123] A. Saberi, F. Golestani-Fard, M. Willert-Porada, R. Simon, T. Gerdes, and H. Sarpoolaky, “Improving the quality of nanocrystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel coating on graphite by a prior oxidation treatment on the graphite surface,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 10, pp. 2011–2017, 2008.
- [124] H. Zhang, D. Yang, Y. Ji, X. Ma, J. Xu, and D. Que, “Low temperature synthesis of flowerlike ZnO nanostructures by cetyltrimethylammonium bromide-assisted hydrothermal process,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 13, pp. 3955–3958, 2004.
- [125] S. Vallar, D. Houivet, J. El Fallah, D. Kervadec, and J.-M. Haussonne, “Oxide slurries stability and powders dispersion : optimization with zeta potential and rheological measurements,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, no. 6-7, pp. 1017–1021, 1999.
- [126] K. F. Tjipangandjara, Y.-B. Huang, P. Somasundaran, and N. J. Turro, “Correlation of alumina flocculation with adsorbed polyacrylic acid conformation,” *Colloids and surfaces*, vol. 44, pp. 229–236, 1990.
- [127] B. P. Singh, S. Bhattacharjee, L. Besra, and D. Sengupta, “Electrokinetic and adsorption studies of alumina suspensions using darvan c as dispersant,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 289, no. 2, pp. 592–596, 2005.
- [128] G. Fantozzi, S. Le Gallet, and J.-C. Niepce, *Science et technologies céramiques*. EDP Sciences, 2011.
- [129] R. Bratton, “Translucent sintered  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 57, no. 7, pp. 283–286, 1974.
- [130] A. Krell, T. Hutzler, and J. Klimke, “Defect strategies for an improved optical quality of transparent ceramics,” *Optical Materials*, vol. 38, pp. 61–74, 2014.
- [131] J.-M. Kim, H.-N. Kim, Y.-J. Park, J.-W. Ko, J.-W. Lee, and H.-D. Kim, “Microstructure and optical properties of transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  prepared by ca-infiltrated slip-casting and sinter-hip process,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, no. 8, pp. 2027–2034, 2016.
- [132] J. S. Reed, “Principles of ceramics processing,” *John Wiley and Sons*, 1995.
- [133] W. D. Kingery, “Introduction to ceramics 2nd ed.,” *John Wiley & Sons*, pp. 449–468, 1976.
- [134] M. N. Rahaman, *Sintering of ceramics*. CRC press, 2007.
- [135] G. Bernard-Granger and C. Guizard, “New relationships between relative density and grain size during solid-state sintering of ceramic powders,” *Acta Materialia*, vol. 56, no. 20, pp. 6273–6282, 2008.
- [136] G. Mata-Osoro, J. S. Moya, and C. Pecharroman, “Transparent alumina by vacuum sintering,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 11, pp. 2925–2933, 2012.
- [137] K. Itatani, T. Tsujimoto, and A. Kishimoto, “Thermal and optical properties of transparent magnesium oxide ceramics fabricated by post hot-isostatic pressing,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, no. 4-5, pp. 639–645, 2006.

- [138] K. Tsukuma, I. Yamashita, and T. Kusunose, “Transparent 8 mol%  $Y_2O_3 - ZrO_2 - 8Y$  ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 3, pp. 813–818, 2008.
- [139] N. Jiang, Q. Liu, T. Xie, P. Ma, H. Kou, Y. Pan, and J. Li, “Fabrication of highly transparent AlON ceramics by hot isostatic pressing post-treatment,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, no. 13, pp. 4213–4216, 2017.
- [140] S.-T. Kwon, D.-Y. Kim, T.-K. Kang, and D. N. Yoon, “Effect of sintering temperature on the densification of  $Al_2O_3$ ,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 70, no. 4, pp. C–69, 1987.
- [141] T. Spusta, J. Svoboda, and K. Maca, “Study of pore closure during pressure-less sintering of advanced oxide ceramics,” *Acta Materialia*, vol. 115, pp. 347–353, 2016.
