



**HAL**  
open science

# Élaboration d'une matrice aluminosilicate de baryum pour la réalisation d'un composite de type oxyde/oxyde

Clément Guerin

► **To cite this version:**

Clément Guerin. Élaboration d'une matrice aluminosilicate de baryum pour la réalisation d'un composite de type oxyde/oxyde. Autre. Université de Bordeaux, 2022. Français. NNT : 2022BORD0087 . tel-03685989

**HAL Id: tel-03685989**

**<https://theses.hal.science/tel-03685989>**

Submitted on 2 Jun 2022

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

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

# THÈSE

Présentée à

**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

École Doctorale des Sciences Chimiques

Par

**Clément GUERIN**

Ingénieur diplômé de l'École Nationale Supérieure de Chimie, Biologie et Physique de  
Bordeaux (France)

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

**ÉLABORATION D'UNE MATRICE ALUMINOSILICATE DE  
BARYUM POUR LA RÉALISATION D'UN COMPOSITE DE  
TYPE OXYDE/OXYDE**

Soutenance prévue le 30/03/2022

Devant la commission d'examen formée de :

M. J-M. HEINTZ, Professeur, Bordeaux INP – ICMCB ..... **Examineur**

M. P. BELLEVILLE, Directeur de recherche, CEA Le Ripault ..... **Rapporteur**

M. S. MARINEL, Professeur, Université de Caen – CRISMAT ..... **Rapporteur**

M. Y. LE PETITCORPS, Professeur, Université de Bordeaux – LCTS ..... **Directeur de thèse**

M. A. MAITRE, Professeur, Université de Limoges – IRCER ..... **Co-Directeur de thèse**

M. A. ALLEMAND, Ingénieur de Recherche, CEA Le Ripault – LCTS ..... **Encadrant**

M. R. BOULESTEIX, Maître de Conférence, Université de Limoges – IRCER ..... **Co-Encadrant**



# Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés en cotutelle entre le Laboratoire des Composites Thermostructuraux à Pessac (LCTS – UMR 5801) et l’Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER – UMR 7315). Je tiens à l’aide de ces quelques mots, à remercier l’ensemble des personnes ayant contribué de près ou de loin à la réussite de ces travaux.

Tout d’abord, je remercie Gérard VIGNOLES, directeur du LCTS, pour m’avoir ouvert les portes du laboratoire pour mon stage de fin d’étude d’école d’ingénieur. C’est suite à ce stage que j’ai eu la chance de pouvoir poursuivre mon cursus avec cette thèse.

Je remercie chaleureusement les membres du jury qui ont évalués ces travaux : Jean-Marc HEINTZ, Philippe BELLEVILLE et Sylvain MARINEL. Merci à Philippe BELLEVILLE et Sylvain MARINEL pour avoir pris le temps de lire et d’évaluer mes travaux en tant que rapporteurs et Jean-Marc HEINTZ d’avoir présidé ce jury. Je tiens à les remercier pour leur implication, leur disponibilité et les discussions.

Je remercie mes encadrants de thèse, Yann LEPETITCORPS, Alexandre ALLEMAND, Rémy BOULESTEIX et Alexandre MAITRE pour leur confiance, leur soutien et leurs conseils avisés. Merci pour les différentes discussions très enrichissantes. Je souhaite remercier également Thierry Piquero, mon ingénieur de suivi CEA, pour ses conseils et son implication dans ce projet de recherche.

Ces travaux de thèse ont également été réalisés en collaboration avec des organismes extérieurs tels que le CEA Le Ripault, la société Galtenco Solutions ou encore l’Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB – UMR 5026). Au CEA Le Ripault, je remercie Charlotte BEORD pour l’ensemble des découpes LASER des tissus de fibres. Je la remercie pour sa disponibilité et sa réactivité. Je remercie toute l’équipe de la société Galtenco Solutions et plus particulièrement Samuel COUILLAUD, Clémence BESNARD et Jean-François LEON pour leur disponibilité, leurs conseils et pour m’avoir permis d’utiliser leur procédé lors de ces travaux. Et enfin, je remercie à l’ICMCB, U-Chan CHUNG SEU pour m’avoir formé et permis d’utiliser leur procédé SPS.

Je remercie à l’IRCER l’ensemble du personnel, permanent et non permanent, pour leur accueil, même si ce ne fut que sur de courtes durées. J’adresse plus spécifiquement un grand merci à Marion VANDENHENDE pour son temps et sa large contribution pour la réalisation d’un grand nombre d’essais HP.

Concernant le LCTS, je remercie tout d’abord les permanents ayant participé à mes travaux de thèse : Julien DANET, Sébastien COUTHURES, Thierry MALARD et Jérôme ROGER. Merci à Julien DANET pour ses conseils concernant la caractérisation des matériaux, Sébastien COUTHURES, le MacGyver du LCTS, pour son aide sur un grand nombre de problématiques, Thierry MALARD, pour son aide sur mes nombreux problèmes informatiques et

Jérôme ROGER pour les essais au banc de mouillage. Un grand merci pour votre aide, votre disponibilité et votre patience.

Je remercie également l'ensemble de la « team Cafet » pour la bonne ambiance générale du laboratoire : Christian, Thierry, Sébastien, Julien, David, Michael, Hervé, André (le petit dernier).

Je souhaite maintenant remercier l'ensemble du personnel non permanent que j'ai connu au LCTS : stagiaires, post-docs et doctorants. La vie au laboratoire aurait été bien moins agréable sans eux. Une mention spéciale pour mes camarades de promo Thibault, Pierre, Edouard, Capucine et mon co-bureau Hugo ! Je remercie également mon stagiaire Arnaud pour son aide et les moments passés au quotidien. Je lui souhaite bon courage pour la suite du projet de recherche.

Enfin, je voudrais remercier ma famille et les copains d'école pour leur soutien. Merci à Sarah.

# Sommaire général

<b>Introduction générale.....</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique.....</b>	<b>11</b>
I. Les composites oxyde/oxyde.....	13
I.1. Composants usuels des composites oxyde/oxyde .....	13
I.1.1. Les renforts fibreux.....	13
I.1.2. Les matrices.....	15
I.1.3. Les interphases .....	16
I.2. Propriétés microstructurales des composites oxyde/oxyde.....	17
I.3. Procédés d'élaboration des composites oxyde/oxyde.....	18
I.3.1. Dépôt d'interphase sur les fibres.....	18
I.3.2. Infiltration de la matrice.....	19
I.3.3. Consolidation de la matrice .....	21
I.4. Les composites oxyde/oxyde et leurs applications .....	22
II. L'aluminosilicate de baryum .....	22
II.1. Le composé .....	22
II.2. Le BAS et son polymorphisme.....	23
II.2.1. Les différentes formes du BAS.....	23
II.2.2. Mécanisme de transition de phases.....	25
II.3. Les propriétés du BAS .....	27
III. Procédés d'élaboration du BAS.....	29
III.1. Voie sol-gel .....	29
III.2. Précurseurs métalliques .....	29
III.3. Zéolithe.....	30
III.4. La caléfaction .....	30
III.5. Voie solide .....	30
III.5.1. Voie vitreuse .....	31
III.5.2. Frittage réactif .....	31
IV. Étude des mécanismes réactionnels pour la synthèse du BAS par voie solide.....	36

---

IV.1. Les précurseurs .....	36
IV.1.1. L'alumine .....	36
IV.1.2. La silice.....	37
IV.1.3. Le carbonate de baryum .....	38
IV.2. Réactivités au sein des mélanges binaires de précurseurs.....	39
IV.2.1. Silice – Alumine .....	39
IV.2.2. Oxyde de baryum – Alumine .....	41
IV.2.3. Oxyde de baryum – Silice .....	42
IV.3. Les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la synthèse du BAS par voie solide.....	44
V.    Le BAS et ses applications aux composites.....	48
VI.    Positionnement du sujet.....	50
<b>Chapitre II : Matériels, matériaux et méthodes.....</b>	<b>53</b>
I.    Élaboration des matériaux à cru.....	55
I.1. Matières premières .....	55
I.2. Procédé de préparation des mélanges de poudres.....	55
I.2.1. Protocole.....	56
I.2.2. Sonificateur .....	56
I.2.3. Broyeurs planétaires .....	56
I.3. Procédé d'élaboration à cru des composites .....	57
I.3.1. Préparation des suspensions et tissus de fibres .....	57
I.3.2. Imprégnation des tissus .....	58
II.    Techniques de frittage des matériaux.....	59
II.1. Spark Plasma Sintering (SPS) .....	59
II.2. Ultra Fast Pressureless Sintering (UFPS).....	61
II.3. Four conventionnel .....	62
II.4. Hot Pressing (HP) .....	63
III.    Techniques de caractérisation .....	65
III.1. Caractérisations microstructurales.....	65
III.1.1. Diffraction aux Rayons X (DRX) .....	65
III.1.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	66

III.1.3. Détermination de la taille des grains.....	68
III.1.4. Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD).....	69
III.2. Caractérisations physiques.....	70
III.2.1. Granulométrie.....	70
III.2.2. Pesée hydrostatique.....	71
III.2.3. Analyse Thermique Différentielle (ATD), Analyse Thermogravimétrique (ATG) et spectrométrie de masse.....	72
III.2.4. Dilatométrie.....	72
III.2.5. Four à induction.....	73
IV. Conclusion.....	74
<b>Chapitre III : Réactions impliquées dans la synthèse du BAS hexagonal .....</b>	<b>75</b>
I. Introduction.....	77
II. Compréhension des chemins réactionnels.....	77
II.1. Identification des températures caractéristiques de l'évolution du système.....	77
II.2. Identification et compréhension des chemins réactionnels.....	82
III. Étude de la réactivité des précurseurs.....	85
III.1. Choix des précurseurs et procédé d'élaboration à cru.....	85
III.2. Chauffages rapides (100 °C/min).....	87
III.2.1. Cycle thermique par SPS.....	87
III.2.2. Cycle thermique par UFPS.....	106
III.2.3. Conclusions sur la réactivité des précurseurs en chauffages rapides.....	114
III.3. Chauffages lents (10 °C/min).....	116
III.3.1. Cycle thermique en four conventionnel.....	116
III.3.2. Cycle thermique en HP.....	121
III.3.3. Conclusions sur la réactivité des précurseurs en chauffages lents.....	123
IV. Comparaison des quatre technologies de frittages pour l'obtention du BAS et conclusion.....	124
<b>Chapitre IV : Élaboration de BAS hexagonal monolithique et de composites BAS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>127</b>
I. Introduction.....	129



---

II.	Élaborations par voie classique .....	129
II.1.	Préparation de la poudre de BAS hexagonal .....	130
II.2.	Frittages classiques du BAS monolithique .....	131
II.3.	Frittages classiques du composite BAS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	137
II.4.	Conclusions et perspectives sur les frittages par voie classique.....	143
III.	Élaborations par voie réactive.....	145
III.1.	Frittages réactifs du BAS hexagonal monolithique.....	145
III.1.1.	Elaboration de grandes pièces en BAS hexagonal .....	146
III.2.	Frittages réactifs du composite.....	156
III.2.1.	Frittage réactif en four conventionnel du composite.....	156
III.2.2.	Frittage réactif par SPS du composite .....	158
III.3.	Conclusions et perspectives sur les frittages par voie réactive.....	161
	<b>Conclusions générales et perspectives .....</b>	<b>165</b>
	<b>Références.....</b>	<b>169</b>
	<b>Annexe I.....</b>	<b>187</b>
	<b>Annexe II.....</b>	<b>190</b>
	<b>Annexe III .....</b>	<b>191</b>
	<b>Annexe IV .....</b>	<b>192</b>
	<b>Annexe V.....</b>	<b>193</b>

## Introduction générale

Dans les domaines de l'aéronautique et du spatial, des matériaux toujours plus performants sont recherchés en permanence. La légèreté, la stabilité chimique à haute température ainsi que la résistance mécanique sous atmosphère oxydante sont les principaux critères nécessaires pour ces domaines d'applications.

Au cours de ces dernières années, des superalliages métalliques ont principalement été développés. Cependant, ceux-ci comportent des masses volumiques élevées et une température d'utilisation maximale limitée à 1300 °C. Aujourd'hui, ces matériaux tendent à être remplacés par des Composites à Matrice Céramique (CMC) étudiés au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux, LCTS (UMR 5801) et à l'Institut de Recherche sur les Céramiques, IRCER (UMR 7315). Ces matériaux allient une faible densité et une stabilité en température. L'ajout d'un renfort au sein des céramiques permet de réduire leur fragilité et de les rendre tolérantes à l'endommagement.

Les CMC les plus répandus sont constitués de carbone (C), de carbure de silicium (SiC) et de nitrure de bore (BN). L'inconvénient principal de ces matériaux est leur température maximale d'utilisation sous atmosphère oxydante. En effet, ils s'oxydent à partir de températures inférieures à 1000 °C. Pour pallier cela, l'utilisation des CMC oxyde/oxyde est envisagée. Les céramiques de type oxyde sont plus résistantes à haute température sous atmosphère oxydante. Les oxydes les plus utilisés sont la silice (SiO<sub>2</sub>), l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et la mullite (3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2 SiO<sub>2</sub>). Certains composés ternaires tels que l'aluminosilicate de baryum (BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ou BAS) sont également très intéressants car ils présentent des propriétés physiques qui permettent d'envisager leur utilisation pour des applications à haute température.

En plus de leur stabilité chimique à haute température, certaines céramiques oxydes présentent des propriétés électromagnétiques très intéressantes. La silice est par exemple le matériau référence pour des applications électromagnétiques mais son usage est limité par sa température de fusion et son fluage précoce. Le BAS possède non seulement une température de fusion élevée (1750 °C) mais également une faible permittivité relative, ce qui en fait un bon candidat pour remplacer la silice. Il est donc intéressant pour la fabrication de matériaux utilisés pour des conditions d'emploi et de tenue thermique à haute température (proche de sa température de fusion).

Le BAS existe sous plusieurs formes cristallines. Deux formes principales ressortent, la phase monoclinique stable de la température ambiante à 1590 °C et la phase hexagonale, stable de 1590 °C à 1750 °C et métastable à plus basse température. Cependant, cette dernière se forme toujours en premier quel que soit la méthode de synthèse employée. Pour des applications à des températures proches de la température de fusion, le BAS doit donc être utilisé sous sa forme hexagonale.

A l'instar de l'ensemble des céramiques, le BAS résiste mal aux chocs thermiques et à la fissuration : il est fragile. Il est donc nécessaire de l'élaborer sous la forme d'un composite. Ce dernier est composé d'une matrice en BAS et d'une structure fibreuse de renfort. La bibliographie montre quelques travaux consacrés à l'élaboration de BAS renforcé par des fibres de carbone ou des fibres de carbure de silicium. Cependant, ces types de fibres ne sont pas compatibles avec une application électromagnétique du fait de leur forte permittivité relative. Aujourd'hui, la société 3M commercialise des fibres oxydes (Nextel<sup>TM</sup>) qui constituent le renfort idéal. Un brevet portant sur l'élaboration de BAS renforcé par des fibres alumine sous forme de fibres courtes a été produit par le Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives (CEA) [1].

Un nouveau défi majeur est donc de maîtriser l'élaboration de la matrice BAS hexagonal stable et de trouver une voie d'élaboration adaptée pour le composite en BAS hexagonal renforcé par des tissus de fibres oxydes (fibres longues). Afin de relever ce défi, ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

- Le **Chapitre I** présente une synthèse bibliographique permettant de positionner le sujet ainsi que les différents objectifs de ce travail. Des informations sur les composites oxyde/oxyde sont décrites. Ceci suivi d'une présentation détaillée du BAS, de ses procédés d'élaboration, des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de sa synthèse et de ses applications aux composites. Finalement, le positionnement du sujet sera présenté.
- Le **Chapitre II** décrit les différents moyens expérimentaux utilisés au cours de ces travaux de thèse. Ceci incluant l'élaboration à cru des matériaux ainsi que les différentes techniques de frittage et de caractérisation utilisées.
- Le **Chapitre III** expose l'étude portant sur les réactions impliquées dans la synthèse du BAS hexagonal. Une première partie met en exergue la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'élaboration du BAS en voie solide. Une seconde partie présente une étude sur les réactivités des précurseurs lors de la synthèse du BAS à partir de quatre procédés en voie solide. Une optimisation et une comparaison de ces procédés pour la synthèse du BAS hexagonal seront alors proposées.
- Le **Chapitre IV** présente les résultats obtenus lors de l'élaboration du BAS monolithique et de composites BAS/alumine. Deux voies sont utilisées : le frittage conventionnel et le frittage réactif.

Une conclusion générale permettra enfin de mettre en avant les principaux résultats de ces travaux de thèse ainsi que les perspectives envisagées pour la suite du projet.

---

# Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

## Sommaire

I.	Les composites oxyde/oxyde.....	13
I.1.	Composants usuels des composites oxyde/oxyde .....	13
I.1.1.	Les renforts fibreux.....	13
I.1.2.	Les matrices.....	15
I.1.3.	Les interphases .....	16
I.2.	Propriétés microstructurales des composites oxyde/oxyde.....	17
I.3.	Procédés d'élaboration des composites oxyde/oxyde.....	18
I.3.1.	Dépôt d'interphase sur les fibres.....	18
I.3.2.	Infiltration de la matrice.....	19
I.3.3.	Consolidation de la matrice .....	21
I.4.	Les composites oxyde/oxyde et leurs applications .....	22
II.	L'aluminosilicate de baryum .....	22
II.1.	Le composé .....	22
II.2.	Le BAS et son polymorphisme.....	23
II.2.1.	Les différentes formes du BAS.....	23
II.2.2.	Mécanisme de transition de phases.....	25
II.3.	Les propriétés du BAS.....	27
III.	Procédés d'élaboration du BAS.....	29
III.1.	Voie sol-gel .....	29
III.2.	Précurseurs métalliques .....	29
III.3.	Zéolithe.....	30
III.4.	La caléfaction .....	30
III.5.	Voie solide .....	30
III.5.1.	Voie vitreuse .....	31

---

III.5.2. Frittage réactif .....	31
III.5.2.1. Frittage réactif en four conventionnel.....	31
III.5.2.2. Frittage réactionnel par Spark Plasma Sintering (SPS) .....	33
III.5.2.3. Frittage réactionnel par Ultra Fast Pressureless Sintering (UFPS).....	35
IV. Étude des mécanismes réactionnels pour la synthèse du BAS par voie solide.....	36
IV.1. Les précurseurs .....	36
IV.1.1. L'alumine .....	36
IV.1.2. La silice.....	37
IV.1.3. Le carbonate de baryum .....	38
IV.2. Réactivités au sein des mélanges binaires de précurseurs.....	39
IV.2.1. Silice – Alumine .....	39
IV.2.2. Oxyde de baryum – Alumine .....	41
IV.2.3. Oxyde de baryum – Silice .....	42
IV.3. Les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la synthèse du BAS par voie solide.....	44
V. Le BAS et ses applications aux composites.....	48
VI. Positionnement du sujet.....	50

---

# I. Les composites oxyde/oxyde

Les composites oxyde/oxyde sont composés d'une matrice oxyde et d'un renfort fibreux oxyde. Ces matériaux sont plus stables sous atmosphère oxydante et moins coûteux que les CMC non-oxydes [2]. Ils allient faible densité et stabilité sous air jusqu'à 1200 °C. Au-delà de cette température, une dégradation des propriétés mécaniques des renforts fibreux est observée [3]–[5]. Cependant, les composites oxyde/oxyde ont des propriétés mécaniques moins intéressantes que les CMC non-oxydes. En effet, ils possèdent une plus faible résistance à la contrainte et au fluage [2]. Ces matériaux sont donc adaptés pour être utilisés comme pièces de structures peu sollicitées mécaniquement.

De plus, les matériaux oxydes possèdent également des propriétés optiques, magnétiques, électroniques ou encore diélectriques intéressantes. Par exemple, l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  présente un intérêt technologique majeur dans une large gamme d'applications en composants optiques et microélectroniques : que ce soit sous forme de couche mince jouant le rôle de barrière thermique et protection contre l'oxydation [6], mais également comme isolant électrique ou revêtement anti-réfléchissant pour des verres [7]–[9]. La mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ ) peut être utilisée comme matériau de fenêtre dans le domaine des moyens infrarouges [10]. Enfin, un mélange d'oxyde comme le système ternaire aluminosilicate de baryum ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) combinant un ensemble de propriétés diélectriques, électroniques, magnétiques et de résistance à haute température est intéressant pour de nombreuses applications telles que la construction de radômes [11]–[13], de systèmes de propulsion [14] ou en tant que composant microélectronique [15] et couche de protection [16], [17]. Ceci rend donc les composites oxyde/oxyde particulièrement attrayants pour de nombreuses applications.

## I.1. Composants usuels des composites oxyde/oxyde

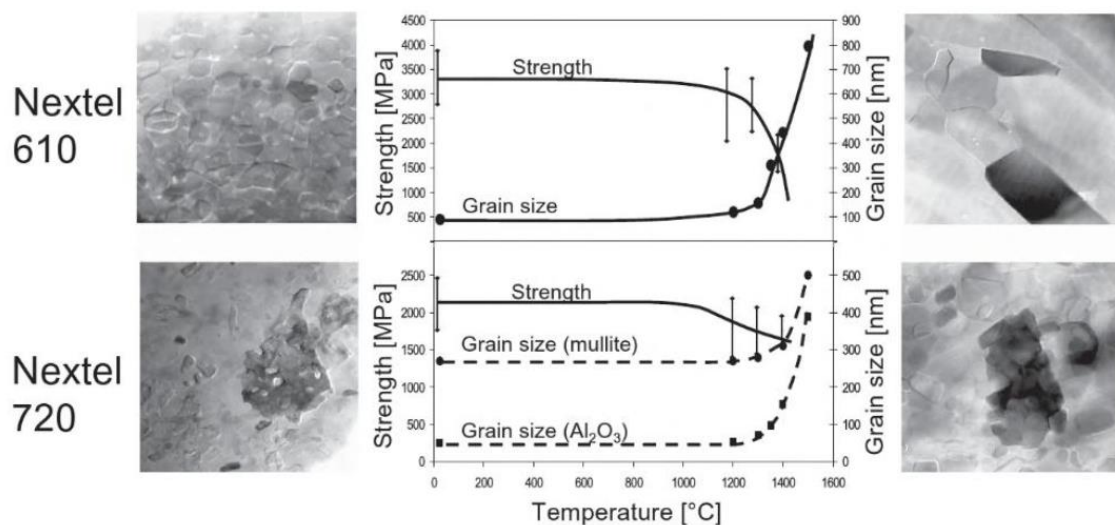
### I.1.1. Les renforts fibreux

Les renforts fibreux oxydes se présentent sous deux formes : discontinue (fibres courtes) ou continue (fibres longues tissées). Les compositions les plus courantes pour ces renforts fibreux oxydes sont l'alumine, la silice ou encore la zircone. Pour les composites oxyde/oxyde, les renforts les plus utilisés sont les fibres Nextel<sup>TM</sup> commercialisées par la société 3M [18]–[20]. Il existe différents types de fibres Nextel<sup>TM</sup> en fonction de leur composition chimique. L'ensemble de ces fibres ainsi que leurs principales propriétés sont répertoriées dans le **tableau I.1**. Ces renforts fibreux sont généralement élaborés par voie sol-gel – pyrolyse [21] [22] [23].

Les fibres Nextel<sup>TM</sup> 312 et 440 sont les premières apparues dans les années 70. Elle sont composées d'alumino-boro-silicate avec un taux plus ou moins élevé en bore jouant le rôle d'inhibiteur de croissance granulaire [24]. En effet, le principal inconvénient des fibres contenant

de l'alumine est la croissance granulaire à haute température. Ceci entraînant la dégradation des propriétés mécaniques des fibres [25] [3]. Leur microstructure est composée de phase cristalline et de phase amorphe. La phase amorphe est due à la présence d'oxyde de bore qui possède une température de fusion beaucoup plus faible que la phase cristalline. La présence de cette phase amorphe au sein des fibres induit un comportement visqueux à haute température et donc une faible résistance en fluage [20] [26]. Ces fibres sont donc utilisables uniquement à des températures inférieures à 1000 °C [27].

Plus tard, les fibres Nextel™ 610 ont vu le jour (dans les années 90). Elles sont composées d'environ 99%<sub>mass</sub> d'alumine, 0,7%<sub>mass</sub> de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jouant le rôle d'agent nucléant et de 0,3%<sub>mass</sub> de SiO<sub>2</sub> agissant comme inhibiteur de la croissance de grains. Ces fibres ont la plus haute résistance à la rupture ainsi que le plus haut module d'Young des fibres Nextel™ comme le montre le **tableau I.1**. La structure de ces fibres est composée de très fines particules (environ 80 nm) impliquant une sensibilité particulière au fluage et à la croissance granulaire. Cette croissance granulaire est significative pour les fibres Nextel™ 610 à partir de 1300 °C entraînant une dégradation de la résistance mécanique des fibres mais une amélioration de la résistance en fluage [5] [28] [29] [30] [31]. Ceci limitant donc la température d'utilisation de ces fibres. Dans l'objectif d'augmenter cette température d'utilisation, l'ajout de silice dans le système est envisageable. En effet, les particules de silice vont se placer en surface des grains d'alumine sous forme d'un film, ceci limitant la mobilité des joints de grains et donc la croissance granulaire [31]. Cet ajout entraîne tout de même une diminution de la résistance à la rupture et du module d'Young. Les fibres Nextel™ 720 composées d'alumine et mullite offre un bon compromis entre bonne résistance à la rupture (plus faible que celle des fibres Nextel™ 610), bonne résistance au fluage et température d'utilisation jusqu'à 1200-1250 °C [24] (**figure I.1**). De plus, elles ont une meilleure résistance mécanique à très haute température que les fibres Nextel™ 610.



**Figure I.1** : Résistances mécaniques, microstructures et tailles de grains des fibres Nextel™ 610 et 720 en fonction de la température [31]

	Nextel™ 312	Nextel™ 440	Nextel™ 610	Nextel™ 720
<b>Composition chimique (%massique)</b>	62,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 24,5 SiO <sub>2</sub> 13 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 28 SiO <sub>2</sub> 2 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,7 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,3 SiO <sub>2</sub>	85 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15 SiO <sub>2</sub>
<b>Microstructure</b>	$\gamma$ -alumine + silice amorphe	$\gamma$ -alumine + mullite + silice amorphe	$\alpha$ -alumine	$\alpha$ -alumine + mullite
<b>Diamètre fil (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	8–12	10–12	10–12	10–12
<b>Densité</b>	2,7	3,05	3,9	3,4
<b>Coefficient de dilatation thermique (ppm/°C)</b>	3	5	7,9	6
<b>Résistance à la rupture (GPa)</b>	1,7	2,1	3,3	2,1
<b>Module d'Young (GPa)</b>	150	186	373	260

*Tableau I.1 : Propriétés des fibres oxydes Nextel™ [24] [20] [21] [26] [32] [33] [34] [35] [36] [37]*

### I.1.2. Les matrices

Pour les composites oxyde/oxyde, la matrice est très souvent constituée d'alumine ou de silice, d'un composé binaire comme des aluminosilicates ou encore d'un système ternaire comme l'aluminosilicate de baryum [38] [39] [2] [27] [18]. Ces matériaux sont intéressants, principalement pour leur stabilité chimique dans un environnement oxydant à haute température, leur faible densité ainsi que leur inertie chimique vis-à-vis des renforts fibreux oxydes présentés précédemment.

Les matrices alumine ont fait l'objet de nombreuses recherches comme le programme NOXICC (Novel OXIde Ceramic Composites) dans les années 90 par exemple [38] [40] [41]. L'alumine est également utilisée comme matrice pour les composites WHIPOX™ développés en Allemagne. Il s'agit de composites alumine/alumine [2] [25].



Les matrices en aluminosilicate sont quant à elles principalement utilisées pour des composites oxyde/oxyde à matrice poreuse. Ce type de structure pour les composites oxyde/oxyde sera présenté en détails dans la partie suivante I.2. Pour ces matrices, le constituant principal est l'alumine. La silice permet de relier les particules d'alumine entre elles en étant sous forme de couche mince déposée en surface des particules d'alumine ou sous forme d'enduit poreux entre les particules d'alumine [2]. La mullite fait partie des aluminosilicates. En comparaison à l'alumine, la mullite possède un plus faible coefficient de dilatation thermique et une meilleure résistance au fluage. Elle possède une faible cinétique de frittage jusqu'à 1300 °C qui lui confère une stabilité microstructurale et mécanique pour des applications à très haute température (1500 °C) [10] [42]. L'ajout d'alumine va permettre de diminuer le temps de frittage de la matrice. En effet, les particules d'alumine vont agir comme des ponts entre les particules de mullites [2] [43]. Ces matrices de mullite – alumine ont été développées dans l'objectif d'améliorer la stabilité thermique à long terme des composites à matrice poreuse.

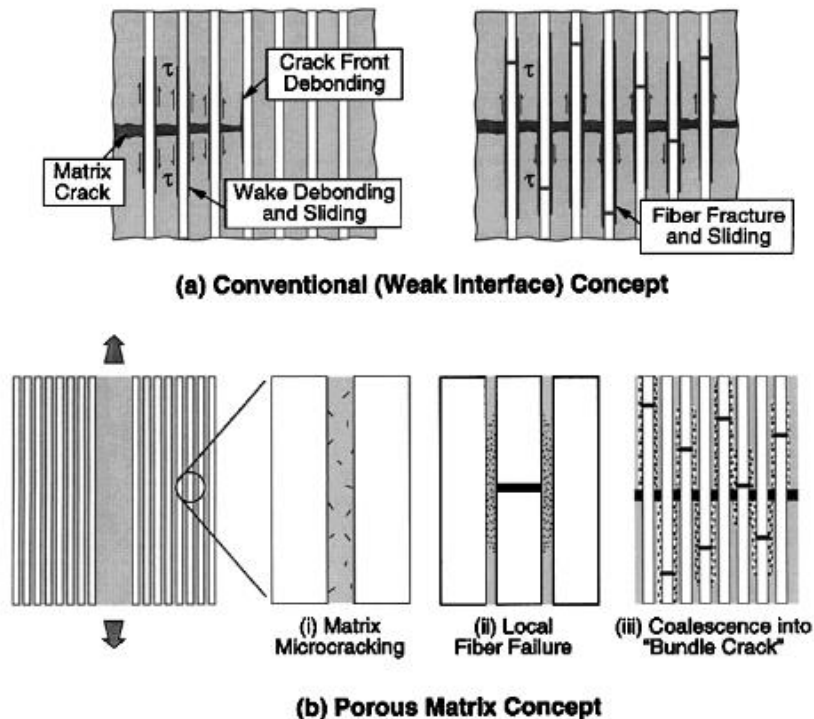
Enfin, les matrices constituées d'un système ternaire comme l'aluminosilicate de baryum (BAS), ne sont pas utilisées uniquement pour des composites oxyde/oxyde [39]. Ce matériau présente une température de fusion élevée (1750 °C) ainsi que des propriétés diélectriques très intéressantes pour des applications à très haute température [44]. Ceci sera développé en partie II de ce chapitre.

### **I.1.3. Les interphases**

En plus de protéger les fibres, contrôler la liaison interfaciale ou encore améliorer la compatibilité fibre matrice, une interphase peut être utilisée pour éviter la rupture fragile d'un composite et améliorer sa résistance à l'endommagement [43] [4]. Elle va permettre la déviation des fissures matricielles et le déchaussement des fibres de la matrice. Cette interphase se présente sous la forme d'un dépôt en surface des fibres d'un composite. Pour les composites oxyde/oxyde, se sont généralement de la monazite ( $\text{LaPO}_4$ ), de la scheelite ( $\text{CaWO}_4$ ), de l'hibonite ( $\text{CaAl}_2\text{O}_9$ ) ou encore une interphase poreuse de zircon qui sont utilisées [27]. La monazite est la plus largement étudiée dans la bibliographie, du fait de sa très haute température de fusion (>2000 °C) et de sa stabilité chimique vis-à-vis des autres oxydes à haute température comme l'alumine [45]. L'utilisation de la monazite dans les composites alumine/alumine permet par exemple d'augmenter la durée de vie du matériau [46]. Il existe également d'autres types d'interphases pour les composites oxyde/oxyde comme les interphases fugitives ou poreuses (à partir de carbone et zircon) [38].

## I.2. Propriétés microstructurales des composites oxyde/oxyde

Afin d'améliorer la tolérance à l'endommagement d'un composite oxyde/oxyde, deux configurations microstructurales du matériau existent. La configuration « Weak Interphase Composite » (WIC) et la configuration « Weak Matrix Composite » (WMC) appelée plus généralement dans la bibliographie « Porous Matrix Composite ». Ces deux types de structure permettent de favoriser la dissipation de l'énergie de fissuration du matériau et de protéger les fibres en déviant les fissures matricielles [27] [4] [18] [47] (**figure I.2** [18]).



**Figure I.2 :** Représentation schématique du procédé d'endommagement d'un composite oxyde/oxyde ayant pour configuration structurale une interphase faible WIC (a) ou une matrice poreuse WMC (b) [18]

Dans la configuration WIC, entre les fibres et la matrice du composite est interposée une interphase dite « faible » [18]. Cette interphase permet la déviation des fissures matricielles ainsi que le déchaussement des fibres, ce qui va absorber l'énergie de fracture [47]. Le dépôt de ces interphases peut se faire par trempage des fibres dans un précurseur suivi d'un traitement thermique ou encore par réaction chimique in situ [18]. Le principal inconvénient de cette configuration structurale est son coût supérieur par rapport à la configuration WMC. En effet, elle nécessite une étape supplémentaire d'élaboration qui est le dépôt de cette interphase. De plus, il faut que cette interphase soit parfaitement homogène afin de bien remplir sa fonction. Il

est également parfois difficile de trouver la bonne interphase en fonction du cahier des charges du matériau composite souhaité. Une interphase stable thermo-chimiquement avec les fibres et la matrice, résistante à l'oxydation à haute température et de faible ténacité est nécessaire [18]. Il faut également trouver les propriétés optimales de cette interphase en matière d'épaisseur [27].

La configuration WMC quant à elle, ne nécessite pas d'interphase [27] [43] [18] [47]. Elle est donc moins complexe que la configuration WIC. Pour celle-ci, la dissipation de l'énergie de fissuration se fait dans la matrice poreuse [43]. La fissuration matricielle passe essentiellement par les pores de la matrice. En arrivant en surface des fibres, la contrainte imposée sur les fibres est donc moins forte et les fissures sont déviées [27]. Pour cette configuration, le contrôle de la porosité est donc un paramètre clé. Il est donc important d'établir un compromis entre capacité de déviation des fissures matricielles (liée à la porosité) et conservation des propriétés mécaniques de la matrice (liée au taux de matrice). D'après la bibliographie, afin que cette configuration soit efficace, il faut une porosité matricielle comprise entre 30 % et 40 % en volume [27] [48]. De plus, la porosité doit être fine (inférieure à 100 nm) et répartie de façon homogène [18]. Le principal inconvénient de cette configuration est la perméabilité du matériau vis-à-vis de l'environnement extérieur.

Il est également possible de combiner ces deux configurations afin d'obtenir un matériau composite plus résistant à l'endommagement [49] [50].

### **I.3. Procédés d'élaboration des composites oxyde/oxyde**

Les procédés d'élaboration des composites oxyde/oxyde sont complexes à cause des renforts fibreux. En effet, leur présence contraint la densification de la matrice [51] [52], mais limite également les paramètres de température et de pression utilisables durant l'élaboration [27]. Un mauvais contrôle des paramètres du procédé pourrait engendrer des dommages considérables au niveau des fibres.

Le procédé d'élaboration des composites oxyde/oxyde est généralement composé de différentes étapes : (1) le dépôt d'une interphase sur les fibres (pour les composites de configuration WIC uniquement), (2) l'arrangement des fibres pour donner l'architecture voulue au matériau final, (3) l'infiltration des fibres par les précurseurs de la matrice, et enfin, (4) la consolidation de la matrice incluant son frittage [27]. Les étapes (1), (3) et (4) sont développées dans les prochaines parties.

#### **I.3.1. Dépôt d'interphase sur les fibres**

Pour les composites nécessitant une interphase (configuration WIC), il existe différents procédés de dépôt de ces interphases sur les fibres comme l'utilisation de précurseurs liquides [53]

[54] [55], le procédé CVD « Chemical Vapor Deposition » [56] [57] [58] [59], ou encore le procédé de dépôt par électrophorèse (EPD « Electrophoretic Deposition ») [60] [61].

Le procédé CVD est communément utilisé pour des dépôts de carbone C et de nitrure de bore BN [62] [63] [64]. Il est tout de même possible de déposer des oxydes par CVD [58] [65]. Cependant, le dépôt d'oxydes complexes est souvent difficile. Un inconvénient de ce procédé est son coût, dû aux prix des précurseurs et aux longs temps de dépôt. Ces problèmes de coût sont d'autant plus importants pour le dépôt sur les fils tractés. A l'inverse, cette méthode d'élaboration est facilement transposable aux dépôts sur des préformes fibreuses et peut être utilisée avec des réacteurs de grande taille.

Les procédés en phase liquide sont donc souvent utilisés pour le dépôt d'oxydes sur des fibres. Ces procédés sont moins coûteux que ceux réalisés en phase gazeuse et plus adaptés pour le dépôt d'interphase sur des préformes tissées de grande taille [66]. Il existe différentes méthodes en phase liquide pour le dépôt d'interphase sur des fibres comme par exemple : l'immersion de fibre dans une suspension de poudres précurseurs ou un précurseur liquide suivi d'un traitement thermique [54] [67] [68]. Il s'agit du processus le plus utilisé pour le dépôt d'interphase oxyde sur des fibres [18]. Une autre technique mettant en jeu l'attraction électrostatique mutuelle des particules en suspension et des fibres peut être utilisée pour ces dépôts [69] [70] [71]. Il existe également parmi les procédés en phase liquide, le dépôt par électrophorèse (EPD) [60], [61], [67].

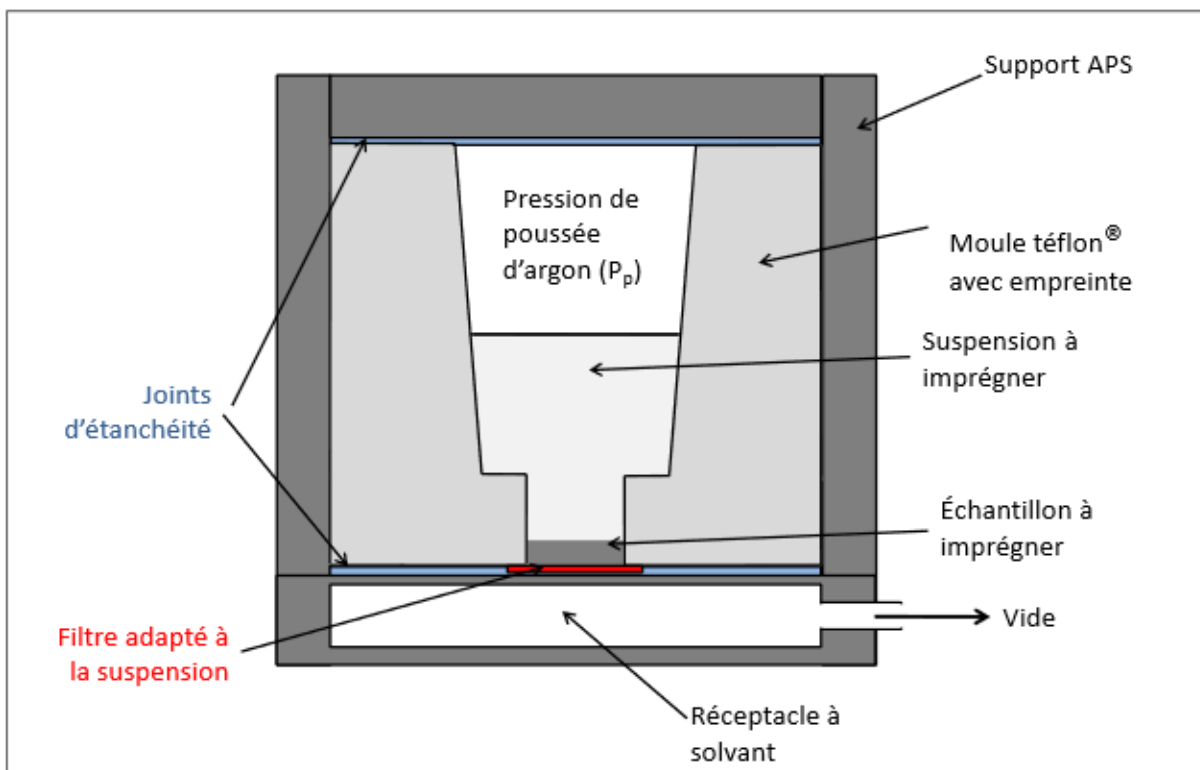
### **I.3.2. Infiltration de la matrice**

L'objectif de cette étape est d'infiltrer la préforme fibreuse du composite avec les précurseurs de la matrice comme des poudres par exemple. Les procédés présentés dans cette partie sont généralement utilisés directement sur des préformes fibreuses tissées ou des architectures fibreuses plus complexes (2,5D ou 3D).

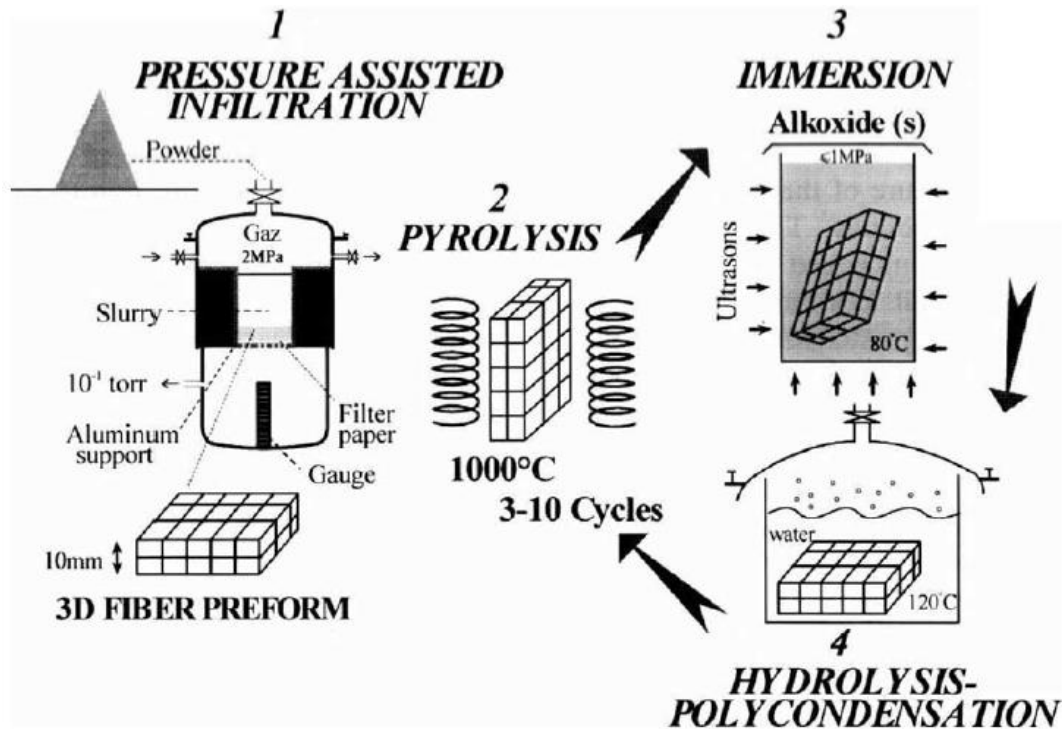
La technique la plus commune pour la fabrication de composites oxyde/oxyde est l'utilisation de pré-imprégnés. Ce procédé est semblable à celui utilisé pour l'élaboration de composites à matrice organique. Les fibres sont immergées dans une suspension précéramique (précurseur de la matrice) pour former un matériau cru nommé pré-imprégné. Ces pré-imprégnés peuvent ensuite être empilés. Enfin, le matériau composite est séché en étant placé sous vide à faible température ( $< 150$  °C) puis fritté à haute température (1000 – 1200 °C) [27] [18] [48]. Cette température de frittage dépend de la composition chimique des fibres et est limitée par leur tenue en température. Ce procédé est par exemple utilisé par COI Ceramics® pour produire des composites aluminosilicate/Nextel™ 720 [72]. Le principal avantage de cette technique est la possibilité de former des composites de géométries complexes.