- [142] R. Marder, R. Chaim, and C. Estournès, “Grain growth stagnation in fully dense nanocrystalline  $Y_2O_3$  by spark plasma sintering,” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 527, no. 6, pp. 1577–1585, 2010.
- [143] C. Wörner and P. Hazzledine, “Grain growth stagnation by inclusions or pores,” *JOM*, vol. 44, no. 9, pp. 16–20, 1992.
- [144] R. Koju, K. Darling, L. Kecskes, and Y. Mishin, “Zener pinning of grain boundaries and structural stability of immiscible alloys,” *Jom*, vol. 68, no. 6, pp. 1596–1604, 2016.
- [145] L. Gan, Y.-J. Park, H. Kim, J.-M. Kim, J.-W. Ko, and J.-W. Lee, “Effects of pre-sintering and annealing on the optical transmittance of Zr-doped  $Y_2O_3$  transparent ceramics fabricated by vacuum sintering conjugated with post-hot-isostatic pressing,” *Ceramics International*, vol. 41, no. 8, pp. 9622–9627, 2015.
- [146] W. E. Lee and M. Rainforth, *Ceramic microstructures : property control by processing*. Springer Science & Business Media, 1994.
- [147] K. TSUKUMA, “Transparent  $MgAl_2O_4$  spinel ceramics produced by hip post-sintering,” *Nippon seramikku kyokai gakujutsu ronbunshi*, vol. 114, no. 10, pp. 802–806, 2006.
- [148] Z. Wang, L. Zhang, H. Yang, J. Zhang, L. Wang, and Q. Zhang, “High optical quality  $Y_2O_3$  transparent ceramics with fine grain size fabricated by low temperature air pre-sintering and post-hip treatment,” *Ceramics International*, vol. 42, no. 3, pp. 4238–4245, 2016.
- [149] K. Maca, M. Trunec, and R. Chmelik, “Processing and properties of fine-grained transparent  $MgAl_2O_4$  ceramics,” *Ceramics Silikaty*, vol. 51, no. 2, p. 94, 2007.
- [150] A. Goldstein, A. Goldenberg, Y. Yeshurun, and M. Hefetz, “Transparent  $MgAl_2O_4$  spinel from a powder prepared by flame spray pyrolysis,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 12, pp. 4141–4144, 2008.
- [151] C. Rao and A. Govindaraj, “Nanotubes and nanowires, rsc nanoscience & nanotechnology series,” 2005.
- [152] S. C. Tjong, “Novel nanoparticle-reinforced metal matrix composites with enhanced mechanical properties,” *Advanced engineering materials*, vol. 9, no. 8, pp. 639–652, 2007.
- [153] J. Zhao, L. C. Stearns, M. P. Harmer, H. M. Chan, G. A. Miller, and R. F. Cook, “Mechanical behavior of alumina–silicon carbide nanocomposites,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, no. 2, pp. 503–510, 1993.

- [154] C. Borsa, S. Jiao, R. Todd, and R. Brook, "Processing and properties of  $Al_2O_3-SiC$  nanocomposites," *Journal of Microscopy*, vol. 177, no. 3, pp. 305–312, 1995.
- [155] A. D. Gledhill, D. Li, T. Mroz, L. M. Goldman, and N. P. Padture, "Strengthening of transparent spinel/ $Si_3N_4$  nanocomposites," *Acta materialia*, vol. 60, no. 4, pp. 1570–1575, 2012.
- [156] A. Maji and G. Choubey, "Microstructure and mechanical properties of alumina toughened zirconia (ATZ)," *Materials Today : Proceedings*, vol. 5, no. 2, pp. 7457–7465, 2018.
- [157] A. Nassajpour-Esfahani, R. Emadi, A. Alhaji, A. Bahrami, and M. Haftbaradaran-Esfahani, "Towards high strength  $MgAl_2O_4/Si_3N_4$  transparent nanocomposite, using spark plasma sintering," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 830, p. 154588, 2020.
- [158] M. PA, M. Ferry, and T. Chandra, "Five decades of the zener equation," *ISIJ international*, vol. 38, no. 9, pp. 913–924, 1998.
- [159] R. Santos, M. Buciumeanu, F. Silva, J. Souza, R. Nascimento, F. Motta, O. Carvalho, and B. Henriques, "Tribological behaviour of glass-ceramics reinforced by yttria stabilized zirconia," *Tribology International*, 2016.
- [160] M. Fattahi, Y. Azizian-Kalandaragh, S. A. Delbari, A. S. Namini, Z. Ahmadi, and M. S. Asl, "Nano-diamond reinforced  $ZrB_2-SiC$  composites," *Ceramics International*, 2020.
- [161] T. P. Nguyen, Y. Pazhouhanfar, S. A. Delbari, Q. Van Le, S. Shaddel, A. S. Namini, M. Shokouhimehr, and M. S. Asl, "Role of nano-diamond addition on the characteristics of spark plasma sintered TiC ceramics," *Diamond and Related Materials*, p. 107828, 2020.
- [162] O. Shenderova, V. Zhirnov, and D. Brenner, "Carbon nanostructures," *Critical reviews in solid state and material sciences*, vol. 27, no. 3-4, pp. 227–356, 2002.
- [163] V. Y. Dolmatov, "Detonation-synthesis nanodiamonds : synthesis, structure, properties and applications," *Russian Chemical Reviews*, vol. 76, no. 4, p. 339, 2007.
- [164] A. Krueger, "The structure and reactivity of nanoscale diamond," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 13, pp. 1485–1492, 2008.
- [165] V. Y. Dolmatov, "Polymer-diamond composites based on detonation nanodiamonds. part 2," *Journal of Superhard Materials*, vol. 29, no. 2, pp. 65–75, 2007.
- [166] A. Korobko, N. Bessonova, S. Krashennnikov, E. Konyukhova, S. Drozd, and S. Chvalun, "Nanodiamonds as modifier of ethylene-1-octene copolymer structure and properties," *Diamond and related materials*, vol. 16, no. 12, pp. 2141–2144, 2007.
- [167] Z. Špitalský, A. Kromka, L. Matějka, P. Černoch, J. Kovářová, J. Kotek, and M. Šlouf, "Effect of nanodiamond particles on properties of epoxy composites," *Advanced composites letters*, vol. 17, no. 1, 2008.
- [168] U. Maitra, K. E. Prasad, U. Ramamurty, and C. Rao, "Mechanical properties of nanodiamond-reinforced polymer-matrix composites," *Solid State Communications*, vol. 149, no. 39-40, pp. 1693–1697, 2009.
- [169] R. Stevens, *Zirconia and Zirconia Ceramics, Written for Magnesium Elektron by*. Magnesium Elektron, 1986.

- [170] D. Blaese, T. Benitez, M. Barros, H. Jelitto, N. Travitzky, D. Hotza, and R. Janssen, “R-curve behavior and flexural strength of zirconia-toughened alumina and partially stabilized zirconia composite laminates,” *Ceramics International*, vol. 44, no. 12, pp. 13463–13468, 2018.
- [171] J. Wang and R. Stevens, “Zirconia-toughened alumina (zta) ceramics,” *Journal of materials science*, vol. 24, no. 10, pp. 3421–3440, 1989.
- [172] N. Claussen, M. Ruhle, A. Heuer, and L. Hobbs, “Advances in ceramics, vol. 3,” *Science and Technology of Zirconia, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio*, p. 137, 1981.
- [173] M. Fujita, H. Yoshimatsu, A. Osaka, and Y. Miura, “Preparation and properties of  $ZrO_2$ -dispersed  $MgO - Al_2O_3$  ceramics,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 103, no. 1193, pp. 81–84, 1995.
- [174] O. Quénard, C. Laurent, A. Peigney, and A. Rousset, “Zirconia–spinel composites. part 2 : mechanical properties,” *Materials research bulletin*, vol. 35, no. 12, pp. 1979–1987, 2000.