Un autre procédé est l'infiltration de particules sous pression également appelé Aspiration de Poudre Submicronique (APS) (**figure I.3**). Pour cette technique, des couches de fibres tissées sont empilées selon l'orientation désirée dans un moule au-dessus d'un filtre. Ensuite, une suspension de poudres précurseurs de la matrice est versée dans le moule. Une pression est alors appliquée sur le système afin de faire passer la suspension à travers la préforme fibreuse et le filtre. Les particules de la suspension sont alors retenues dans la préforme fibreuse par le filtre pour former le matériau composite cru. Le matériau est ensuite séché puis fritté [27] [48] [73]. Il est nécessaire pour cette technique d'utiliser une suspension stable. En effet, une sédimentation de la suspension au cours du procédé d'infiltration pourrait mener à une matrice hétérogène. Afin d'obtenir une matrice dense à l'aide de ce procédé, il est possible d'ajouter à la suite de ce protocole un procédé sol-gel par exemple. Pour cela, un précurseur liquide est imprégné dans le matériau puis transformé en gel par hydrolyse et polycondensation. Un séchage suivi d'un traitement thermique permet d'obtenir le matériau composite dense final [38] [27] (**figure I.4**).

Une technique similaire peut également être utilisée : l'infiltration par vibration sous vide. Pour ce processus, aucune pression n'est appliquée. L'infiltration est réalisée sous vide et est favorisée par une vibration du système [74]. Le procédé de dépôt par électrophorèse peut aussi être utilisé pour l'infiltration de la matrice mais il est limité par la taille et l'épaisseur maximale des matériaux formés [27].



**Figure I.3** : Schéma du dispositif d'Aspiration de Poudre Submicronique (APS) [44]



**Figure I.4 :** Illustration d'un procédé d'élaboration d'un composite oxyde/oxyde en deux temps : infiltration sous pression suivi d'un procédé sol-gel [38]

### I.3.3. Consolidation de la matrice

Cette étape permet de développer des ponts qui lient les particules infiltrées dans les préformes fibreuses entre elles.

Le frittage conventionnel sans application de pression permet principalement de consolider la matrice d'un composite. Il est adapté pour l'élaboration de matrices oxydes poreuses [27]. Les frittages sous pression comme le Hot Pressing (HP), Hot Isostatique Pressing (HIP) ou encore Spark Plasma Sintering (SPS) permettent quant à eux, d'obtenir des matrices oxydes denses du fait de la pression appliquée [27]. Lors des procédés de frittage par HP et SPS, la pression est appliquée de manière uni-axiale sur le matériau alors que pour le HIP, la pression est appliquée dans toutes les directions par un fluide [75] [76]. Les procédés de frittage HP et SPS seront décrits dans le deuxième chapitre.

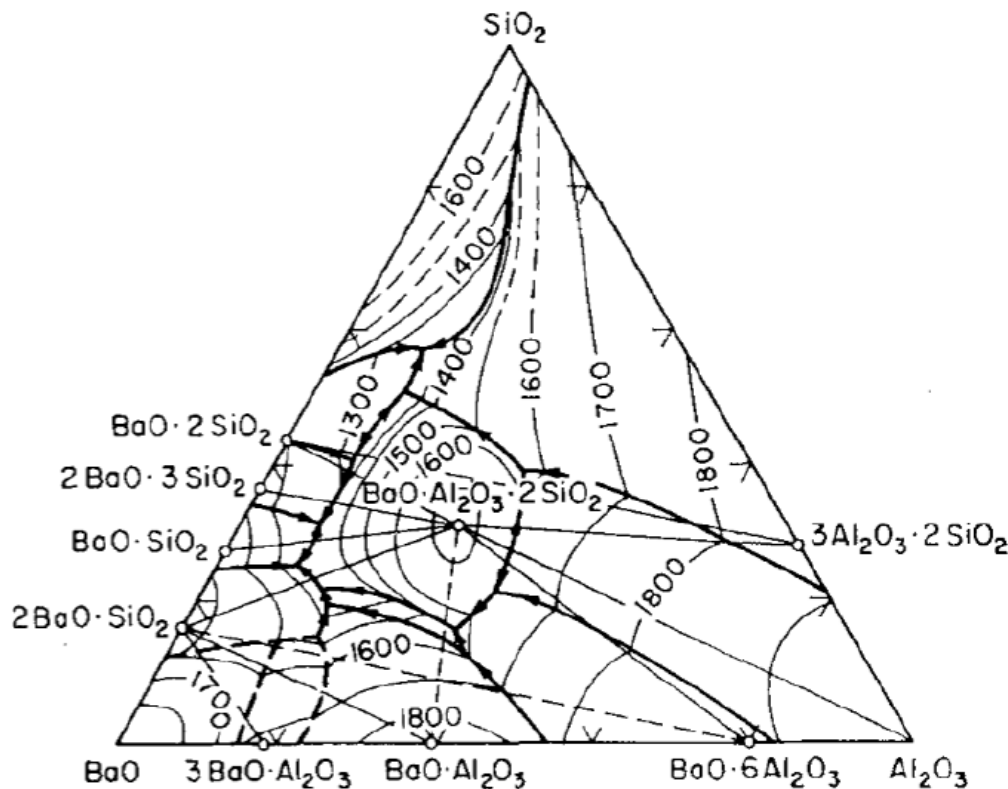
## I.4. Les composites oxyde/oxyde et leurs applications

Les composites oxyde/oxyde sont utilisés pour de nombreuses applications comme par exemple pour des conduits de distributions de gaz chauds, des isolants thermiques, des hayons pour équipement de frittage ou encore comme support pour des procédés de traitements thermiques [77]. Dans les domaines de l'aéronautique et du spatial, les composites oxyde/oxyde peuvent être utilisés comme chambre de combustion pour les turbines à gaz (composites alumine/mullite, alumine/alumine WHIPOX<sup>TM</sup>) [38] [78] [79] [80], tuyères (aluminosilicate/alumine) [81] [82], protections thermiques (silice/silice) [83] ou encore comme radômes et antennes (silice/silice pour leurs propriétés diélectriques) [84].

## II. L'aluminosilicate de baryum

### II.1. Le composé

L'aluminosilicate de baryum ou BAS de formule  $BaAl_2Si_2O_8$  est un composé défini issu du système ternaire  $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ . Il s'agit d'une céramique oxyde à fusion congruente à  $1750\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$  [11]. Le diagramme ternaire en **figure I.5** montre la projection du liquidus dans le système  $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ .



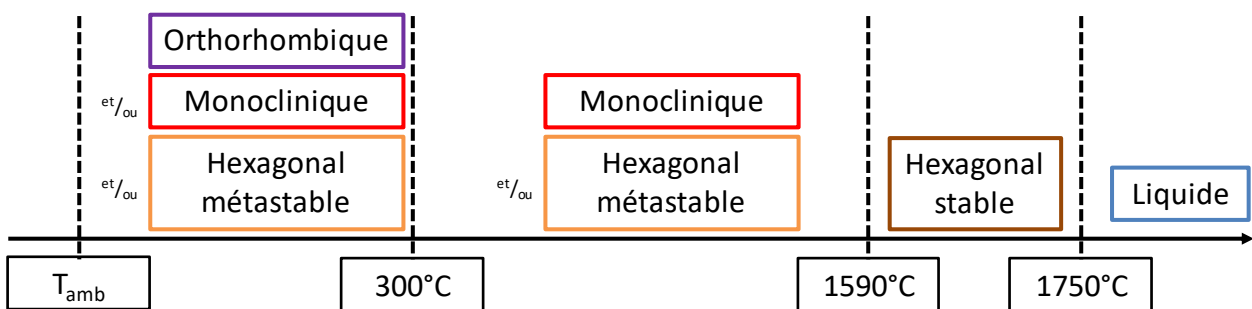
**Figure I.5 :** Projection du liquidus dans le ternaire  $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$  (%massique) [85], [86]

Ce composé est intéressant pour de nombreuses applications telles que les radômes ou les antennes car il possède d'excellentes propriétés diélectriques.

## II.2. Le BAS et son polymorphisme

### II.2.1. Les différentes formes du BAS

Le BAS est un polymorphe de quatre formes cristallines : paracelsian, monoclinique (ou celsian), hexacelsian (ou hexagonale –  $\alpha$  ou hexagonale) et orthorhombique (ou hexagonale –  $\beta$ ) [87] [86] [88] [89]. Ces différentes formes se distinguent particulièrement de par leur domaine de stabilité en température (**figure I.6**).

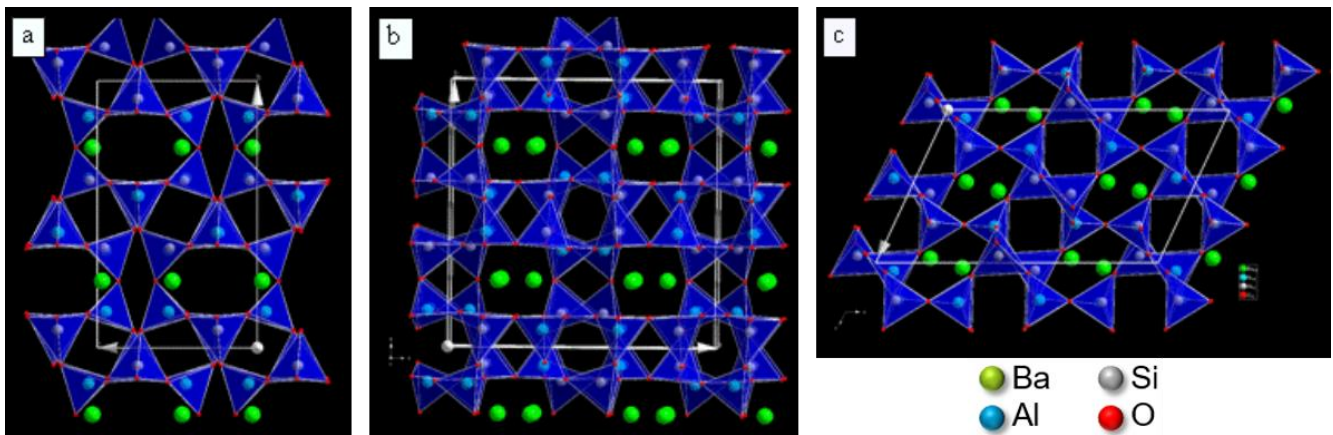


**Figure I.6 :** Domaine de stabilité des différentes formes du BAS en fonction de la température [44], [90]

Les phases paracelsian et monoclinique sont les variétés allotropiques du BAS qui peuvent exister naturellement. Cependant, le paracelsian est métastable sous pression atmosphérique [87] [89] [91]. Le paracelsian peut être synthétisé par voie hydrothermale mais a tendance à se transformer en l'absence de vapeur d'eau en forme hexacelsian ou monoclinique entre  $500$  et  $1000^{\circ}\text{C}$  [87]. La phase monoclinique quant à elle, est la forme la plus étudiée dans la bibliographie car elle possède le domaine de stabilité en température le plus vaste des quatre variétés [87] [92] [93] [94]. En effet, elle est stable de température ambiante à  $1590^{\circ}\text{C}$  [95] [96]. Le BAS monoclinique possède un faible coefficient de dilatation thermique ( $2,29 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) et une faible permittivité relative ( $\sim 7$ ). Ses propriétés le rendent intéressant pour des applications dans l'électronique et l'électromagnétique [96] [97]. La **figure I.7** montre les projections selon les 3 axes cristallographiques de la structure de la phase monoclinique [44].

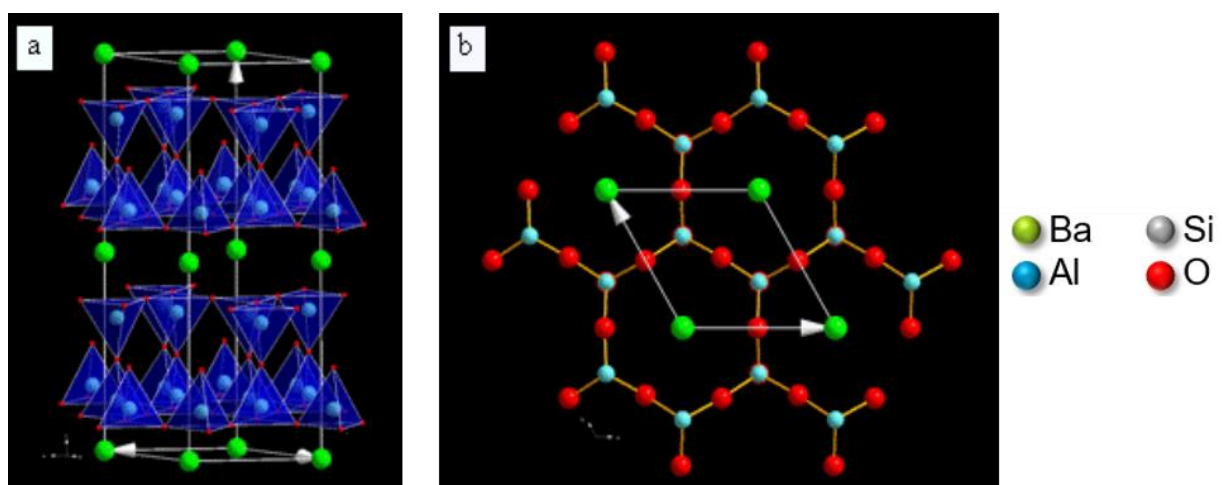
Cette structure a été déterminée par Newnham et Megaw en 1960 [98]. Elle est composée de tétraèdres  $\text{AlO}_4$  et  $\text{SiO}_4$  liés par leurs sommets formant un réseau tridimensionnel. Les atomes d'aluminium et de silicium sont ordonnés. Les atomes de baryum quant à eux sont logés dans les cavités formées par les atomes d'oxygène.





**Figure I.7 :** Projections selon a)  $[100]$ , b)  $[001]$  et c)  $[010]$  de  $BaAl_2Si_2O_8$  monoclinique  
(Vert : Ba, Bleu : Si, Blanc : Al et Rouge : O) [44]

Les phases hexacelsian (hexagonal –  $\alpha$ ) et orthorhombique (hexagonal –  $\beta$ ) n'existent pas à l'état naturel. Elles sont uniquement le produit de synthèses [99]. L'hexacelsian (elle sera également appelée phase hexagonale dans le reste de ce texte) est stable entre 1590 °C et 1750 °C (son point de fusion). Elle possède comme la phase monoclinique une faible permittivité relative ( $\sim 7$ ). Elle est donc intéressante pour des applications électroniques et électromagnétiques à très haute température [44]. Elle possède tout de même un coefficient de dilatation thermique plus élevé ( $8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). L'hexacelsian possède une structure cristalline différente de celle de la phase monoclinique comme le montre la **figure I.8**. Il n'existe plus d'ordre entre les atomes de silicium et d'aluminium. Le réseau cristallin est constitué ici de doubles feuillets de tétraèdres (Al,Si) $O_4$  connectés par leurs sommets. Ceci formant parallèlement à l'axe  $[001]$  un assemblage hexagonal (**figure I.8 b**) [99]. Les atomes de baryum sont situés entre les feuillets de tétraèdres.

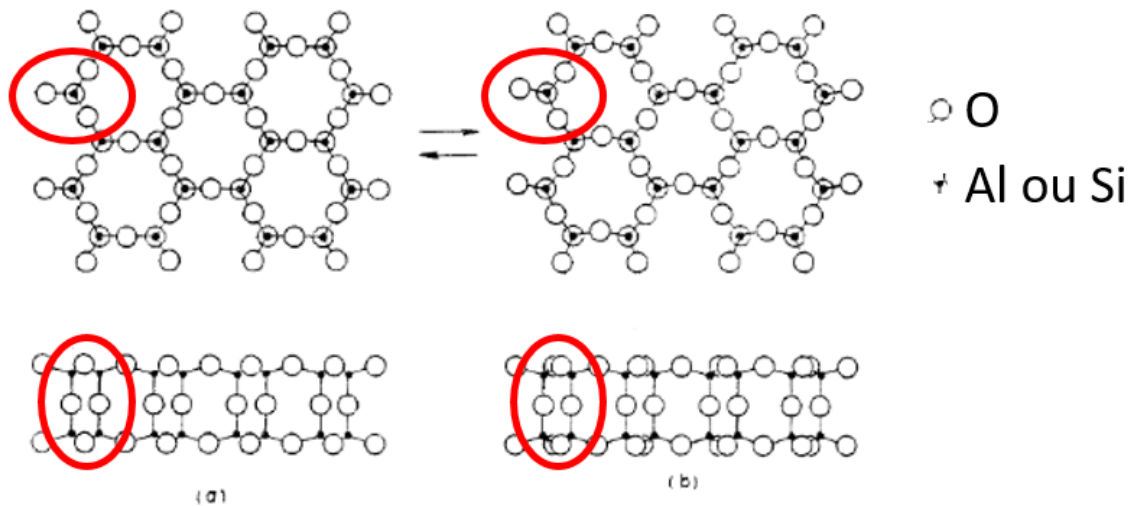


**Figure I.8 :** Vue en perspective du réseau cristallin de l'hexacelsian (a) et sa projection selon l'axe  $[001]$  (b) [44]

Expérimentalement, la phase hexacelsian se forme toujours en premier, quelle que soit la température ou la méthode de synthèse utilisée [100] [101] [102] [103] [104]. Ceci peut être expliqué par la règle d'Ostwald [105], qui stipule qu'un système chimique ne tend pas directement vers l'état le plus stable mais vers l'état métastable qui lui est le plus proche. La phase monoclinique va se former suite à la transformation de cette phase hexacelsian. La phase orthorhombique quant à elle, est issue de la transformation réversible à 300 °C de la phase hexacelsian [99] [106].

### II.2.2. Mécanisme de transition de phases

La phase orthorhombique vient de la transformation réversible de la phase hexacelsian à 300 °C [99] [106]. Cette transformation se traduit par une légère déformation du réseau cristallin de la phase hexagonale et inversement comme le montre la **figure I.9** [107]. Cette déformation étant de faible amplitude, la transformation est rapide. Les structures cristallines de ces deux formes sont donc très similaires. De ce fait, il est difficile de les discerner par diffraction aux rayons X (DRX). Cependant, la transformation engendre une variation volumique de 3 % [96] [107] [108]. Leur différenciation se fait donc par mesure dilatométrique comme le montre la **figure I.10**. Cette variation volumique pourrait engendrer des contraintes résiduelles susceptibles de détériorer le matériau final [96] [107]. Pour des applications à haute température nécessitant l'utilisation de la phase hexacelsian, une stabilisation de celle-ci à température ambiante pourrait être nécessaire.



**Figure I.9 :** Transformation orthorhombique (a) – hexacelsian (b) à 300 °C [109]

La transformation hexacelsian – monoclinique quant à elle est beaucoup plus lente car elle fait intervenir des changements cristallographiques importants [110]. De nombreuses liaisons sont rompues puis recombinées. En effet, comme le montre la **figure I.11**, il y a un réarrangement des tétraèdres oxygénés autour des atomes de baryum.

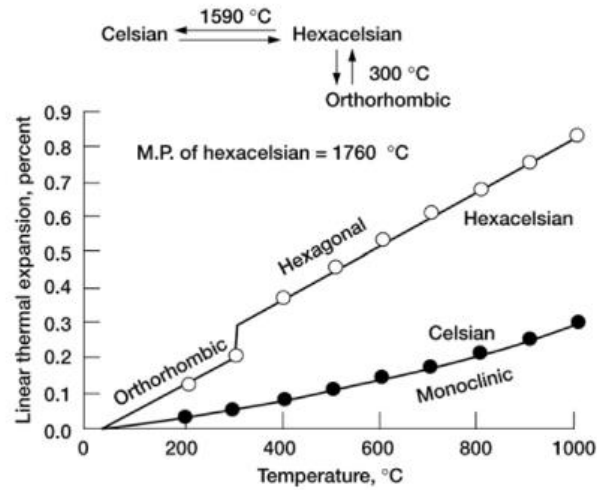


Figure I.10 : Mesure de dilatation thermique des différentes formes du BAS [107]

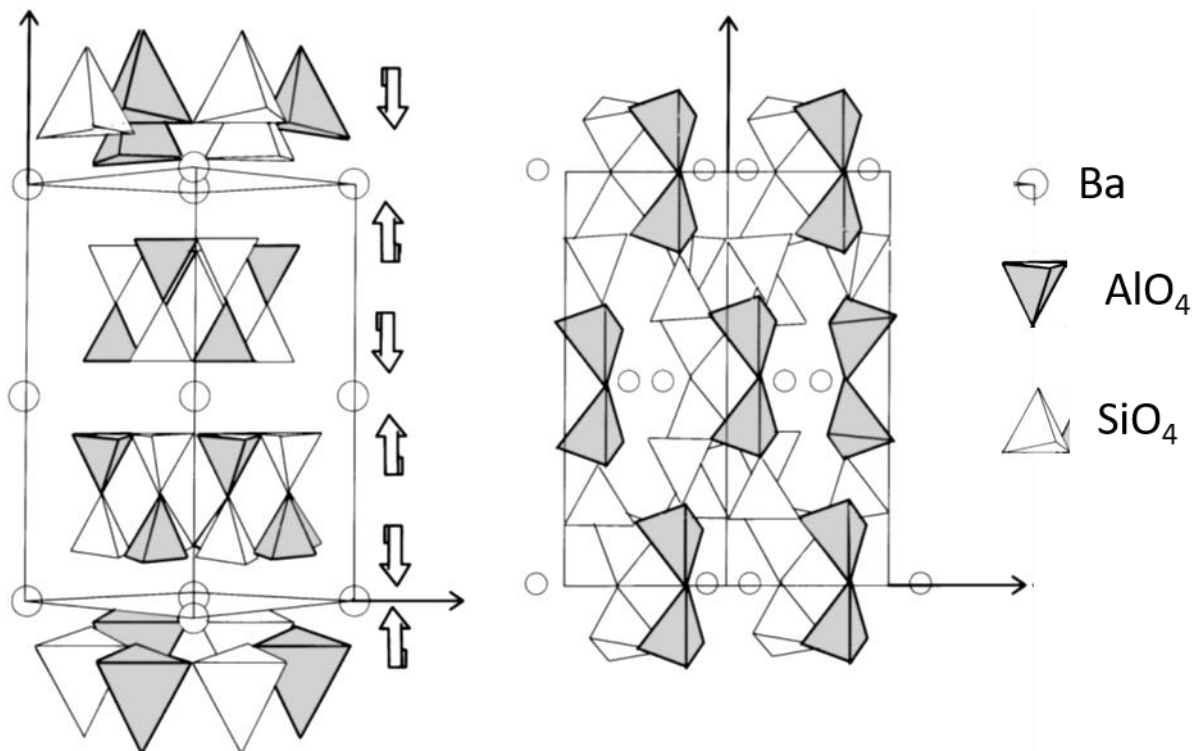
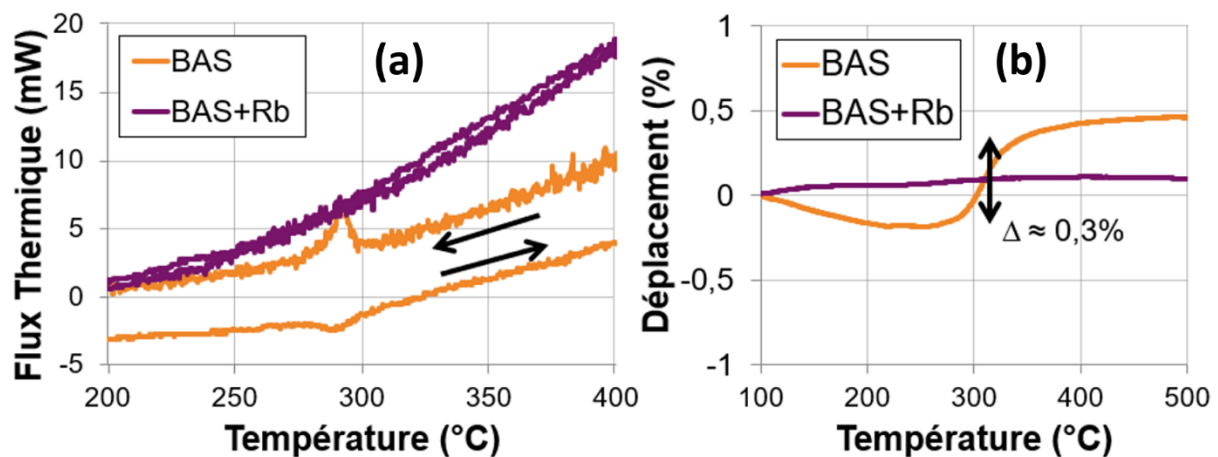


Figure I.11 : Transformation hexacelsian (gauche) – monoclinique (droite) [111]

Pour des applications à basse température dans le domaine de l'électronique par exemple, la forme monoclinique est nécessaire. Il est donc important dans ces cas-là de favoriser la transition hexagonale  $\rightarrow$  monoclinique. Différentes solutions ont été envisagées dans la bibliographie pour déstabiliser le plus rapidement possible la phase hexagonale en monoclinique. Talmy a montré que cela était possible avec l'apport d'énergie par le biais d'un traitement thermique à une température inférieure à 1590 °C. Cependant, cette méthode nécessite de réaliser des traitements thermiques très longs (150 heures à 1500 °C) [112]. Une autre technique est la substitution

d'atomes de baryum suivant les règles de Goldschmidt [113]. En effet, la substitution de certains cations de baryum  $Ba^{2+}$  par des cations de plus petites tailles comme  $Li^+$ ,  $Na^+$ , ou  $Ca^{2+}$  permet de déstabiliser la forme hexagonale et donc de favoriser la phase monoclinique [102]. Une dernière possibilité est l'insertion de germes de phase monoclinique directement dans le mélange initial [114].

A l'inverse, pour des applications à très haute température ( $> 1590\text{ °C}$ ), il est nécessaire d'utiliser la phase hexagonale du BAS. Il est donc très important de stabiliser cette phase à température ambiante. Pour cela, les travaux de Tabira montrent que la substitution  $Ba^{2+}$  par des cations plus gros que tels que  $Rb^+$  et  $Cs^+$  permettent cette stabilisation [115]. Romain Billard montre dans ses travaux de thèse qu'un taux de substitution de 5 % atomique de  $Ba^{2+}$  par  $Rb^+$  semble suffisant pour stabiliser cette phase hexagonale [44]. En effet, des mesures dilatométriques couplées à des analyses par Calorimétrie Différentielle à balayage (DSC) montrent que le BAS dopé par 5 % atomique de  $Rb^+$  ne présente pas d'évolution à  $300\text{ °C}$  contrairement au BAS non dopé (figure I.12).



*Figure I.12 : Analyses par DSC (a) et dilatométrie (b) de BAS dopé par 5 % de  $Rb^+$  et de BAS non dopé réalisées par Romain Billard [44]*

### II.3. Les propriétés du BAS

Le BAS possède de nombreuses propriétés intéressantes qui font de lui un candidat potentiel pour jouer le rôle de matrice dans des CMC, pour des applications thermostructurales. Ses propriétés chimiques montrent une excellente résistance à l'oxydation [101] [125], ainsi qu'une inertie chimique avec de nombreux composés comme le nitrure de silicium à haute température sous atmosphère neutre ou encore avec l'alumine et la mullite à plus faible température [117]. Les propriétés physiques et thermiques quant à elles, peuvent varier en fonction de la forme du BAS. Le **tableau I.2** ci-après montre les propriétés physiques et thermiques de ce composé. La permittivité relative faible du BAS rend son utilisation possible dans le domaine de l'électronique

à basse température (antennes) [96], [97], [118]–[120]. Il possède également une bonne résistance au fluage à haute température [103]. L'ensemble de ces propriétés lui permettent d'être un bon candidat pour des matériaux de structure pour des applications à haute température (protection de missile, barrière thermique) [55] [101] [111] [127] [130] [131].

Propriétés	Températures	Valeurs
Densité	$T_{amb}$	3,39 (monoclinique)
		3,26 (hexagonale)
Coefficient de dilatation thermique $^{\circ}\text{C}^{-1}$	20 - 1000 $^{\circ}\text{C}$	$2,29 \cdot 10^{-6}$ (monoclinique)
	300 – 1000 $^{\circ}\text{C}$	$8 \cdot 10^{-6}$ (hexagonale)
Diffusivité thermique ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )	$T_{amb}$	0,0114
Capacité calorifique ( $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	$T_{amb}$	0,84
	260 $^{\circ}\text{C}$	0,79
	538 $^{\circ}\text{C}$	0,88
	815 $^{\circ}\text{C}$	0,88
	1093 $^{\circ}\text{C}$	0,94
	1372 $^{\circ}\text{C}$	1,02
Conductivité thermique ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	$T_{amb}$	3,25
	500 $^{\circ}\text{C}$	3,1
	1000 $^{\circ}\text{C}$	3
	1400 $^{\circ}\text{C}$	2,9
Ténacité $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	$T_{amb}$	1,56
Résistance à la flexion (4 points) MPa	$T_{amb}$	70,4 (hexagonale)
	$T_{amb}$	$115 \pm 15$ (monoclinique)
	500 $^{\circ}\text{C}$	$120 \pm 5$ (monoclinique)
	750 $^{\circ}\text{C}$	$110 \pm 10$ (monoclinique)
	1000 $^{\circ}\text{C}$	$60 \pm 5$ (monoclinique)
	1200 $^{\circ}\text{C}$	$25 \pm 5$ (monoclinique)
	1350 $^{\circ}\text{C}$	$25 \pm 5$ (monoclinique)
Module d'élasticité GPa	$T_{amb}$	138
Coefficient de Poisson	$T_{amb}$	0,32
Permittivité relative		6,55
Tangente de perte $\tan \delta$		$2 \cdot 10^{-4}$

Tableau I.2 : Propriétés physiques du BAS [44], [107], [123]

## III. Procédés d'élaboration du BAS

### III.1. Voie sol-gel

Le procédé sol-gel permet de produire des céramiques à partir de mélanges, dans certaines conditions, de solutions d'alcoxydes ou de sels métalliques [124]. Cette technique est composée généralement de trois étapes : l'hydrolyse, la polycondensation et le séchage. Les céramiques produites peuvent être sous différentes formes en fonction des conditions d'élaboration [124]. Il existe dans la bibliographie différents précurseurs permettant d'obtenir du BAS par voie sol-gel. Le mélange de baryum, aluminium tri-sec-butoxyde (ASTB) et orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) présenté par Chen et al. est le plus cité dans la bibliographie [125]. Après un traitement thermique à 1100 °C pendant 30 minutes, le produit obtenu est un mélange de BAS hexagonal et monoclinique. Dans la bibliographie, le baryum peut être remplacé par de l'acétate de baryum [118], [126]–[130], du carbonate de baryum [131], de l'isopropoxyde de baryum [132] ou encore du baryum dissout dans de l'isopropanol [130]. L'ASTB quant à lui, peut être remplacé par de l'isopropoxyde d'aluminium [101], [133]. L'ensemble de ces mélanges mènent généralement à l'obtention de BAS hexagonal accompagné de phases résiduelles comme la mullite par exemple [44].

Cette technique possède de nombreux avantages comme la grande homogénéité des produits obtenus, ceci à des températures inférieures aux techniques conventionnelles. Cependant, cette méthode nécessite des temps longs de préparation au vu de ses nombreuses étapes et des cinétiques de réactions lentes. De plus, des résidus peuvent être présents dans le matériau final comme la mullite dont la présence est rédhibitoire pour le matériau final puisqu'elle présente un eutectique avec le BAS à 1554°C. Des inconvénients résident également dans les coûts des précurseurs et de leur instabilité sous air [127].

### III.2. Précurseurs métalliques

D'après la bibliographie, du BAS monoclinique peut être obtenu à partir de précurseurs métalliques. Schmutzler et Sandhage [103] ont travaillé à partir du mélange Ba, Al et Si. Les 3 précurseurs sont mélangés puis compactés. Le compact est ensuite oxydé sous dioxygène à différentes températures. Tout d'abord à 300 °C pour oxyder le baryum, puis à 500 °C pour former un silicate de baryum ( $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ ) à partir d'une réaction entre le peroxyde de baryum ( $\text{BaO}_2$ ) et le silicium. Ensuite, il y a l'oxydation de l'aluminium et du silicium résiduel entre 700 et 1150 °C. Finalement ces derniers réagissent avec  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  pour former un mélange de BAS hexagonal et monoclinique. Des traitements à 1200 °C pendant 54 h puis à 1260 °C pendant 48 h permettent alors d'obtenir du BAS monoclinique pur. D'autres mélanges sont également étudiés dans la bibliographie comme Ba-Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  [95], [116], [134], [135] ou Ba-Al $_2$ O $_3$ -Si-SiO $_2$  [134].

L'utilisation de précurseurs métalliques reste tout de même peu étudiée car elle nécessite des cycles thermiques complexes et longs.

### III.3. Zéolithe

L'aluminosilicate de baryum BAS peut également être produit à partir de précurseurs zéolithes [96], [114], [136]–[141]. Ces zéolithes sont des aluminosilicates de formule  $M_{2/n} Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  cristallisés avec une structure ouverte. M représente un cation de valence n faiblement lié pouvant être partiellement ou totalement remplacé par un échange d'ion. Pour le BAS, M est remplacé par  $Ba^{2+}$ . Du BAS monoclinique a été obtenu à partir d'une zéolithe  $Na_{86} Al_{86} Si_{106} O_{384} \cdot 264H_2O$  dans une solution de nitrate de baryum d'après les travaux d'Hoghooghi et al. [96], [114]. McKittrick et al. [141] ont étudié le même système pour l'élaboration du BAS tandis que plus récemment, une nouvelle zéolithe a été utilisée : la zéolithe A (LTA) de formule  $Na_{12} Al_{12} Si_{12} O_{48} \cdot 27H_2O$  [136]–[140].

Cette méthode permet de synthétiser du BAS à basse température. Cependant, l'échange d'ion mène inévitablement à une pollution par la présence de cations M résiduels. De plus, une différence de valence entre le cation M et le baryum peut induire la présence de lacunes au sein du matériau [136].

### III.4. La caléfaction

Un procédé d'élaboration de composites a été mis au point par le CEA en 1982 [142]. Cette technique consiste à plonger une préforme poreuse dans un précurseur liquide. Celle-ci est chauffée à une température supérieure à la température d'ébullition du précurseur liquide. Un « film de caléfaction » (gazeux) se forme alors entre le liquide et la surface chaude. Suite à la décomposition du gaz, des réactions hétérogènes avec la préforme entraînent la formation d'un dépôt. Ceci densifiant le composite final.

Une récente étude réalisée au LCTS montre qu'il est possible d'infiltrer du BAS dans une préforme oxyde (Nextel™ 312). En effet, Besnard et al. [143]–[146] ont produit du BAS par caléfaction à partir du mélange de précurseurs liquides : orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), aluminium tri-sec-butoxyde (ATSB) et isopropoxyde de baryum (dissout dans l'isopropanol). Le dépôt obtenu est composé principalement de BAS hexagonal avec des résidus de mullite et de carbone (provenant du résistor graphite).

### III.5. Voie solide

Dans la bibliographie, les différentes formes du BAS sont principalement obtenues par des réactions en phase solide. Il existe deux procédés en voie solide largement étudiés pour l'élaboration du BAS : la voie vitreuse et le frittage réactionnel. Le second se scinde en différentes méthodes en fonction de la technique de frittage utilisée.

### III.5.1. Voie vitreuse

La voie vitreuse consiste à traiter thermiquement un mélange de poudres précurseurs au-delà de son point de fusion pour ensuite le faire passer dans un état vitreux. Une étape de recuit est ensuite réalisée pour obtenir le matériau cristallisé. Pour l'élaboration du BAS, les poudres précurseurs utilisées sont :  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ . De nombreuses études ont été réalisées sur l'élaboration du BAS par ce procédé [91]–[93], [110], [121], [147]–[152]. La fusion du mélange de précurseurs s'effectue au-delà de 1800 °C [93], [151]. Suite au recuit, un mélange de BAS hexagonal et monoclinique est souvent obtenu [110]. Un traitement thermique long permet alors de convertir le BAS hexagonal présent en BAS monoclinique.

### III.5.2. Frittage réactif

#### III.5.2.1. Frittage réactif en four conventionnel

Le BAS peut être produit en réalisant le traitement thermique de frittage en four conventionnel. Il est possible de synthétiser du BAS à partir du mélange ternaire de poudres précurseurs :  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  dans les proportions molaires  $\text{BaCO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{SiO}_2$ . En étudiant ce système, Planz et Müller-Hesse [153] ont montré que du BAS se formait à partir de 1000 °C.

Au cours de sa thèse, Lee [102] a quant à lui, synthétisé un échantillon composé principalement de BAS hexagonal avec des résidus d'aluminate de baryum ( $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ) à l'aide d'un traitement thermique à 1200 °C pendant 6 heures. Ceci, à partir d'une poudre de  $\text{BaCO}_3$  pure à 99 % (Mallinckrodt Inc.), une poudre de silice amorphe composée de particules de 20  $\mu\text{m}$  (Nyacol Products Inc.) et une poudre d'alumine de pureté 99,99 % avec des particules de 0,15  $\mu\text{m}$  (Baikowski International Corp.).

Un mélange de BAS monoclinique et hexacelsian est obtenu par Krzmanc et al. [94] après trois traitements thermiques successifs : 1000 ou 1200 °C pendant 12h puis 1300 °C pendant 12h et enfin, 1500 °C pour une durée comprise entre 12 et 40h.

Dans l'objectif de produire du BAS monoclinique pur, Talmy [112] et Tabira [115] ont montré qu'un cycle thermique long à haute température était nécessaire. En effet, Talmy réalise un traitement de 150h à 1500 °C tandis que Tabira fait deux cycles successifs à 1450 °C (un premier de 3h pour favoriser la décarbonatation du  $\text{BaCO}_3$  puis un second de 160h).

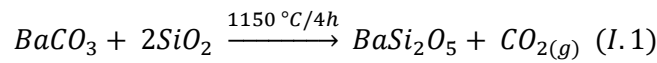
D'après les travaux de Savchuck et al. [154], il est également possible de produire du BAS hexagonal à partir de ce mélange ternaire. En effet, ils synthétisent dans un premier temps de la poudre de BAS à l'aide d'un traitement thermique à 1450 °C pendant 6h sur le mélange de poudres précurseurs. Après broyage de la poudre obtenue et mise en forme de pastille de 12 mm sous une charge uni-axiale de 100 MPa, un second traitement thermique de 2h à 1500 °C permet de fritter le BAS hexagonal. L'échantillon obtenu possède une densité relative de l'ordre de 97-98% et une taille de grains comprise entre 3 et 7  $\mu\text{m}$ . D'après leur étude, pour des températures



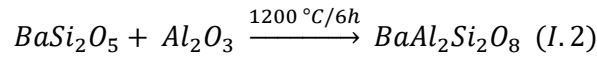
de synthèse de la poudre inférieures (première étape) et une étape de frittage identique, des résidus de phase monoclinique sont observés.

La synthèse du BAS par frittage réactionnel en four conventionnel peut également se faire en plusieurs étapes. Il s'agit de faire réagir dans un premier temps deux poudres précurseurs ( $BaCO_3$ ,  $Al_2O_3$  ou  $SiO_2$ ) entre elles pour former un composé intermédiaire, qui viendra ensuite réagir avec le dernier précurseur pour former le BAS [1], [44], [102], [155]–[157].

Lee [102], [156], [157] propose par exemple au cours de ses travaux de faire réagir dans un premier temps les poudres de  $BaCO_3$  et  $SiO_2$ . Ces poudres sont mélangées dans un rapport molaire 1 : 2 respectivement. Le mélange est traité thermiquement à 1150 °C pendant 4h. Un composé intermédiaire, un silicate de baryum de formule  $BaSi_2O_5$ , se forme alors selon la réaction (I.1) :

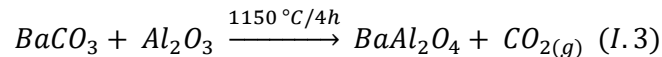


Ensuite, ce silicate est mélangé avec le dernier précurseur qui est l'alumine  $Al_2O_3$  puis traité thermiquement à 1200 °C pendant 6h pour former le BAS comme le montre la réaction (I.2) :

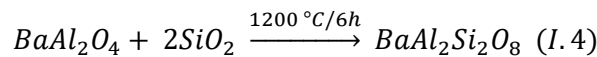


Ce procédé produit un mélange de BAS hexagonal et BAS monoclinique. Au cours de sa thèse, Billard a obtenu un échantillon composé à 60 %<sub>massique</sub> de BAS hexagonal, 20 %<sub>massique</sub> de silicate de baryum et 20 %<sub>massique</sub> d'alumine avec cette méthode (**Annexe I**) [44].

Une autre possibilité est de mélanger dans un premier temps les précurseurs  $BaCO_3$  et  $Al_2O_3$ . D'après Lee et Aswath [158], le traitement thermique à 1150 °C pendant 4h de ce mélange dans les conditions stœchiométriques 1 : 1 permet d'obtenir l'aluminate de baryum  $BaAl_2O_4$  comme composé intermédiaire (comme le montre la réaction en équation (I.3)).

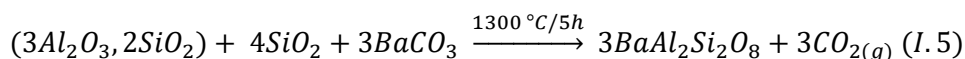


Un cycle thermique à 1200 °C pendant 6h sur le mélange  $BaAl_2O_4$  et  $SiO_2$  (rapport molaire 1 : 2) permet ensuite d'obtenir du BAS selon la réaction (I.4) :



Avec cette méthode, Billard obtient 88 %<sub>massique</sub> de BAS hexagonal et 12 %<sub>massique</sub> résiduels composés d'aluminate de baryum, d'alumine et de traces de silicate de baryum (**Annexe I**) [44].

Enfin, la dernière alternative est le mélange des poudres précurseurs  $Al_2O_3$  et  $SiO_2$ . Pour cela, Long-Gonzalez [155] utilise une source de mullite ( $3Al_2O_3$ ,  $2SiO_2$ ) commerciale ce qui lui permet de s'affranchir de l'étape de formation du composé intermédiaire. Un mélange de mullite,  $BaCO_3$  et silice (pour combler le déficit en silicium et oxygène) chauffé à 1300 °C pendant 5h produit alors du BAS monoclinique selon la réaction (I.5) :



Ce dernier procédé reste le moins efficace pour l'élaboration du BAS par frittage réactionnel en four conventionnel d'après les travaux menés par Billard [44]. En effet, il obtient en utilisant ce composé intermédiaire, un échantillon contenant seulement 40 %<sub>massique</sub> de BAS hexagonal avec 30 %<sub>massique</sub> de mullite et 30 %<sub>massique</sub> de silicates résiduels (**Annexe I**).

Pour ces procédés en deux temps, il semblerait que le système manque de réactivité pour former uniquement du BAS et éliminer tout résidu. Une augmentation de la température ou du temps de traitement thermique pourrait permettre de favoriser la diffusion et les interactions entre les particules et donc la poursuite des réactions. Néanmoins, si l'objectif est d'obtenir du BAS hexagonal pur, ceci engendrerait un risque de déstabilisation de la phase hexacelsian en celsian.

Les principaux avantages de ce procédé de réaction en four conventionnel sont la facilité d'élaboration ainsi que la disponibilité des précurseurs dans le commerce. Cependant, les matériaux produits sont rarement composés d'une seule phase pure du BAS comme la phase hexagonale par exemple.

### III.5.2.2. Frittage réactionnel par Spark Plasma Sintering (SPS)

Le Spark Plasma Sintering (SPS) est un procédé non conventionnel de densification de poudres de natures diverses (polymères, métalliques, céramiques). Cette technique met en jeu la combinaison d'une température élevée induite par le passage d'un courant électrique dans la matrice voire dans l'échantillon lorsque celui-ci est conducteur et d'une pression unidirectionnelle pour densifier ces poudres [159]–[161]. Un certain nombre de travaux sur l'élaboration du BAS comme constituant de matériaux composites sont présents dans la bibliographie [162] [163] [149].

Lors de ses travaux de thèse, Romain Billard a également travaillé sur l'élaboration de BAS hexagonal par SPS [44]. Son objectif était d'élaborer du BAS hexagonal pur. Pour cela, il utilise le mélange de poudres précurseurs BaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et Al(OH)<sub>3</sub> [164]. Il choisit d'utiliser l'hydroxyde d'aluminium plutôt que de la poudre d'alumine pour augmenter la réactivité du précurseur. Le cycle thermique de frittage est composé de rampes en température de 100 °C/min et de 3 paliers (**figure I.13**).

Le premier palier de 1 minute à 900 °C est présent pour l'élimination de l'eau de constitution de l'hydroxyde d'aluminium. Le second, de 10 minutes à 1100 °C, représente la température à laquelle les intermédiaires se forment et au début de formation du BAS hexagonal. Enfin, le dernier palier de 10 minutes à 1400 °C permet aux intermédiaires réactionnels de réagir pour former le BAS. Un matériau composé de 80 %<sub>mass</sub> de BAS hexagonal et de 20 %<sub>mass</sub> d'alumine résiduelle est alors obtenu avec ce cycle thermique. Les micrographies MEB de cet échantillon présentent de larges résidus d'alumine lenticulaire (**figure I.14**). Cette forme est due à la pression uni-axiale exercée sur l'échantillon au cours du frittage.