- [175] H. Sheikh, M. Loghman-Estarki, E. M. Sharifi, A. Alhaji, and J. Shakeri, “Toughening of  $MgAl_2O_4$  spinel/ $Si_3N_4$  nanocomposite fabricated by spark plasma sintering,” *Ceramics International*, vol. 44, no. 15, pp. 18235–18242, 2018.
- [176] A. Vivet, F. Paday, and L. Bonneau, “Design des matières premières poudres au regard des propriétés recherchées pour la céramique,” in *Journée Technique des Céramiques Transparentes*, (École Céramiques Techniques (GFC) - Porquerolles), 2015.
- [177] K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, and H. Yoshida, “Fabrication of transparent  $MgAl_2O_4$  spinel polycrystal by spark plasma sintering processing,” *Scripta Materialia*, vol. 58, no. 12, pp. 1114–1117, 2008.
- [178] N. Frage, S. Cohen, S. Meir, S. Kalabukhov, and M. P. Dariel, “Spark plasma sintering (sps) of transparent magnesium-aluminate spinel,” *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 9, pp. 3273–3275, 2007.
- [179] S. Carbonin, F. Martignago, G. Menegazzo, and A. Dal Negro, “X-ray single-crystal study of spinels : in situ heating,” *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 29, no. 8, pp. 503–514, 2002.
- [180] P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang, and V. Karen, “The crystal structure of magnesium dicarbide,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 282, no. 1-2, pp. 72–75, 1999.
- [181] ImageJ, “Image processing and analysis in java.” <https://imagej.nih.gov/ij/index.html>, 2011.
- [182] G. Gréhan, *Théorie de Lorenz-Mie et applications à la granulométrie optique*. PhD thesis, Université Rouen, 1985.
- [183] F. Technology, “Powder testing.” <https://www.tech.co.uk/>, 2014.
- [184] J. B. Wachtman, W. R. Cannon, and M. J. Matthewson, *Mechanical properties of ceramics*. John Wiley & Sons, 2009.
- [185] F. Knoop, C. G. Peters, and W. B. Emerson, “A sensitive pyramidal-diamond tool for indentation measurements,” *Journal of Research of the National Bureau of standards*, vol. 23, no. 1, p. 39, 1939.
- [186] D. B. Marshall, T. Noma, and A. G. Evans, “A simple method for determining elastic-modulus-to-hardness ratios using knoop indentation measurements,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 65, no. 10, pp. c175–c176, 1982.

- [187] A. Iost, “Détermination de la ténacité de matériaux fragiles ou ductiles à partir de l’essai d’indentation,” *Revue de Métallurgie–International Journal of Metallurgy*, vol. 110, no. 3, pp. 215–233, 2013.
- [188] K. Niihara, “A fracture mechanics analysis of indentation-induced palmqvist crack in ceramics,” *Journal of materials science letters*, vol. 2, no. 5, pp. 221–223, 1983.
- [189] K. Niihara, R. Morena, and D. Hasselman, “Evaluation of *kic* of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios,” *Journal of materials science letters*, vol. 1, no. 1, pp. 13–16, 1982.
- [190] B. Poitoua, E. Martinb, S. Jouannigotb, and J. Gatta, “Caractérisation mécanique des particules htr : ténacités de la couche SiC et de l’interface I–PyC<SiC,” *Materiaux 2006, Dijon*, 2006.
- [191] K. C. Weston and D. R. Hillgoss, “Determination of total sulphur in gasoline by icp-oes,” *Atomic Spectroscopy–Norwalk Connecticut*, vol. 22, no. 1, pp. 244–249, 2001.
- [192] Y. Wang and I. D. Brindle, “Rapid high-performance sample digestion for icp determination by coldblock digestion : part 2 : gold determination in geological samples with memory effect elimination,” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 29, no. 10, pp. 1904–1911, 2014.
- [193] R. Freeman, “Measuring the flow properties of consolidated, conditioned and aerated powders - a comparative study using a powder rheometer and a rotational shear cell,” *Powder Technology*, vol. 174, no. 1-2, pp. 25–33, 2007.