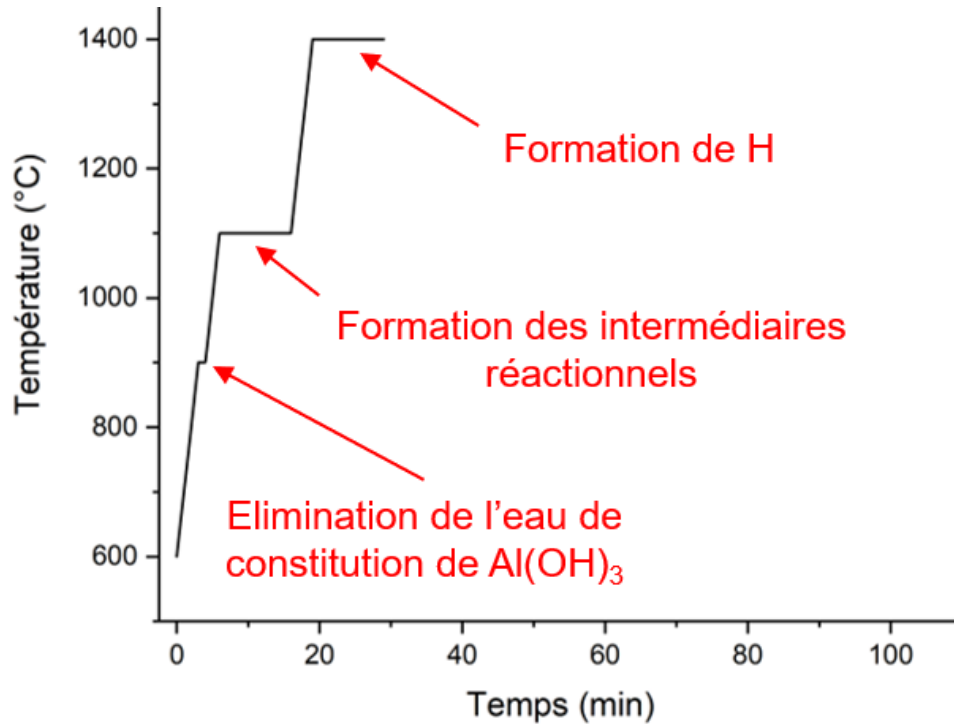


Figure I.13 : Cycle thermique de frittage du BAS hexagonal par SPS [44]

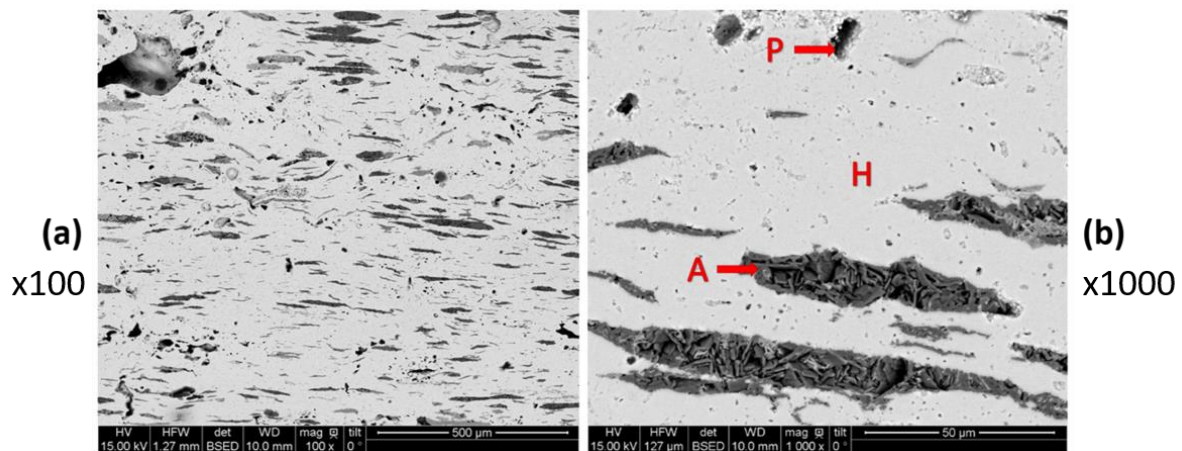


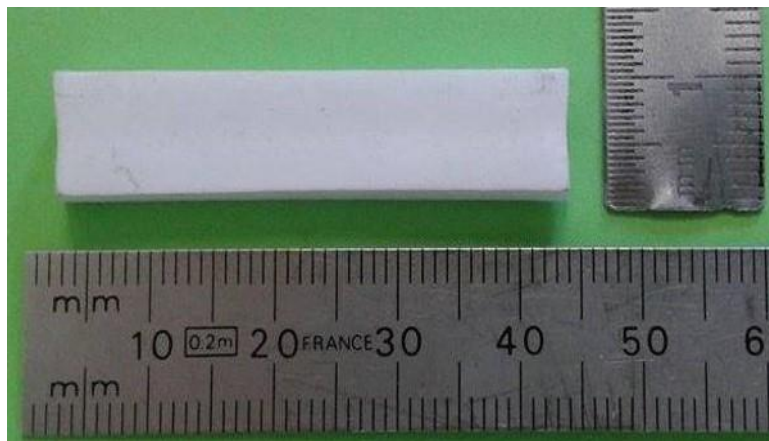
Figure I.14 : Micrographies MEB d'un échantillon obtenu par SPS par R.Billard ( $H = \text{BAS hexagonal}$ ,  $A = \text{alumine}$  et  $P = \text{porosité}$ ) [44]

Le SPS est un procédé permettant de réduire considérablement le temps d'élaboration du fait de ses rampes en température élevées (généralement de l'ordre de 100 °C/min mais pouvant aller jusqu'à 700 °C/min suivant l'appareil). Ceci favorise alors une réduction de la croissance granulaire [165]. De plus, l'application de pression au cours du frittage permet également d'améliorer la densification [166]. L'environnement de frittage (atmosphère réductrice) peut engendrer une réduction pour les matériaux oxydes ou encore de la diffusion du carbone dans le matériau. Un recuit sous air peut alors être nécessaire afin d'y remédier [167].

### III.5.2.3. Frittage réactionnel par Ultra Fast Pressureless Sintering (UFPS)

Le dernier procédé de frittage permettant l'élaboration du BAS décrit dans la bibliographie récente est le procédé Ultra Fast Pressureless Sintering (UFPS) [90]. Il s'agit d'une nouvelle technologie de four développée par la société Galtenco Solutions. Au sein de ce four, la montée en température se fait par conduction grâce à des résistances en carbone (enceinte sous vide). Il permet la réalisation de rampes en température extrêmement rapides (équivalentes à celles du SPS) mais ceci sans pression appliquée sur l'échantillon ni courant électrique passant au travers du matériau. Les principaux avantages de cette technique sont le fait d'avoir un contrôle au degré près de la température de l'échantillon et l'absence de gradient thermique dans le système de chauffe [90]. L'architecture du four est exclusivement dépendante de la géométrie de la pièce à fritter. De ce fait, chaque géométrie de pièce à fritter nécessite une étude de modélisation de la thermique pour évaluer le nombre de résistances ainsi que leurs positions dans le four. Le principe de fonctionnement de ce four sera développé dans le chapitre II. Suite à la thèse de R. Billard, des travaux portant sur le frittage réactionnel du BAS par UFPS ont été réalisés au LCTS [168]. Lors de ces recherches, des barrettes de flexion ( $55 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ ) constituées de BAS hexagonal à 90 % massique (avec des résidus d'alumine) ont été frittées (**figure I.15**). Le cycle thermique de frittage de ces barrettes se différenciait de celui de Romain Billard au SPS seulement par la température du dernier palier. En UFPS, ce palier de 10 min se faisait à  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  contre  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  au SPS. Les poudres précurseurs quant à elles étaient identiques ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et  $\text{SiO}_2$ ) [90], [168], [169].

Ces résultats montrent l'apport bénéfique d'un bon contrôle de la thermique lors de l'élaboration du BAS. De plus, il semble important de bien comprendre l'évolution du processus réactionnel entre les constituants au cours des traitements thermiques. Pour cela, une étude sur les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la synthèse du BAS par voie solide est présentée dans la partie suivante.



**Figure I.15** : Barrette de flexion ( $55 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ ) en BAS frittée par UFPS

## IV. Étude des mécanismes réactionnels pour la synthèse du BAS par voie solide

Afin d'améliorer les procédés d'élaboration du BAS par voie solide et, plus précisément, ceux qui s'appuient sur la méthode de frittage réactionnel, il est important de bien comprendre l'évolution du système au cours du traitement thermique. Cette partie propose une présentation des différents précurseurs et de leurs réactivités deux à deux. Une étude portée sur la réactivité des précurseurs au sein du mélange ternaire est également présentée. L'objectif est de connaître avec précision ces chemins réactionnels empruntés par le système lors d'un frittage réactionnel à partir d'un mélange ternaire de précurseurs  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ .

### IV.1. Les précurseurs

#### IV.1.1. L'alumine

L'alumine est un matériau ayant de nombreuses applications du fait de ses propriétés physico-chimiques intéressantes comme le montre le **tableau I.3**.

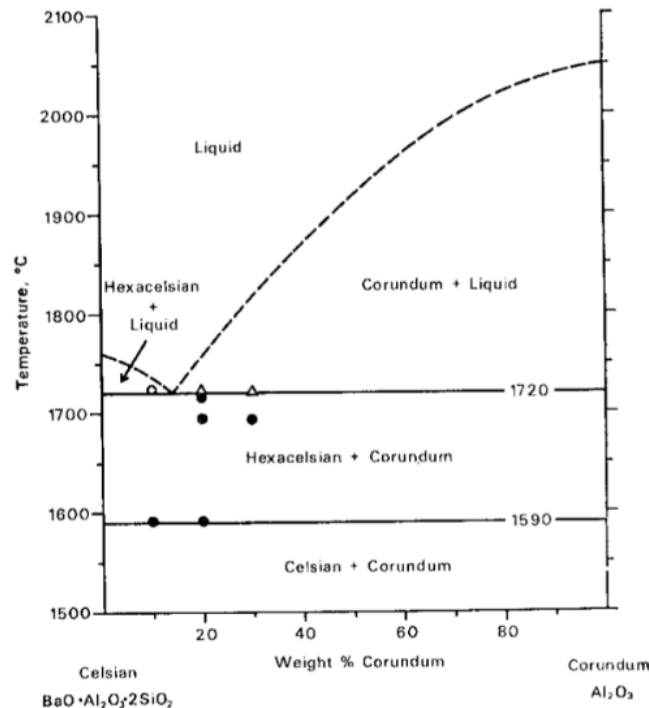
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Température de fusion (°C)	Conductivité thermique $\lambda$ (W/mK)	Coefficient de dilatation thermique $\alpha$ (°C <sup>-1</sup> )	Permittivité relative $\epsilon_r$	Module d'Young E (GPa)	Ténacité $K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
3,95	2072	26 – 35	$8 \cdot 10^{-6}$	9 – 10	380	2 – 3

**Tableau I.3** : Propriétés physiques de l'alumine [170]

L'alumine est un polymorphe possédant une phase stable : la variété  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  et des phases métastables ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\chi$ , ...). Ces phases métastables sont aussi appelées alumines de transition en raison de leurs apparitions successives avant l'obtention de la phase  $\alpha$ , durant l'oxydation de l'aluminium [171] ou la déshydratation des hydroxydes d'aluminium [172], [173]. Ces alumines de transition apparaissent comme des phases intermédiaires lors d'une transformation qui tend vers une cristallisation de l'alumine en phase  $\alpha$ . Chacune de ces phases peut être observée dans une certaine plage de température et en fonction de l'hydroxyde d'aluminium de départ.

La variété allotropique  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  est utilisée pour l'élaboration du BAS dans la bibliographie. Cependant, les alumines de transition formées lors de la déshydratation de l'hydroxyde d'aluminium peuvent également être utilisées car elles sont plus réactives que l' $\alpha$ -alumine au vu de leur métastabilité [164].

Le pseudo-binaire BAS –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [88] montre la présence d'un eutectique à une température proche de la température de fusion du BAS :  $1720 \pm 10$  °C (**figure I.16**). Le fait que cet eutectique soit à très haute température fait de l'alumine un candidat intéressant comme renfort du BAS pour l'élaboration de matériaux composites ayant une application à très haute température.



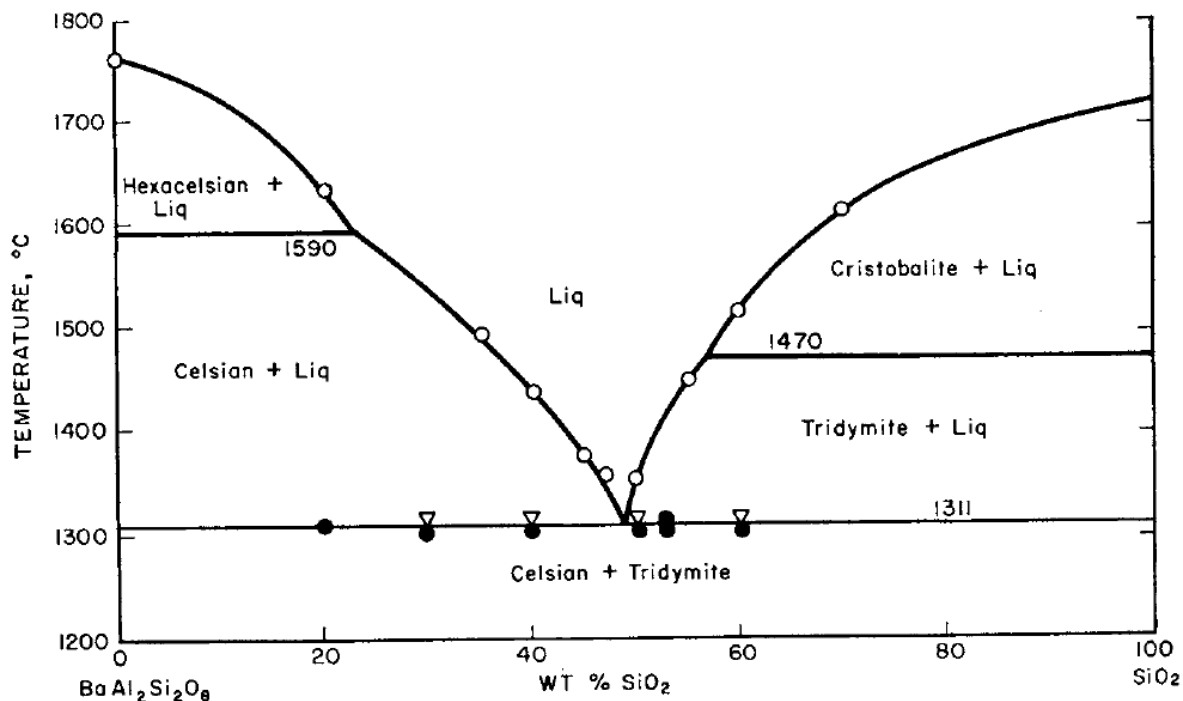
**Figure I.16** : Diagramme de phases pseudo-binaire du système BAS –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [88]

#### IV.1.2. La silice

La silice allie une faible densité (2,2 à 4,35 en fonction de la variété allotropique) et une température de fusion élevée (1710 °C). Cet oxyde est un bon isolant thermique (1,4 – 2 W/mK) ainsi qu'un excellent isolant électrique avec une permittivité relative faible ( $\epsilon_r = 6$ ). Il possède également une bonne résistance aux chocs thermiques et à l'ablation [174]–[177].

La silice existe sous différentes formes allotropiques [178]. Pour l'élaboration du BAS par frittage réactionnel, la source de silice utilisée est en général de la poudre de silice amorphe ou de silice cristallisée sous forme de quartz. La différence entre ces deux sources de silice est essentiellement au niveau de leur réactivité. En effet, lors de ses travaux, Lee [157] constate que la silice amorphe est moins réactive que la silice cristallisée. Le diagramme de phases pseudo-binaire du mélange BAS –  $\text{SiO}_2$  établi par Foster et Lin [179] montre la présence d'un eutectique

à  $1311 \pm 4$  °C (**figure I.17**). Lors de la synthèse du BAS par voie solide, il est donc important de consommer une grande partie de la silice avant cette température afin de limiter les risques de fusion du matériau au cours du frittage réactionnel.



**Figure I.17** : Diagramme de phases pseudo-binaire du système BAS – SiO<sub>2</sub> [179]

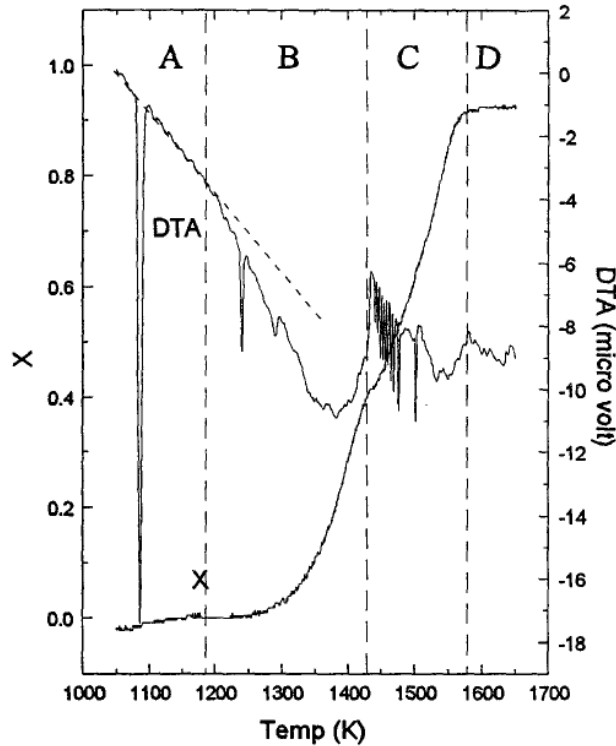
### IV.1.3. Le carbonate de baryum

Le carbonate de baryum (BaCO<sub>3</sub>) est sous forme orthorhombique à température ambiante. Lors d'un traitement thermique, le BaCO<sub>3</sub> subit deux transformations de phases, comme le montre les données ATD (Analyse Thermique Différentielle) et ATG (Analyse Thermogravimétrique) établies par Arvanitidis et al. (**figure I.20**) [180]. En effet, dans la zone A (entre 1000 K et 1200 K), un fort pic endothermique à 1079 K correspond à la transformation orthorhombique – hexagonal. Un second pic moins intense est également enregistré dans la zone B (entre 1200 K et 1425 K). Il s'agit de la transformation hexagonal – cubique du BaCO<sub>3</sub> [180].

Le carbonate de baryum constitue la source d'oxyde de baryum BaO pour l'élaboration du BAS. Lors d'un traitement thermique, le BaCO<sub>3</sub> se décompose selon la réaction I.6 :



D'après la **figure I.18**, la décarbonatation semble débuter à partir de 1300 K sous atmosphère inerte [180].



**Figure I.18** : Thermogrammes ATD et ATG de  $\text{BaCO}_3$  en fonction de la température pour une rampe de  $12 \text{ K/min}$  ( $X$  : rapport entre la perte de masse au temps  $t$  et la perte de masse finale) [180]

## IV.2. Réactivités au sein des mélanges binaires de précurseurs

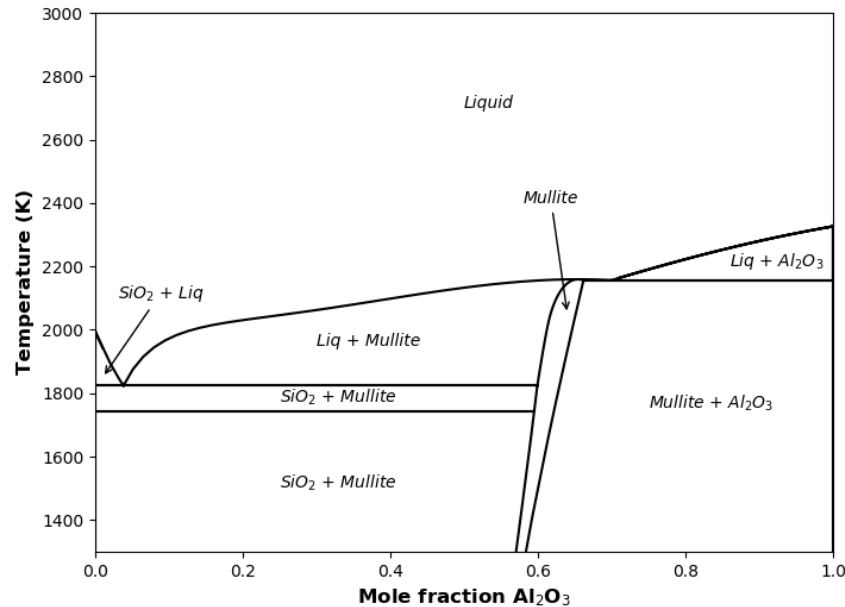
Lors du frittage réactionnel du BAS, les poudres précurseurs ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) vont réagir entre elles pour former des intermédiaires réactionnels qui réagiront à leur tour pour former le BAS. Afin de mieux comprendre ces réactions, cette partie propose une étude de chacun des systèmes binaires de précurseurs deux à deux. Ceci pour comprendre quels sont les intermédiaires réactionnels potentiels mais aussi quelles sont les interactions entre ces intermédiaires de réactions et le système au cours de la synthèse du BAS.

### IV.2.1. Silice – Alumine

Le système binaire  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  est l'un des plus étudié dans la bibliographie. Il est un système clé pour de nombreuses applications dans les domaines de la métallurgie, des verres et des céramiques [181]. Suite à de nombreuses études, un diagramme de phases a pu être établi [181]–[183]. Une version tracée au LCTS à l'aide du logiciel Thermo – Calc avec la base de données commerciale TCOX10 est présentée en **figure I.19** [184].



A partir de ce mélange, la mullite est le seul composé intermédiaire stable à pression atmosphérique et haute température. Ce composé, présentant d'excellentes propriétés de réfractarité et une température de fusion élevée, a largement été étudié dans la bibliographie [42], [88], [185]–[188].



**Figure I.19** : Diagramme de phases pseudo-binaire du système  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Lors de l'élaboration du BAS, des résidus de mullite peuvent être observés [44], [131], [145]. Généralement, il s'agit de la mullite 3/2 ( $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ ). Le **tableau I.4** récapitule les propriétés physiques de ce composé.

Masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Température de fusion ( $^\circ\text{C}$ )	Conductivité thermique $\lambda$ ( $\text{W}/\text{mK}$ )	Coefficient de dilatation thermique $\alpha$ ( $^\circ\text{C}^{-1}$ )	Module d'Young E (GPa)	Ténacité $K_{1C}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )
3,2	1830	6	$4,5 \cdot 10^{-6}$	200	2,5

**Tableau I.4** : Propriétés physiques de la mullite 3/2 ( $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ ) [42], [186]

Au vu de leur compatibilité chimique et de l'ensemble de ses propriétés, la mullite semble être un candidat intéressant pour le renforcement du BAS à basse température. Cependant, le diagramme de phases pseudo-binaire du mélange BAS – mullite (3/2) présente un eutectique à  $1554 \text{ }^\circ\text{C}$  (**figure I.20**) [88].

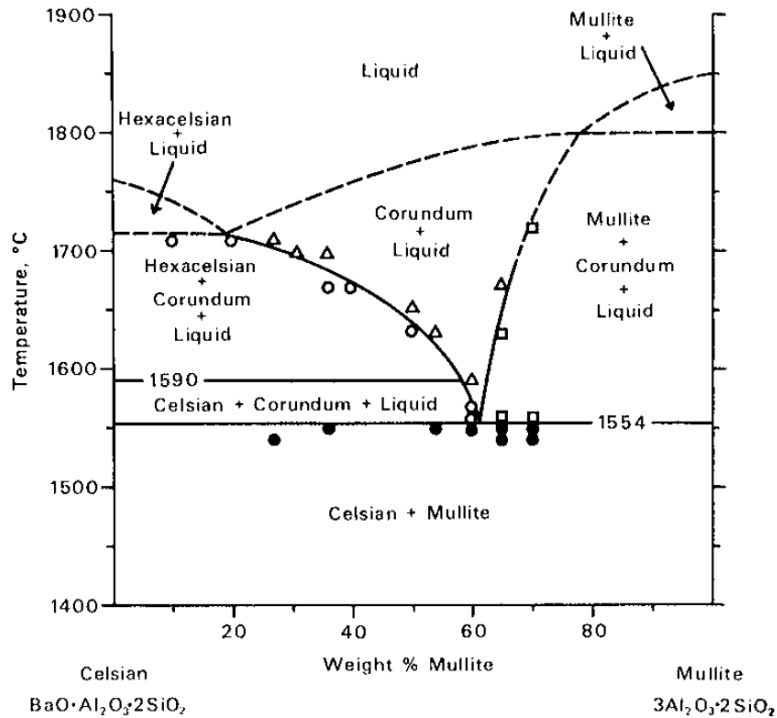
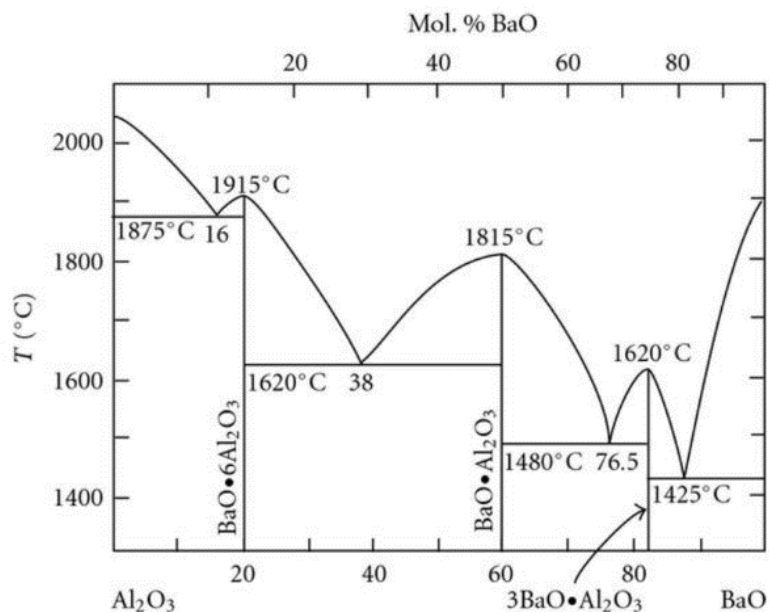


Figure I.20 : Diagramme de phases du système binaire BAS – Mullite [88]

#### IV.2.2. Oxyde de baryum – Alumine

La synthèse d'aluminates de baryum à partir du système binaire  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  a été l'objet de différentes recherches dans la bibliographie [189]. Des études sur le diagramme de phases de ce système [190]–[193], les aluminates à fort taux de baryum [194] ou encore sur les hexaaluminates de baryum [195]–[197] ont été publiées. Toropov et al. [190] sont les premiers à avoir établi le diagramme de phases entier de ce système en 1952. Quelques années après, Purt et al. [191] ont affiné ce diagramme en remesurant complètement le système (**figure I.21**). Il présente quatre eutectiques et trois composés définis. Ces composés de formule  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  sont à fusion congruente respectivement à 1915 °C, 1815 °C et 1620 °C.

Lors de l'élaboration du BAS, l'aluminate de baryum de formule  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  peut être observé comme phase résiduelle [44], [157]. Ce composé possède des propriétés intéressantes comme une faible densité (3,93 [198]) et une température de fusion élevée (1815 °C). Cependant, sa présence dans un matériau composé principalement de BAS n'est pas souhaitée car cela pourrait engendrer une détérioration des propriétés du matériau final. Comme par exemple avec la permittivité qui est beaucoup plus élevée que celle du BAS ( $\epsilon_r(\text{BaAl}_2\text{O}_4) = 14$  [199]).



**Figure I.21** : Diagramme de phases pseudo-binaire du système  $BaO - Al_2O_3$  [200]

### IV.2.3. Oxyde de baryum – Silice

Le dernier sous-système issu du système ternaire  $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$  est le système binaire  $BaO - SiO_2$ . Les silicates de baryum sont de nombreux composés issus de ce mélange de précurseurs comme le montre le digramme de phase en **figure I.22** [201], [202].

Ce diagramme montre que le système  $BaO - SiO_2$  présente sept eutectiques à diverses températures en fonction de la composition mais également sept composés définis de formule :  $Ba_3SiO_5$ ,  $Ba_2SiO_4$ ,  $BaSiO_3$ ,  $Ba_2Si_3O_8$ ,  $Ba_5Si_8O_{21}$ ,  $Ba_3Si_5O_{13}$  et  $BaSi_2O_5$ . Avant de se décomposer aux environs de 1000 °C, le carbonate de baryum réagit directement avec la silice à plus basse température (à partir de 700 °C) [203]. De plus, le composé  $BaSiO_3$  se forme généralement en premier quelle que soit la stœchiométrie du mélange de précurseurs initial [157], [203], [204]. Le  $BaSiO_3$  joue alors un rôle d'intermédiaire réactionnel.

Lors de l'élaboration du BAS, de nombreux silicates peuvent intervenir comme intermédiaire réactionnel [157]. Au vu de la vallée eutectique présente sur le diagramme de phases du système ternaire (**figure I.5**), la présence de BAS et de silicates de baryum simultanément dans le système engendre un risque de fusion du matériau. En effet, les diagrammes de phases de mélanges BAS – silicates de baryum présentent chacun d'eux au moins un eutectique à basse température (entre 1200 °C et 1300 °C) (**figure I.23**). Au cours de l'élaboration du BAS, il sera alors très important de contrôler les phases en présence dans le système à la température donnée afin d'éviter ces risques de fusion du matériau au cours du frittage réactionnel.

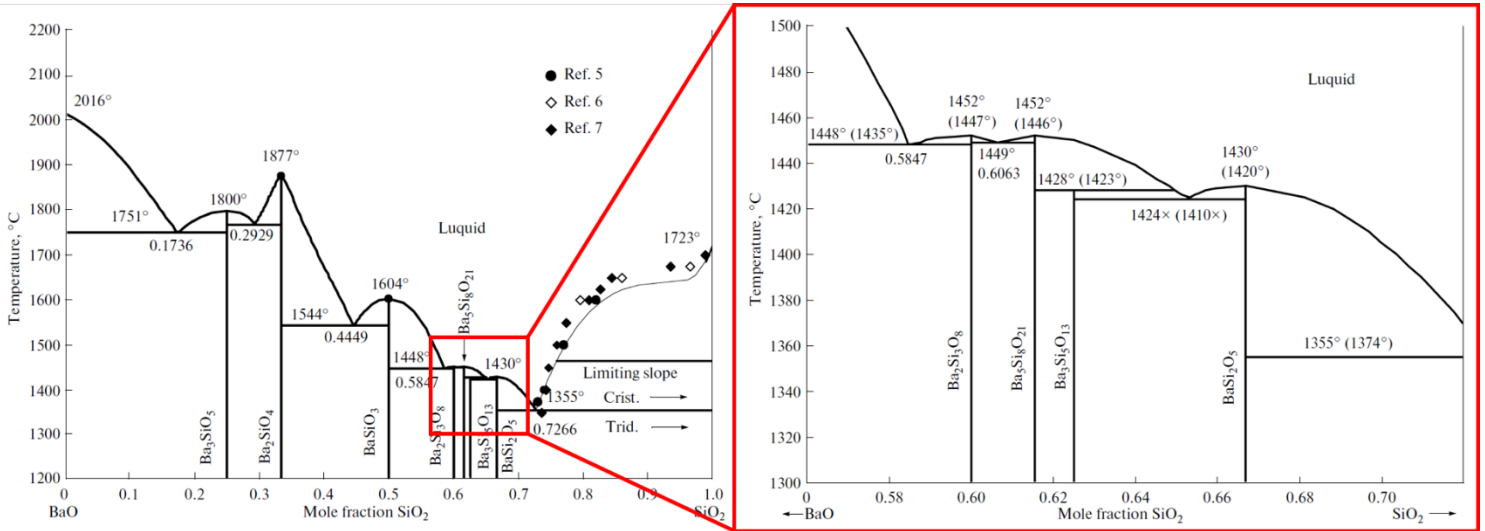


Figure I.22 : Diagramme de phases du système binaire BaO – SiO<sub>2</sub> [201]

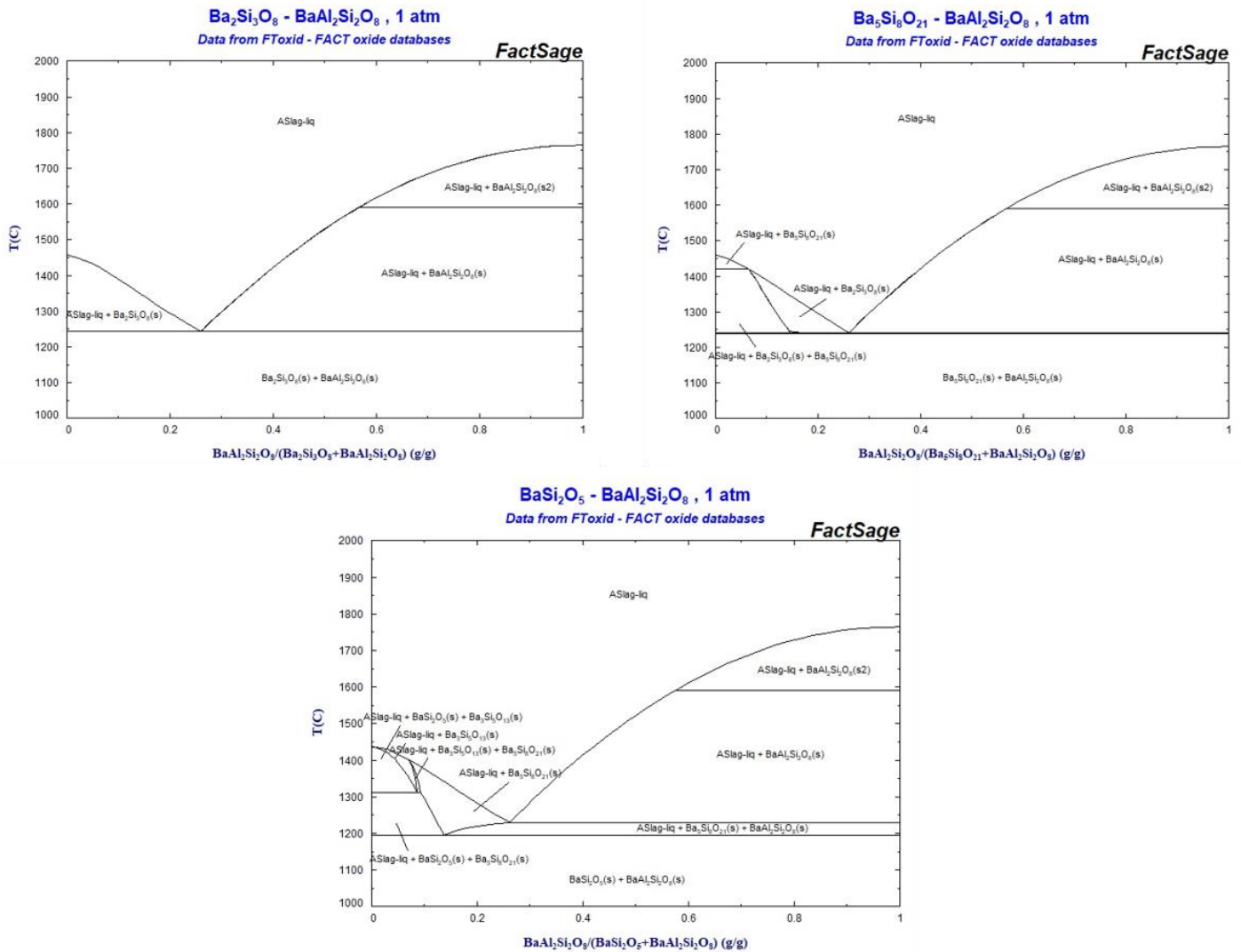


Figure I.23 : Diagrammes de phases de mélanges BAS – Silicates de baryum [205]

Cette synthèse bibliographique sur les précurseurs, les composés intermédiaires potentiels ainsi que leur réactivité, décrit bien l'importance de la compréhension des chemins réactionnels mis en jeu au sein du système ternaire, au cours du frittage réactionnel du BAS. En effet, une multitude d'interactions entre les différents composés potentiellement présents dans le système, au cours de la synthèse, pouvant entraîner une ruine de l'élaboration du BAS, existent.

### IV.3. Les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la synthèse du BAS par voie solide

Dans la bibliographie, une étude visant à expliquer le cheminement réactionnel suivi par le système  $\text{BaCO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  lors du frittage réactionnel par voie solide du BAS a été publiée par Lee et Aswath [157]. Dans leur article, ils étudient les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la formation du BAS par frittage réactionnel de trois poudres précurseurs :  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  (amorphe avec une taille de particules de  $20 \mu\text{m}$ ) et  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (taille de particules :  $0,15 \mu\text{m}$ ). Ils réalisent dans un premier temps des traitements thermiques en four conventionnel suivis de trempes sur le système ternaire  $\text{BaCO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  tous les  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  entre  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ces essais sont réalisés sur les mélanges de poudres. Une particularité de ces expérimentations est le fait que ces mélanges sont introduits dans le four déjà chaud (à la température souhaitée) pour une montée en température la plus rapide possible. De plus les traitements thermiques sont réalisés sur des temps longs (entre 6 et 8 heures). Leur idée, est d'atteindre l'état d'équilibre du système à la température donnée puis de figer cet état en réalisant une trempe à l'air comme redescende en température. Les mélanges de poudres résultants sont alors analysés par DRX. Les résultats obtenus sont présentés en **tableau I.5**.

Ce procédé expérimental leur permet de déterminer les différents intermédiaires réactionnels formés aux différentes températures. Ils s'intéressent ensuite à la formation de chacune de ces phases intermédiaires. Ils étudient de la même manière (avec des frittages/trempes) les différents sous-systèmes binaires :  $\text{BaCO}_3 - \text{SiO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Les résultats obtenus pour ces systèmes sont également présentés en **tableau I.5**.

Ils s'appuient enfin sur ces différents essais et les données thermodynamiques pour identifier les réactions permettant la formation de ces intermédiaires puis du BAS.

Leur première observation est l'absence de mullite  $\text{A}_3\text{S}_2$  produite. Ce constat est en contradiction avec le diagramme de phases  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  qui révèle que la mullite est la seule phase à l'équilibre si le mélange de précurseurs est déficitaire en BaO (cf. diagramme ternaire de la **figure I.5**).  $\text{A}_3\text{S}_2$  n'est pas observé ni pour le mélange ternaire ni pour le mélange  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2$ .

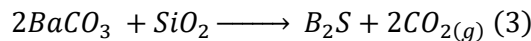
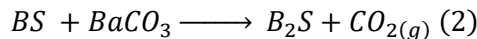
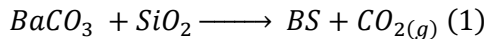
Heat treatment conditions	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2SiO <sub>2</sub> <sup>†</sup>	BaCO <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	BaCO <sub>3</sub> + 2SiO <sub>2</sub>	BaOSiO <sub>2</sub> + 0.4 wt% BaCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2SiO <sub>2</sub>
600°C, 6 h	No reaction	No reaction	W <sup>‡</sup>	W <sup>‡</sup>	No reaction	W, A <sup>‡</sup>
700°C, 6 h	No reaction	No reaction	W ↓, B <sub>2</sub> S	W ↓, B <sub>2</sub> S	W ↓, B <sub>2</sub> S	W ↓, A, B <sub>2</sub> S
750°C, 6 h	No reaction	No reaction	W ↓, B <sub>2</sub> S ↑	W ↓, B <sub>2</sub> S ↑	W ↓, B <sub>2</sub> S ↑	W ↓, A, B <sub>2</sub> S ↑
800°C, 6 h	No reaction	No reaction	W ↓, B <sub>2</sub> S ↑	B <sub>2</sub> S ↑, BS		W ↓, A, B <sub>2</sub> S ↑
850°C, 6 h	No reaction	W ↓, A ↓, BA	W ↓, B <sub>2</sub> S ↑	B <sub>2</sub> S ↑, BS ↑		W ↓, A, B <sub>2</sub> S ↑
900°C, 6 h	No reaction	W ↓, A ↓, BA ↑	B <sub>2</sub> S ↑, BS	BS <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> S ↑, BS ↑		A, B <sub>2</sub> S, BS, BA
950°C, 6 h	No reaction	W ↓, A ↓, BA ↑	B <sub>2</sub> S, BS	BS <sub>2</sub> ↑, B <sub>2</sub> S ↓, BS ↑		A ↓, B <sub>2</sub> S ↓, BS, BA ↑
1000°C, 6 h	No reaction	BA ↑	B <sub>2</sub> S ↓, BS ↑	BS <sub>2</sub> ↑, B <sub>2</sub> S ↓, BS ↑		A ↓, B <sub>2</sub> S ↓, BS ↑, BA ↑
1050°C, 6 h	No reaction	No further rxn	B <sub>2</sub> S ↓, BS ↑	BS <sub>2</sub> ↑, B <sub>2</sub> S ↓, BS ↑		H, B <sub>2</sub> S ↓, BS ↑, BA ↑
1100°C, 6 h			B <sub>2</sub> S ↓, BS ↑	BS <sub>2</sub> ↑, B <sub>2</sub> S ↓, BS		
1150°C, 8 h			B <sub>2</sub> S ↓, BS ↑			
1200°C, 6 h			No further rxn	BS <sub>2</sub> , BS		H, BA

<sup>†</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2SiO<sub>2</sub> means the raw material was prepared from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> with 1:2 molar ratio. <sup>‡</sup>Amorphous SiO<sub>2</sub> cannot be identified by X-ray diffraction.

<b>Avec:</b>	BaCO <sub>3</sub> = W	BaO = B	SiO <sub>2</sub> = S
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = A	Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> = B <sub>2</sub> S	BaSiO <sub>3</sub> = BS
	Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> = B <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = BS <sub>2</sub>	BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = BA
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub> = AS	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> = AS <sub>2</sub>	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> = A <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Hexacelsian = H

**Tableau I.5 :** Résumé des résultats obtenus par DRX [157]

Puis, ils s'intéressent à la formation d'un silicate de baryum B<sub>2</sub>S entre 700 °C et 850 °C. Dans cette gamme de température, une diminution de la quantité de BaCO<sub>3</sub> couplée à une augmentation de B<sub>2</sub>S est observée. Or d'après la bibliographie [180] et les données thermodynamiques présentées en **figure I.24** [157], [206], BaCO<sub>3</sub> ne se décompose pas avant 1000 °C. Dans le système binaire BaCO<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, les précurseurs peuvent réagir entre eux directement pour former des silicates de baryum à basse température (à partir de 700 °C) sans laisser le temps au carbonate de se décomposer [203]. Il semblerait donc que ce mécanisme se produise également dans le système ternaire. Pour expliquer la formation de B<sub>2</sub>S, trois réactions sont possibles (la numérotation des réactions de cette partie se réfère à la numérotation utilisée par Lee dans sa publication [157]) :

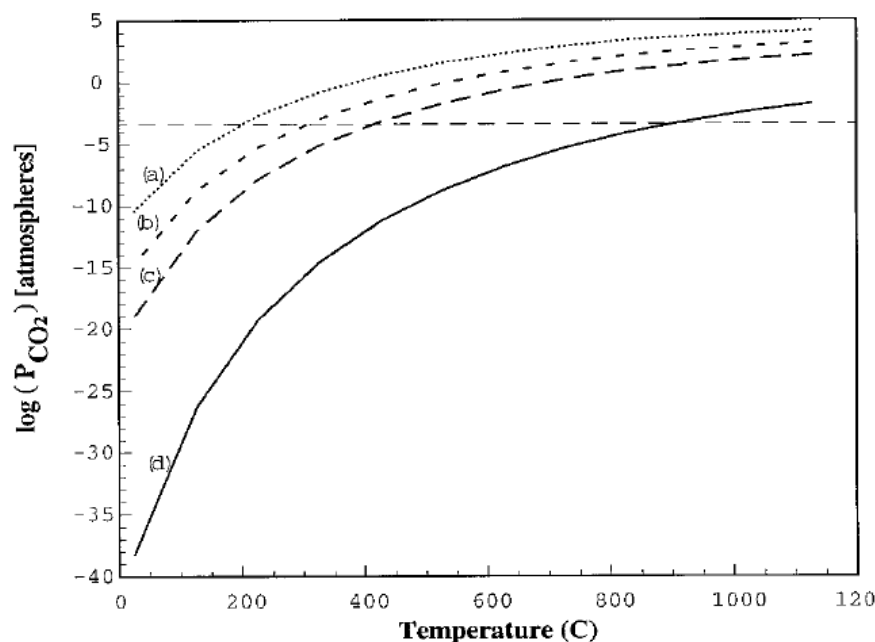


A partir de là, deux approches sont possibles :

- (i) Un procédé en deux étapes avec tout d'abord la formation de BS (*réaction (1)*) puis de B<sub>2</sub>S (*réaction (2)*). Il s'agit de l'approche la plus probable d'après la **figure I.24** et la bibliographie. En effet, d'après Keler et Glushkova [207], le BS se forme toujours en premier à 700 °C. L'absence de BS comme intermédiaire dans le **tableau I.5** est

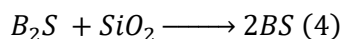
alors certainement due au fait que les auteurs utilisent une silice amorphe peu réactive. Ceci impliquant une cinétique de la *réaction (2)* plus importante que celle de la *réaction (1)*.