- [194] A. Katz, *Élaboration de céramiques polycristallines transparentes Er<sup>3+</sup> : YAG par Spark Plasma Sintering pour applications laser de puissance*. PhD thesis, Valenciennes, 2016.
- [195] K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, and Y. Sakka, “Spectroscopic study of the discoloration of transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel fabricated by spark-plasma-sintering (sps) processing,” *Acta Materialia*, vol. 84, pp. 9–19, 2015.
- [196] M. O’horu, A. Frisillo, and W. White, “Lattice vibrations of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 34, no. 1, pp. 23–28, 1973.
- [197] M. Lazzeri and P. Thibaudeau, “Ab initio raman spectrum of the normal and disordered MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 14, p. 140301, 2006.
- [198] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, and S. Pandi, “Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure,” *Journal of Raman Spectroscopy : An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, vol. 37, no. 9, pp. 892–899, 2006.
- [199] A. Anderson and Y. Loh, “Low temperature raman spectrum of rhombic sulfur,” *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 47, no. 6, pp. 879–884, 1969.
- [200] T. Gerber, P. Lömker, B. Zijlstra, C. Besson, D. N. Mueller, W. Zander, J. Schubert, M. Gorgoi, and M. Müller, “Thermodynamic stability and control of oxygen reactivity at functional oxide interfaces : EuO on ITO,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, no. 9, pp. 1813–1820, 2016.
- [201] W. K. Jung, H. J. Ma, Y. Park, and D. K. Kim, “A robust approach for highly transparent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics by stabilizing oxygen defects,” *Scripta Materialia*, vol. 137, pp. 1–4, 2017.
- [202] C.-J. Ting and H.-Y. Lu, “Deterioration in the final-stage sintering of magnesium aluminate spinel,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, no. 7, pp. 1592–1598, 2000.

- [203] L. Esposito, A. L. Costa, and V. Medri, “Reactive sintering of YAG-based materials using micrometer-sized powders,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 5, pp. 1065–1071, 2008.
- [204] D. Train, “Some aspects of the property of angle of repose of powders,” *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, vol. 10, no. S1, pp. 127T–135T, 1958.
- [205] D. Geldart, E. Abdullah, A. Hassanpour, L. Nwoke, and I. Wouters, “Characterization of powder flowability using measurement of angle of repose,” *China Particuology*, vol. 4, no. 03n04, pp. 104–107, 2006.
- [206] A. Boualem, *Estimation de distribution de tailles de particules par techniques d’inférence bayésienne*. PhD thesis, Université d’Orléans, 2016.
- [207] J. Halloran, “Role of powder agglomerates in ceramic processing,” *Forming of Ceramics. Advances in Ceramics.*, vol. 9, p. 67, 1983.
- [208] F. Delobel, *Élaboration de carbure de silicium par Spark Plasma Sintering pour des applications en protection balistique*. PhD thesis, Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie, 2018.
- [209] A. Carpinteri and S. Puzzi, “A fractal approach to indentation size effect,” *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 73, no. 15, pp. 2110–2122, 2006.
- [210] A. Carpinteri and S. Puzzi, “The fractal-statistical approach to the size-scale effects on material strength and toughness,” *Probabilistic Engineering Mechanics*, vol. 24, no. 1, pp. 75–83, 2009.
- [211] E. R. Shanholtz and J. C. LaSalvia, “Investigation of the indentation-size effect (ise) in a commercial sialon : Multifractal scaling analysis and underlying mechanisms,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 8, pp. 2607–2614, 2013.
- [212] M. Dobre, *Caractérisation stochastique des sprays ultrasoniques : le formalisme de l’entropie maximale*. PhD thesis, Université de Louvain, Belgique, 2003.
- [213] P. Working, M. Newman, J. Johnson, J. Cornacoff, J. Harris, and S. Zalipsky, “Safety of poly (ethylene glycol) and poly (ethylene glycol) derivatives. poly (ethylene glycol) : Chemistry and biological applications,” in *ACS Symposium Series*, vol. 680, pp. 44–57, 1997.