- (ii) Une réaction directe entre  $\text{BaCO}_3$  et la silice pour former  $\text{B}_2\text{S}$  (*réaction 3*). Cette réaction reste moins favorable thermodynamiquement que la *réaction (1)* mais toujours possible si la cinétique de la *réaction (3)* est supérieure à celle de la (1).

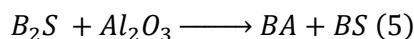


**Figure I.24 :** Pression partielle de  $\text{CO}_2$  calculée en fonction de la température pour les réactions (a)  $W + S = \text{BS} + \text{CO}_2$ , (b)  $2W + S = \text{B}_2\text{S} + \text{CO}_2$ , (c)  $\text{BS} + W = \text{B}_2\text{S} + \text{CO}_2$  et (d)  $W = \text{B} + \text{CO}_2$ . Sous air sec, la pression partielle de  $\text{CO}_2$  est  $3 \cdot 10^{-4}$  atm et  $\log[P_{\text{CO}_2}] = -3,5$  [157], [206]

Suite à cela, la formation de BS et BA entre 850 °C et 1000 °C a été étudiée par les auteurs. D'après eux, en appuyant leur argumentaire avec des expériences complémentaires détaillées dans leur publication, le BS se forme au-delà de 850 °C selon la *réaction (4)* :

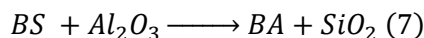


Cependant, en présence d'alumine, la *réaction (4)* semble être retardée. En effet, du fait de ce retard, c'est la *réaction (5)* qui se produit en premier à partir de 900 °C.

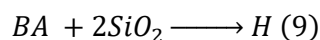


L'intermédiaire d'aluminate de baryum BA ne se forme pas dans le système ternaire comme dans le système binaire  $\text{BaCO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Lors de la synthèse du BAS,  $\text{BaCO}_3$  est entièrement consommé en réagissant avec la silice.

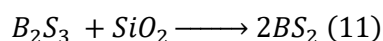
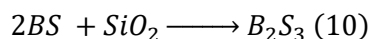
A partir 1000 °C, la quantité d'alumine ayant diminuée significativement au profit de BA (*réaction (5)*), la *réaction (4)* se produit. Ceci explique l'augmentation de la quantité de BS à partir de 1000 °C. De plus, une dernière réaction a lieu également :



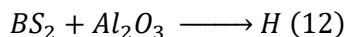
Cette réaction est suivie à plus haute température par la *réaction (9)* suivante, permettant d'obtenir le BAS hexagonal, H :



Enfin, ils expliquent les dernières réactions permettant d'obtenir le BS<sub>2</sub> et le BAS hexagonal H entre 1000 °C et 1200 °C. En s'appuyant de nouveau sur des expériences complémentaires et les données thermodynamiques, les auteurs établissent les réactions permettant d'obtenir le BS<sub>2</sub> :



Le B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> n'est pas présent dans le **tableau I.5** car la cinétique de la *réaction (11)* est plus rapide que celle de la *réaction (10)*. Le B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> formé est donc directement consommé pour former le BS<sub>2</sub>. Finalement, ce BS<sub>2</sub> va réagir avec l'alumine pour former le BAS H selon la *réaction (12)* :



Le fait que du BA soit observé à 1200 °C est certainement dû au fait que la cinétique de la *réaction (9)* est très lente.

Lee et Aswath [157] ont pu établir dans leur article un mécanisme réactionnel entre 650 °C et 1200 °C conduisant à la formation du BAS. Le schéma de réactions proposé par ces auteurs est présenté en **figure I.25**. Il apparaît que dans le système ternaire, il se produit deux chemins réactionnels permettant d'obtenir le BAS hexagonal. Un premier pouvant être appelé « chemin silicate » du fait de ses intermédiaires réactionnels silicatés. Il se conclut par la *réaction (12)*. Un second, nommé « chemin aluminate » car il utilise un aluminate de baryum BA comme intermédiaire. Ce dernier se conclut par la *réaction (9)*.

Cette étude bibliographique sur les mécanismes mis en jeu lors du frittage réactionnel du BAS permet de préciser l'évolution du système en fonction de la température.



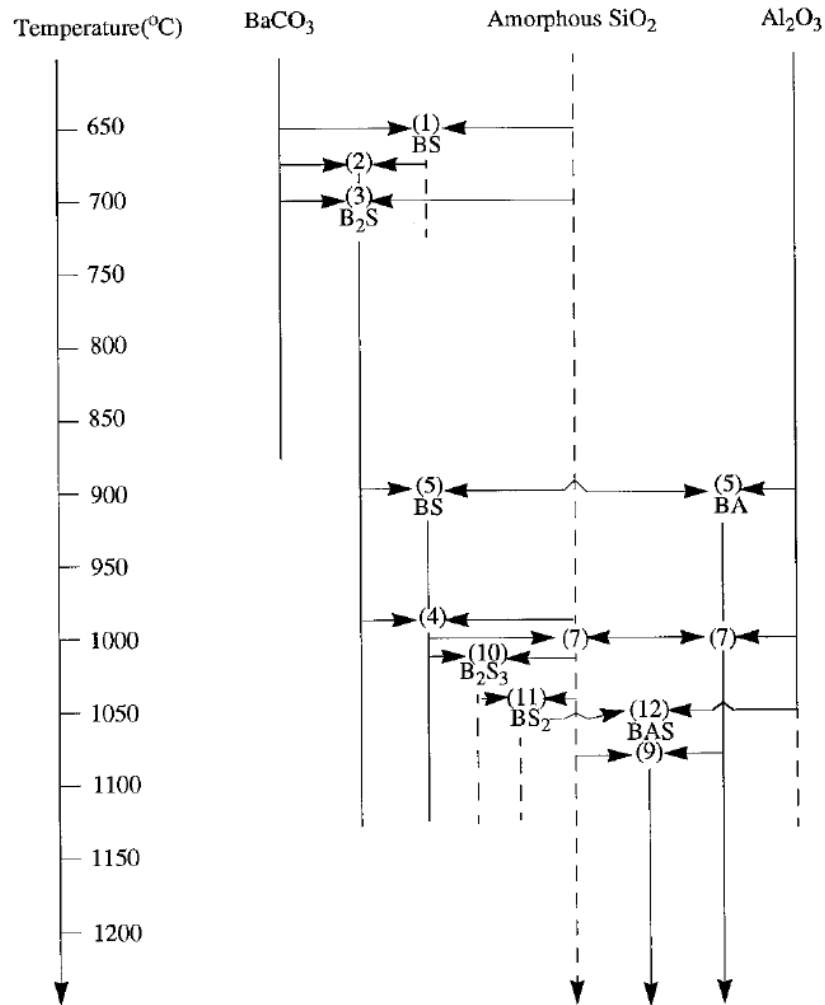


Figure I.25 : Schéma du mécanisme réactionnel mis en jeu lors de la synthèse du BAS [157]

## V. Le BAS et ses applications aux composites

Dans la bibliographie, le BAS peut être utilisé pour l'élaboration de composites à matrice céramique (CMC). La forme monoclinique est principalement privilégiée pour des applications à basse température ( $<1590$  °C) du fait de sa stabilité. En effet, les transformations de la phase hexagonale en forme orthorhombique ( $\sim 300$  °C) ou monoclinique ( $<1590$  °C) induisant des variations volumiques peuvent être rédhibitoires pour l'élaboration de composites. Ces variations volumiques pourraient engendrer des contraintes dans le matériau et sa fissuration [87]. Les renforts sont en général composés de carbure de silicium, de carbone, de nitrure de silicium ou encore d'alumine [208].

Afin d'augmenter la ténacité du BAS, un renfort en carbure de silicium SiC a été envisagé. En effet, leurs coefficients de dilatation étant proches (SiC :  $4,5 \cdot 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup> ; BAS monoclinique :  $2,3 \cdot 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup>) le SiC est alors un candidat potentiel pour le renforcement du BAS. Par exemple, Ye [209] produit lors de ses travaux un composite à matrice BAS et fibre courte de SiC (Whiskers)

par pressage à 1370 °C pendant 30 minutes. La ténacité du matériau résultant est alors de 4 MPa.m<sup>1/2</sup> et la résistance à la flexion de 400 MPa. Une autre étude [101] réalise un BAS par procédé sol-gel renforcé par des plaquettes de SiC. Ici aussi, le composite est mis en forme par pressage à chaud à 1370 °C pendant 30 minutes sous 10 MPa. Pour un composite à matrice BAS monoclinique et 30 % volumique de plaquettes de SiC, la ténacité obtenue est de 3 MPa.m<sup>1/2</sup> et la résistance à la flexion de 180 MPa. Plus récemment, Ma [149] réalise quant à lui, un composite contenant 30 % massique de BAS et 70 % de SiC (sous forme de particules) par SPS. Le traitement thermique est réalisé sur un mélange de poudre de SiC et de poudres précurseurs du BAS : BaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il se fait à 1900 °C pendant 5 minutes avec des rampes en température de 100 °C par minute et une pression appliquée de 30 MPa. La matrice obtenue est sous forme hexagonale. Le composite possède une ténacité de 7 MPa.m<sup>1/2</sup> et une résistance à la flexion de 560 MPa. Chacun de ces procédés permet d'améliorer significativement les propriétés mécaniques du BAS seul.

Une autre composition de CMC contenant du BAS largement étudiée dans la bibliographie est le composite BAS – Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. L'utilisation de nitrure de silicium s'avère alors intéressante pour améliorer les propriétés mécaniques du matériau mais également pour stabiliser la phase hexagonale du BAS. Chen et al. [123] ont par exemple produit ces matériaux avec différents taux de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par hot pressing (HP) à 1450 °C pendant 30 à 60 minutes (pression appliquée 10-20 MPa). Un composite contenant 40 % de BAS hexagonal avec une ténacité de 5,1 MPa.m<sup>1/2</sup> et une résistance à la flexion de 519 MPa est obtenu. Quander [39] et Ye [174] ont quant à eux produit ce matériau avec seulement 30 % massique de BAS respectivement en four et par SPS. Les composites obtenus possèdent alors une ténacité comprise entre 5 et 9 MPa.m<sup>1/2</sup> et une résistance à la flexion entre 600 et 1000 MPa. Ici encore, le BAS est sous forme hexagonal. En effet, il semblerait qu'en présence de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, il soit plus difficile de déstabiliser la phase hexagonale du BAS. Ceci reste tout de même un inconvénient puisque le coefficient de dilatation du nitrure de silicium est compatible non pas avec celui du BAS hexagonal mais avec celui du BAS monoclinique (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : 3,5.10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> [210]).

La composition BAS/C est également présente dans la bibliographie mais reste beaucoup moins étudiée que les deux premières [211], [212]. Ye et al. [211] ont produit un composite à fibres courtes de carbone et matrice BAS monoclinique avec 30 % volumique de fibres. Le matériau possède alors une ténacité et une résistance en flexion accrue par rapport au BAS monolithique (3,39 MPa.m<sup>1/2</sup> et 210 MPa). Néanmoins, il a été constaté que le carbone diffusait dans le BAS, ce qui risque d'affecter les propriétés diélectriques du BAS. De plus, le carbone s'oxyde [212]. Ceci rend donc ce renfort inutilisable pour des applications à haute température sous air.

Enfin, dans le but de produire un matériau avec une application à 1700 °C environ, Romain Billard a cherché à synthétiser un composite oxyde/oxyde à matrice BAS hexagonal au cours de sa thèse [44]. Son objectif était alors de produire un matériau résistant à l'oxydation à

très haute température. De plus, il lui fallait un renfort ayant un coefficient de dilatation thermique compatible avec celui du BAS hexagonal ( $8.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ). Dans ce but, il a synthétisé un composite avec une matrice BAS hexagonal et un renfort alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  :  $8.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ). Il a mis en forme et densifié ce matériau par SPS à  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  [1], [44] à partir des poudres précurseurs :  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et  $\text{SiO}_2$  et de fibres courtes d'alumine (fibres Nextel™ 610 découpées à environ 1 mm de long). Le matériau obtenu est dense mais la matrice semble comporter une quantité non négligeable de phase résiduelle (aluminat de baryum).

## VI. Positionnement du sujet

Le but de ces travaux de thèse est d'élaborer un matériau présentant des propriétés physiques similaires au composites  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ . Concernant le caractère réfractaire du matériau, sa température de fusion minimale doit être de  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

L'aluminosilicate de baryum  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  possède d'excellentes propriétés physiques, il correspond parfaitement aux spécificités requises listées précédemment comme le montre le **tableau I.6**.

	Température de fusion T ( $^\circ\text{C}$ )	Ténacité $K_{IC}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	Permittivité relative $\epsilon_r$
Spécificités requises	$> 1700$	$> 0,5$	$< 10$
$\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$	1650	$\sim 0,6$	1 - 4
BAS	1750	Monoclinique : 1,56	Monoclinique : 7,2 Hexagonale : 6,4

**Tableau I.6** : Spécificités requises, comparées aux caractéristiques du composite silice/silice et du BAS

L'étude bibliographique menée sur le BAS en partie II montre que celui-ci ne possède pas de forme stable de la température ambiante à sa température de fusion de  $1750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Seul le BAS hexagonal est stable à haute température (de  $1590 \text{ }^\circ\text{C}$  à sa température de fusion). Pour des applications à haute température (proche de  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ ), le matériau devra nécessairement être composé de BAS hexagonal. Celui-ci devra tout de même être stable à température ambiante afin d'éviter la fissuration du matériau.

De plus, afin que le matériau final soit manipulable à température ambiante, il est important d'augmenter sa ténacité. Ceci permettant également d'élaborer un matériau à porosité contrôlée. En effet, la porosité permet d'ajuster la permittivité [44]. Pour ce faire, le BAS

hexagonal doit être renforcé par un renfort fibreux. Ce renfort doit avoir un coefficient de dilatation thermique voisin de celui du BAS hexagonal, un point de fusion élevé, mais également une nature chimique le rendant résistant à l'oxydation. Parmi les matériaux de renfort, deux candidats possèdent ces spécificités : l'alumine et la mullite. Or, comme le montre les diagrammes de phases binaires des systèmes BAS –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et BAS – mullite en **figures I.16 et I.20**, la mullite forme un eutectique avec le BAS à 1554 °C. L'alumine est donc considérée comme le seul matériau de renfort possible.

Des travaux réalisés précédemment sur le sujet au sein du LCTS présentés dans cette étude bibliographique ont montré que deux voies d'élaboration permettent de fabriquer du BAS hexagonal de pureté supérieure à 80 % voire 90 % : les réactions par voie solide via les frittages SPS et UFPS. Des résidus d'alumine subsistent tout de même dans les matériaux obtenus.

Les enjeux majeurs pour ces travaux de thèse sont scindés en deux points distincts. Dans un premier temps, la compréhension des réactions impliquées dans la synthèse du BAS hexagonal en voie solide à partir de trois poudres précurseurs ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ ). Ceci, dans le but de produire du BAS hexagonal pur. Une première partie de l'étude sera consacrée à la compréhension des mécanismes réactionnels puis une seconde à la réactivité des précurseurs en fonction de quatre procédés en voie solide (SPS, UFPS, HP et four conventionnel). Une optimisation et une comparaison de ces procédés pour la synthèse du BAS hexagonal pur seront recherchées.

Dans un second temps, les frittages du BAS hexagonal monolithique et du composite BAS/alumine seront réalisés. Pour cela, deux voies de frittages seront examinées : le frittage conventionnel et le frittage réactif. Le premier nécessite la fabrication préalable de poudre de BAS hexagonal tandis que le second est réalisé à partir des trois précurseurs cités précédemment. Les quatre technologies de frittage : SPS, UFPS, HP et four conventionnel seront utilisées. Ceci permettra d'étudier l'influence de trois paramètres sur le frittage du BAS : les vitesses de montée en température, l'application d'une pression sur l'échantillon au cours du frittage et l'atmosphère de frittage.



# Chapitre II : Matériels, matériaux et méthodes

---

## Sommaire

I.	Élaboration des matériaux à cru.....	55
I.1.	Matières premières .....	55
I.2.	Procédé de préparation des mélanges de poudres.....	55
I.2.1.	Protocole.....	56
I.2.2.	Sonificateur.....	56
I.2.3.	Broyeurs planétaires .....	56
I.3.	Procédé d'élaboration à cru des composites .....	57
I.3.1.	Préparation des suspensions et tissus de fibres.....	57
I.3.2.	Imprégnation des tissus .....	58
II.	Techniques de frittage des matériaux.....	59
II.1.	Spark Plasma Sintering (SPS) .....	59
II.2.	Ultra Fast Pressureless Sintering (UFPS).....	61
II.3.	Four conventionnel .....	62
II.4.	Hot Pressing (HP) .....	63
III.	Techniques de caractérisation .....	65
III.1.	Caractérisations microstructurales.....	65
III.1.1.	Diffraction aux Rayons X (DRX) .....	65
III.1.2.	Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	66
III.1.3.	Détermination de la taille des grains.....	68
III.1.4.	Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD).....	69
III.2.	Caractérisations physiques.....	70
III.2.1.	Granulométrie .....	70
III.2.2.	Pesée hydrostatique.....	71

III.2.3. Analyse Thermique Différentielle (ATD), Analyse Thermogravimétrique (ATG) et spectrométrie de masse .....	72
III.2.4. Dilatométrie .....	72
III.2.5. Four à induction .....	73
IV. Conclusions .....	74

---

# I. Élaboration des matériaux à cru

## I.1. Matières premières

Lors de ces travaux de thèse, seuls des procédés d'élaboration en voie solide du BAS sont utilisés. Les matières premières utilisées pour ces procédés sont des poudres précurseurs du BAS (tableau II.1).

Produit	Formule chimique	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Pureté (% <sub>massique</sub> )	Référence fournisseur
Carbonate de baryum	$\text{BaCO}_3$	3,4	99	Alfa Aesar A13195
Silice cristallisée	$\text{SiO}_2$	1,4	99,5	Alfa Aesar 13024.A3
Alumine	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,2	99,95	Alfa Aesar 42573.A3

*Tableau II.1 : Poudres des précurseurs utilisées durant la thèse*

Pour ce qui est de l'élaboration des composites, des fibres Nextel™ 610 (3M) ont été choisies. Elles sont composées à 99 % d'alumine avec des traces de ferrite et de silice (tableau I.1). Elles possèdent un diamètre compris entre 10 et 12  $\mu\text{m}$  avec une résistance à la rupture de 3,3 GPa. Le produit commercial se présente sous la forme de tissus DF11. Il s'agit d'un tissu de 0,25 mm d'épais après désenzymage, de masse 370  $\text{g}/\text{m}^2$  et de 1500 deniers [213].

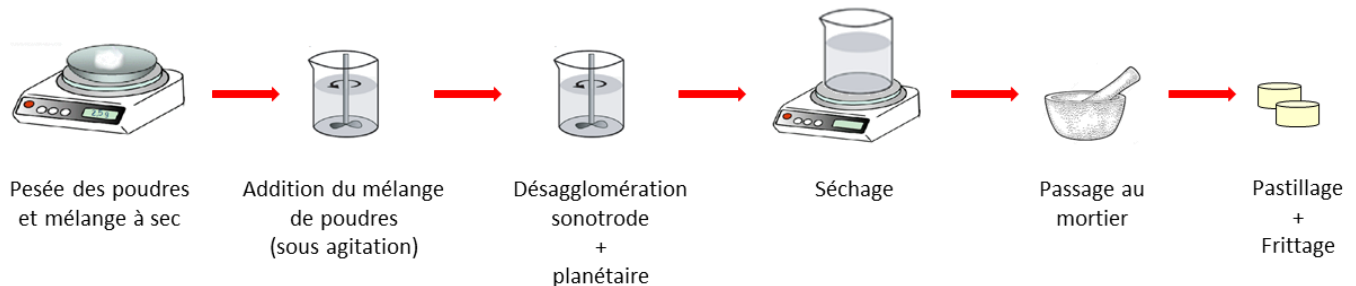
## I.2. Procédé de préparation des mélanges de poudres

Le frittage réactionnel du BAS en voie solide se fait à partir d'un mélange de poudres précurseurs. Ces poudres :  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont mélangées selon un protocole précis qui a été développé au cours des travaux de thèse (figure II.1).



### I.2.1. Protocole

Le protocole de préparation des mélanges de poudres précurseurs est illustré en **figure II.1** ci-dessous.



*Figure II.1 : Protocole de préparation des mélanges de poudres*

Tout d'abord, les différentes poudres sont pesées et mélangées à sec dans un même récipient. Les masses sont déterminées afin d'obtenir la composition stœchiométrique du BAS. Ce mélange est ensuite mis en suspension dans l'eau sous agitation. La suspension résultante reste alors 10 minutes sous agitation. Il vient après une étape de désagglomération impliquant un passage au sonificateur pendant 30 secondes (pulse 3 secondes ultrasons / 2 secondes de pause), un passage au broyeur planétaire pendant 5 cycles de 2 minutes de rotation pour 1 minute de pause à 300 rotations par minute puis un passage au sonificateur équivalent au premier. La suspension obtenue est alors séchée sur une plaque chauffante à 120 °C. Après séchage, le mélange de poudres est passé au mortier puis préparé pour le frittage. Cette préparation peut être un remplissage des moules en graphite (SPS et HP) ou un pastillage (four et UFPS). Pour le pastillage, des pastilles de 13 mm de diamètre sont compactées à 10 MPa.

### I.2.2. Sonificateur

Le sonificateur permet de disperser et mélanger les poudres en suspension mais également de fragmenter les agrégats de poudres. Le sonificateur utilisé au LCTS est un vibrocell 75401. Lors de son utilisation, il est réglé sur une amplitude de 30 %.

### I.2.3. Broyeurs planétaires

Lors de la préparation des mélanges, une étape de désagglomération au broyeur planétaire est effectuée. Ce dispositif est constitué d'un plateau tournant dans un sens sur lequel sont fixées deux jarres ou bols de broyage (un premier contenant l'échantillon et les billes de broyage et un second jouant le rôle de contrepoids) tournant sur elles-mêmes dans le sens opposé. L'échantillon est alors fragmenté par l'effet de friction généré entre les billes et la paroi du bol. A partir d'une certaine vitesse, la force centrifuge décroche l'échantillon et les billes de la paroi intérieure du

bol. Les billes de broyage traversent le bol en diagonale, à une vitesse extrêmement élevée, et fragmentent l'échantillon sur la paroi opposée.