- [214] V. P. Onbattuvelli, R. K. Enneti, S.-J. Park, and S. V. Atre, “The effects of nanoparticle addition on SiC and AlN powder–polymer mixtures : Packing and flow behavior,” *International Journal of refractory metals and hard materials*, vol. 36, pp. 183–190, 2013.
- [215] B. P. Raghupathy and J. G. Binner, “Spray granulation of nanometric zirconia particles,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 1, pp. 42–48, 2011.
- [216] M. A. Occhionero and J. Halloran, “The influence of green density upon sintering,” in *Materials Science Research*, pp. 89–102, Springer, 1984.
- [217] D. S. Smith, F. Puech, B. Nait-Ali, A. Alzina, and S. Honda, “Grain boundary thermal resistance and finite grain size effects for heat conduction through porous polycrystalline alumina,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 121, pp. 1273–1280, 2018.
- [218] M. Abdullah, J. Ahmad, and M. Mehmood, “Effect of sintering temperature on properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whisker reinforced 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized tetragonal ZrO<sub>2</sub> (TZ–3Y) nanocomposites,” *Composites Part B : Engineering*, vol. 43, no. 4, pp. 1785–1790, 2012.
- [219] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 2008.

- [220] A. Neves and M. H. Nazaré, *Properties, growth and applications of diamond*, pp. 142–147. The Institution of Electrical Engineers, 2001.
- [221] R.-M. Chin, S.-J. Chang, C.-C. Li, C.-W. Chang, and R.-H. Yu, “Preparation of highly dispersed and concentrated aqueous suspensions of nanodiamonds using novel diblock dispersants,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 520, pp. 119–126, 2018.
- [222] S. Koniakhin, N. Besedina, D. Kirilenko, A. Shvidchenko, and E. Eidelman, “Ultracentrifugation for ultrafine nanodiamond fractionation,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 113, pp. 204–212, 2018.
- [223] N. Roussel, *Optimisation du dopage d’alumine nanométriques et frittage par SPS : application aux céramiques transparentes*. PhD thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.
- [224] B. P. Singh, S. Bhattacharjee, L. Besra, and D. K. Sengupta, “Evaluation of dispersibility of aqueous alumina suspension in presence of darvan c,” *Ceramics international*, vol. 30, no. 6, pp. 939–946, 2004.

## Résumé français

Ce travail d'élaboration de céramique transparente pour la protection balistique s'inscrit dans un contexte d'allègement de structure et d'amélioration des propriétés optiques et mécaniques. Le remplacement de la face avant en verre par une céramique polycristalline, telle que le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  permet d'optimiser considérablement les performances balistiques, tout en diminuant la masse et le volume de la protection. Le principal objectif de ce travail a été l'obtention d'une céramique transparente type spinelle avec une microstructure à grains fins permettant d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques et balistiques. Afin de contrôler la microstructure de la céramique, il est nécessaire d'adopter des conditions de frittage douces, c'est pourquoi l'utilisation d'une poudre très fine et réactive a été envisagée. Mais l'utilisation d'une telle poudre soulève souvent des problèmes de mise en forme et de frittage homogène, qui sont un frein à la transparence de la céramique. Cette étude s'est tout d'abord focalisée sur la poudre de spinelle en comparant quatre poudres de spinelle commerciales. Cette partie a permis de mettre en avant les particularités rhéologiques ou morphologiques nécessaires à la mise en forme des céramiques, influençant ainsi le frittage et donc la transparence finale, comme par exemple le réarrangement granulaire, la surface spécifique ou la perméabilité. Une fois la poudre de spinelle choisie, une étude de traitement a été menée sur cette dernière en exploitant son agglomération afin d'obtenir une céramique transparente dans le visible avec une microstructure fine. Le challenge a été d'optimiser sa mise en forme par différents traitements et son frittage. Cette étude s'est soldée par l'obtention de céramique transparente à fine microstructure (taille de grain de 4-5 $\mu\text{m}$ ) et avec une transmission en ligne de 71% à 650nm, grâce à l'utilisation d'un spray dryer et d'un additif PEG. Une autre étude s'est concentré sur la possibilité de renforcer ce spinelle transparent par l'ajout de matériau de différentes natures (nanodiamant, alumine, zircone). L'objectif a été d'améliorer les propriétés mécaniques du spinelle, tout en gardant intactes ses propriétés optiques. L'ajout de phase secondaire en tant que renfort soulève de nombreuses difficultés de par leurs tailles, l'indice de réfraction différent du spinelle et les éventuelles réactions qui peuvent se produire lors du frittage. Une dernière étude a été menée sur la mise en forme de forme complexe, permettant ainsi d'autres applications du spinelle en tant que protection. La voie classique par pressage uniaxial s'étant avéré peu concluante, une mise en forme par voie liquide s'est montrée être une solution envisageable. Elle a nécessité une étude complète de la mise en suspension du spinelle et son comportement lors de sa mise en forme. Chacune des études s'est appuyée sur la morphologie de la poudre et son évolution lors de la mise en forme et le frittage, par le biais d'études microstructurales et rhéologiques ainsi que l'évaluation des propriétés optiques et mécaniques.

**Mots-clés :**  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , spinelle, céramique transparente, pressage uniaxial, frittage naturel sous vide, pressage isostatique à chaud, protection balistique, métallurgie des poudres, rhéologie des poudres, renforts, coulage, mise en suspension

## Abstract

This work aims to elaborate the benefits of transparent ceramics in ballistic protection systems which are employed by the military in their vehicles. The main focus lies on improving both optical and mechanical properties as well as reducing the weight of the system as a whole. Substituting the standard multilayered front glass panel with a polycrystalline ceramic, such as the spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  used in this work, considerably improves its ballistic performance, while simultaneously reducing its mass and volume. In order to achieve these improved properties, which most commonly result from a fine-grained microstructure, a very fine grained and reactive powder is used. However, the use of such powders raises additional difficulties in shaping and homogeneous sintering, all of which have a negative effect on the transparency of the ceramic. The first focus of this study is the selection of an appropriate powder, carried out by comparison of multiple commercially available powders. This following step highlighted the rheological and morphological particularities of the examined powders, necessary for the shaping of ceramics, and influencing the sintering and thus the final transparency, such as granular rearrangement, specific surface area or permeability. Once the spinel powder had been chosen, a processing study was carried out on it, exploiting its agglomeration to obtain a visibility transparent ceramic with a fine microstructure. Since some nanopowders presented with difficulties in shaping, further optimization of different treatment methods (use of a freeze dryer, an oven or a spray dryer) in combination with appropriate sintering approaches were explored. Ultimately, by combining a spray dryer and a PEG additive, the study resulted in the production of a transparent spinel ceramic with a fine microstructure (grain size of 4-5 $\mu\text{m}$ ) and an in-line transmission of 71% at 650 nm. A parallel study on strengthening the transparent spinel by introducing various additives, such as nanodiamond, alumina, and zirconia was also carried out. The primary objective was to improve the mechanical properties of the spinel, while keeping its optical properties untouched. The addition of a secondary phase as reinforcement raised many difficulties, mainly due to the size disparity, different refractive index of the spinel and potential unwanted reactions that can occur during sintering. Lastly, the final study focused on complex shaping of spinel ceramics for ballistic protection. As a prerequisite, a complete examination of the spinel's suspension and its behaviour during shaping had to be performed. The new findings validated liquid shaping as a viable solution to achieve transparent 3D profiles, while the classic uniaxial pressing route did not yield any conclusive results. Each of the studies was based on the morphology of the powder and its evolution during shaping and sintering. The results were obtained through microstructural and rheological studies as well as the evaluation of optical and mechanical properties.

**Keywords :**  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , spinel, transparent ceramic, uniaxial pressing, pressureless sintering under vacuum, hot isostatic pressing, ballistic protection, powder metallurgy, powder rheology, reinforcement, slip-casting, suspension