Pour l'élaboration de mélanges en petites quantités, un broyeur planétaire Pulverisette 7 de la marque Fritsch présent au LCTS est utilisé (**figure II.2 a**). Un bol de 80 mL et des billes de 5 mm de diamètre en corindon (alumine) sont employées. Ce broyeur réalise un rapport de rotation 1 : -2 entre la vitesse de rotation du plateau et la vitesse de rotation des jarres. C'est-à-dire que si le plateau tourne à une vitesse de 300 tours/min (désagglomération), les jarres tournent quant à elles à une vitesse de 600 tours/min en sens inverse.

Lorsqu'il est question de préparer des mélanges en grandes quantités, un broyeur Pulverisette 5 de la marque Fritsch présent à l'IRCER et au CEA le Ripault est utilisé. Il s'agit d'un dispositif permettant de réaliser des broyages avec des bols de 250 mL en corindon ainsi que des billes de 10 mm de diamètre (**figure II.2 b**). Celui-ci propose un rapport de rotation 1 : -2,19.



**Figure II.2 :** a) Broyeur Pulverisette 7 b) Broyeur Pulverisette 5 [214], [215]

Ces broyeurs utilisent des billes de corindon. Si jamais il y avait une pollution par les billes, celle-ci serait de moindre effet car les billes ont la même composition que les renforts du composite.

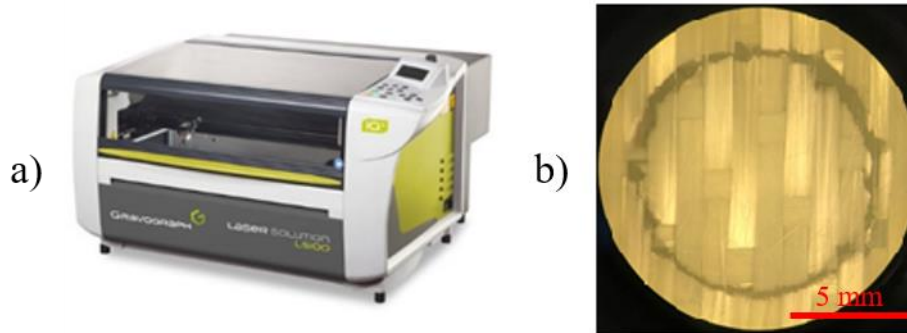
## I.3. Procédé d'élaboration à cru des composites

### I.3.1. Préparation des suspensions et tissus de fibres

Pour la préparation des suspensions, les poudres peuvent être un mélange de poudres précurseurs de BAS ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) ou une poudre de BAS préalablement synthétisée. Elles sont pesées à sec puis ajoutées au solvant sous agitation. Le solvant utilisé est l'eau et les suspensions préparées sont chargées à 30 %<sub>volumique</sub> de poudres. Une étape de désagglomération identique à celle utilisée pour la préparation des mélanges de poudres (partie I.2.1) est ensuite réalisée. Le pH naturel de la suspension est conservé.

Les tissus de fibres Nextel™ 610 sont découpés au CEA Le Ripault par découpe LASER à l'aide d'une machine de chez Gravograph de model Laser Solution LS100Ex (**figure II.3.a**).

Avant d'être découpés, les tissus sont désenzymés en four sous air à 900 °C pendant 8 heures. La découpe LASER se fait ensuite avec 100 % de la puissance de la machine (40W) et 5 % de vitesse. Pour cette étude, des disques de 10 mm de diamètre sont découpés comme le montre la **figure II.3.b).**



**Figure II.3 :** a) Machine LS100Ex b) Découpe LASER de fibre Nextel™ 610 [216]

### I.3.2. Imprégnation des tissus

Une fois les suspensions de poudres précurseurs de la matrice préparées et les tissus de fibres découpés, ceux-ci doivent être imprégnés par les poudres. Au cours de ces travaux de thèse, l'imprégnation manuelle par immersion a été utilisée.

Pour cela, les suspensions de poudres sont chargées à 30 % volumique. En effet, il est important que celles-ci ne soient pas trop liquides afin que les poudres ne s'écoulent pas du tissu de fibres avant le séchage. Les disques de tissus sont immergés pendant quelques secondes dans la suspension de manière à ce qu'il y ait un mouillage suffisant. Le disque imprégné est ensuite déposé sur une plaque de verre. L'opération est réalisée une seconde de fois, puis le second disque est empilé sur le premier. Une pression manuelle est appliquée sur les tissus empilés afin de favoriser l'imprégnation des tissus par les poudres mais également pour retirer l'excédent de suspension. Les composites réalisés au cours de ces travaux comportent trois à quatre couches de tissus. L'échantillon est ensuite séché à 50 °C en étude pendant 2 heures (**figure II.4**).



**Figure II.4 :** Composite cru imprégné par immersion manuelle puis séché à l'étuve

## II. Techniques de frittage des matériaux

Quatre moyens de frittage (SPS, HP, UFPS et four conventionnel) sont évalués pour élaborer le BAS. Le choix de ces quatre techniques permet d'évaluer la synthèse du BAS selon trois critères : la vitesse des rampes en température, la présence ou non d'une pression appliquée au cours du frittage et la nature de l'atmosphère de frittage.

### II.1. Spark Plasma Sintering (SPS)

Le Spark Plasma Sintering ou SPS est le procédé qui a permis à Romain Billard d'obtenir les meilleurs résultats sur la synthèse du BAS au cours de sa thèse avec un échantillon composé à plus de 80 % de BAS hexagonal [44].

Le SPS, également appelé frittage « flash », est un procédé de frittage qui combine l'application d'une pression uni-axiale et un courant électrique. La chauffe se fait sous l'effet du courant pulsé. Pour un matériau conducteur électrique, le courant passe à travers le moule en graphite et l'échantillon. Le chauffage se fait alors par effet joule. Pour un matériau isolant, celui-ci ne passe qu'à travers le moule et les pistons en graphite. Le chauffage se fait par conduction thermique [217]. Ce procédé permet de réaliser des rampes en température extrêmement rapides (100 °C/min).

La machine SPS utilisée au cours de ces travaux de thèse est celle de l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux). Il s'agit d'un modèle SPS – 511S (DR. SINTER LAB) (**figure II.5**). Elle possède une intensité maximale de 1000A, une charge maximale de 5T et peut monter jusqu'à 2500 °C. Elle permet de travailler sous différentes atmosphères : sous vide, sous argon ou sous azote. La taille maximale des échantillons frittibles avec cette machine est de 50 mm de diamètre selon la température et la pression applicable.

Pour les essais de cette étude, les traitements de frittage sont réalisés sous vide avec des matrices de 10 mm de diamètre. Pour cette taille de matrice, la pression appliquée peut varier entre 40 MPa et 100 MPa. En effet, 40 MPa est la pression minimale qui permet d'assurer le contact des pistons avec les électrodes et la poudre. Etant donné que l'objectif final de ces travaux est d'élaborer un composite à fibres longues tissées, la pression minimale de 40 MPa sera employée pour les essais de frittage par SPS pour éviter la rupture des fibres.

Les matrices et pistons utilisés pour les essais sont constitués de graphite de nuance 2333, achetés chez Mersen (**tableau II.2**).



*Figure II.5 : Installation de SPS à l'ICMCB*

Propriétés	Valeurs
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	1,86
Porosité (%)	6
Dureté (Rockwell)	95
Résistance à la flexion (MPa)	76
Résistance à la compression (MPa)	167
Coefficient de dilatation (.10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	6,0
Résistivité électrique (μΩ.cm)	1,600
Conduction thermique (W.m <sup>-1</sup> .°C <sup>-1</sup> )	81
Taille de grain (μm)	5

*Tableau II.2 : Propriétés du graphite 2333 (composant des moules et pistons) [218]*

Pour la préparation des échantillons, la poudre est placée dans les matrices graphites. Au préalable, une feuille de Papyex® de 0,5 mm d'épaisseur (laminée si nécessaire) est placée entre la matrice et la poudre. Des disques de même diamètre que celui des pistons sont également découpés dans du Papyex® et placés entre la poudre et les pistons. Ceci permet de protéger la matrice et les pistons mais également d'empêcher l'adhésion du matériau. De plus, une couche de nitrure de bore ( $\text{BN}_{\text{hexagonal}}$ ) est déposée avec une bombe aérosol sur les parties du Papyex® qui sont en contact avec la poudre. Cette couche de BN va permettre de limiter la diffusion du carbone au sein du matériau. Le BN est un conducteur thermique et un isolant électrique. Le chauffage se fera donc par conduction. Les frittages étant réalisés à des températures supérieures à 1200 °C, ces matrices sont également entourées par un feutre carbone. Il permet de limiter les pertes de chaleur du système par rayonnement, de protéger l'enceinte de ce rayonnement de la matrice carbone à partir de 1200 °C et de contenir le moule s'il venait à éclater lors du chauffage sous charge.

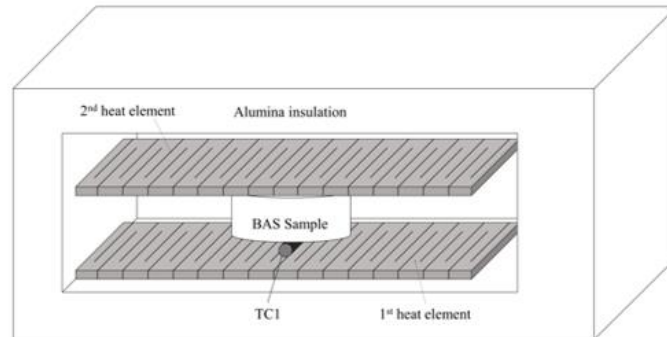
Enfin, lors du traitement thermique, différents paramètres peuvent varier sur la machine SPS. En plus du choix de l'atmosphère (sous vide) et de la pression appliquée au cours du frittage (40 MPa), la périodicité des pulses de courant est fixée à 12 ms ON et 2 ms OFF. Les rampes en température sont de 100 °C/min. Une optimisation du cycle thermique utilisé pour le frittage du BAS sera quant à elle présentée en chapitre III.

## II.2. Ultra Fast Pressureless Sintering (UFPS)

L'UFPS est un procédé de frittage développé par la société Galtenco Solutions. Cette technique permet de réaliser des frittages avec des rampes en température très élevées, équivalentes à celles du SPS, mais sans pression appliquée sur l'échantillon ni de courant électrique [90]. Le chauffage de la pièce pré compactée à cru se fait à l'aide de différentes résistances en graphite sous vide (atmosphère similaire à celle du SPS) (**figure II.6**). Chaque résistance est reliée à une source de courant et un capteur de température (thermocouple). Chacune d'entre elles est contrôlée indépendamment sur le logiciel de commande. L'échantillon est, quant à lui, posé sur un diffuseur en graphite dans lequel sont placés les thermocouples (le diffuseur n'apparaît pas sur les schémas en **figure II.6** afin de faciliter la visualisation du système). Ceci permet de mesurer la température au plus proche de l'échantillon. Ce système de mesure de température est un réel avantage car il permet d'avoir un contrôle de la thermique très précis au cours du frittage. La taille et la forme des résistances ainsi que leur nombre et leur position dans le four par rapport à la pièce à fritter sont variables et sont conditionnées par la géométrie de la pièce à fritter. Celles-ci sont optimisées à l'aide de simulations numériques, de manière à ce que le chauffage de la pièce soit uniforme.

Lors de cette étude, seules des pastilles de 13 mm de diamètre sont frittées par UFPS (**figure 6 (a)**). Deux résistances identiques pouvant délivrer une puissance de 1 kW sont placées au-dessus et en-dessous de la pastille. Ces résistances sont pilotées par un seul thermocouple TC1

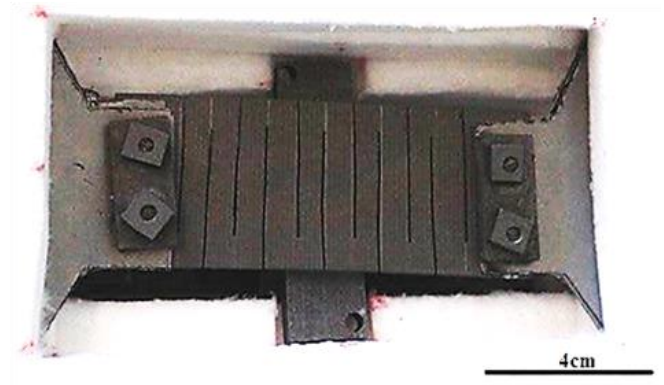
(elles chauffent de manière identique). Pour la préparation des échantillons préalable au frittage, les mélanges de poudre sont compactés sous forme de pastille sous 10 MPa pendant une minute. Lors du frittage, les rampes en température sont identiques à celle réalisées au SPS (soit 100 °C/min) et un cycle thermique sera développé au chapitre III de ce manuscrit.



a)



b)



c)

**Figure II.6 :** Descriptions du four UFPS et des éléments chauffants développés par Galtenco Solutions (a) : configuration du four pour une pastille, b) : photographie de l'extérieur du four, c) : photographie d'une résistance graphite)

### II.3. Four conventionnel

L'appareil utilisé est un four à moufle de Nabertherm modèle LHT 08/17 présenté en **figure II.7**. Il s'agit d'un modèle pouvant chauffer jusqu'à 1750 °C sous air avec des résistances en MoSi<sub>2</sub>. Les frittages sont réalisés dans des creusets en alumine. Les rampes en température sont de 10 °C/min. Les cycles thermiques utilisés seront présentés aux chapitres III et IV. Avant frittage, les échantillons traités en four conventionnel sont généralement compactés sous forme de pastille à 10 MPa de pression pendant une minute.

Les frittages en four conventionnel permettent dans cette étude d'illustrer un frittage sans pression appliquée et avec des rampes en température lentes pour le frittage du BAS hexagonal.



*Figure II.7 : Photographie du four Nabertherm LHT 08/17*

Lors des travaux de thèse, des traitements thermiques interrompus en four conventionnel sont réalisés. Des pastilles de mélange de poudres précurseurs ( $\text{SiO}_2$  cristallisée/ $\text{BaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sont réalisées puis chauffées en four conventionnel tous les 100 °C à des températures comprises entre 600 °C et 1600 °C. Le cycle thermique est composé seulement d'une rampe de 10 °C/min jusqu'à la température finale. Un palier de 5 min est tout de même réalisé afin d'éviter tout phénomène de retard venant du four et de s'assurer que l'échantillon est bien à la température souhaitée. Enfin une trempe à l'air est faite pour figer les phases constituant le matériau à cette température.

## II.4. Hot Pressing (HP)

Le schéma du procédé HP est très similaire à celui du frittage SPS (**figure II.8**). La différence majeure entre ces deux technologies de frittage est au niveau de la méthode de chauffage. Contrairement au SPS qui utilise un courant pulsé, le Hot Pressing chauffe à l'aide d'éléments chauffants en graphite placés à l'extérieur du moule (**figure II.8**). Il s'agit d'un chauffage indirect. L'enceinte et le moule sont chauffés comme dans un four conventionnel, par convection. Puis le moule chauffe l'échantillon. De ce fait, les rampes en température sont lentes comme pour un four conventionnel.

Lors de ces travaux de thèse, le four HP utilisé est celui de l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) à Limoges. Il s'agit d'un LPA Goliath produit par la société LPA industrie (**figure II.9**). Il peut monter à une température maximale de 1850 °C et une force d'environ 2,5



tonnes. Les traitements thermomécaniques sont réalisés sous argon. La préparation des échantillons est identique à celle utilisée pour les échantillons traités par le procédé SPS.

Pour l'élaboration d'échantillons de 10 mm de diamètre, des moules et pistons en graphite similaires à ceux utilisés en SPS sont employés. La pression appliquée est alors la pression minimale applicable par la machine sur ces tailles de moule : 70 MPa.

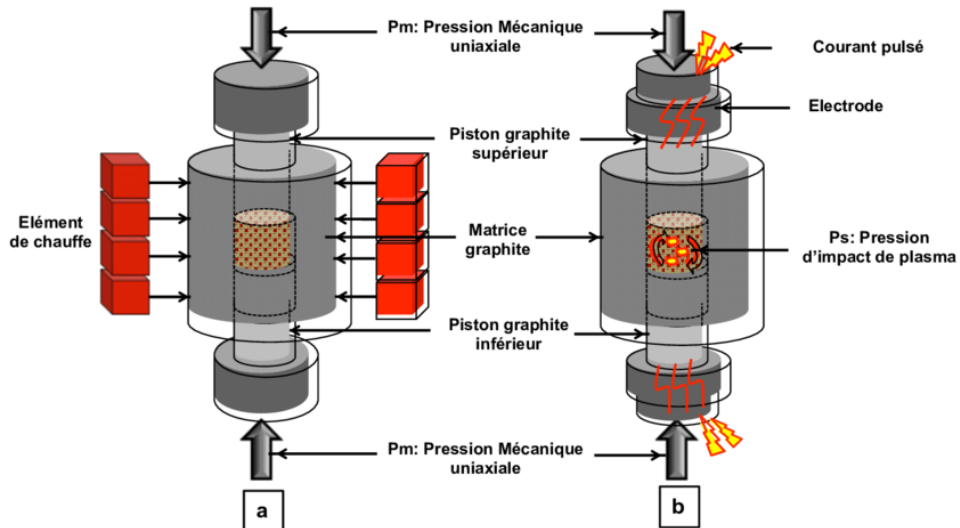


Figure II.8 : Schéma des systèmes de frittage HP (a) et SPS (b) [219]



Figure II.9 : Photographie du four HP de l'IRCER

L'élaboration de pièces de BAS hexagonal monolithique de grande taille (diamètre 50 mm) a également été réalisée. Pour ce faire, une force de 2,5 T est alors appliquée (pression maximale applicable sur ces tailles de moules : 12 MPa).

Les rampes en température sont de 10 °C/min, les cycles thermiques complets seront présentés en détails dans les chapitres suivants.

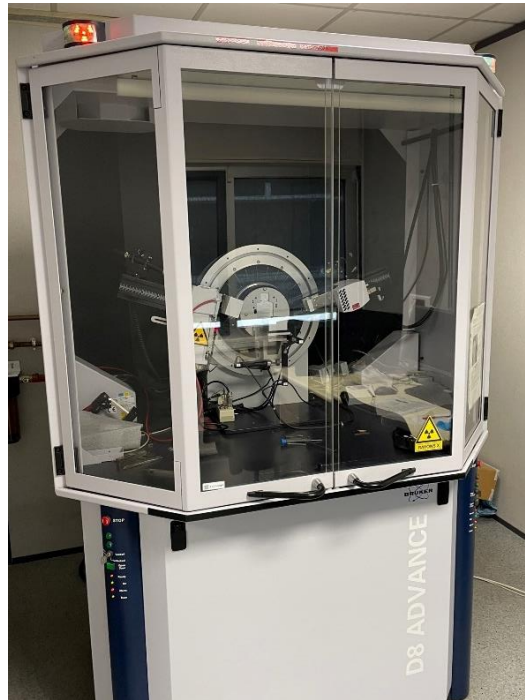
## III. Techniques de caractérisation

### III.1. Caractérisations microstructurales

#### III.1.1. Diffraction aux Rayons X (DRX)

L'équipement utilisé au LCTS pour faire ces DRX est un diffractomètre D8 Advance de chez Bruker équipé avec une anticathode de cuivre (**figure II.10**). Les mesures sont réalisées en configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ). Pour les mesures sur les poudres, les acquisitions se font sur la plage angulaire 10 – 90° avec un pas de 0,009° et un temps d'analyse de 0,3 seconde par pas. Une fente fixe de 0,6° est alors utilisée. Pour les mesures sur les massifs tels que des pastilles, une fente variable dépendant de la taille de l'échantillon est choisie (pouvant aller de 4 à 20 mm). La plage angulaire analysée est alors 10 – 80° avec un pas de 0,019° et un temps par pas de 0,9 seconde.

Dans les prochains chapitres, les diffractogrammes présentés sont normalisés et tracés sur des plages angulaires plus courtes : de 18° à 45°. Ceci permet de faciliter la visualisation des pics et la lecture du diffractogramme. Après l'acquisition, les résultats sont traités à l'aide du logiciel EVA. Celui-ci permet d'identifier les différentes phases cristallisées présentes dans le matériau, mais également de les quantifier (semi-quantitatif). Pour cela, la base de données PDF 4+ de ICDD est utilisée. Le **tableau II.3** présente les différentes phases observées en DRX ainsi que les fiches de références.



**Figure II.10** : Photographie du diffractomètre D8 Advance du LCTS

Phase	Notation	Numéro de fiche PDF
BaCO <sub>3</sub>	W	04-015-3221
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	00-042-1468
SiO <sub>2</sub>	S	00-046-1045
BaSiO <sub>3</sub>	BS	00-026-1402
Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> S	00-026-1403
BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BS <sub>2</sub>	00-026-0176
Ba <sub>3</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>13</sub>	B <sub>3</sub> S <sub>5</sub>	00-026-0179
BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	BA	00-017-0306
Hexacelsian	H	01-072-7502

**Tableau II.3** : Liste des phases présentes et des références des matériaux de cette étude

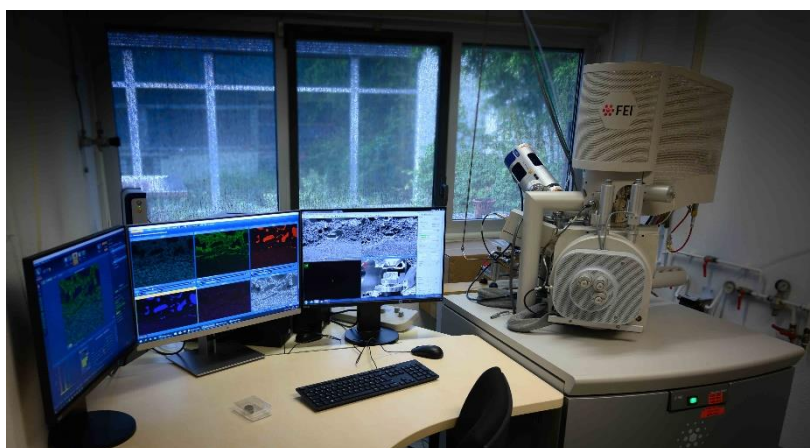
### III.1.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Après enrobage dans de la résine époxy et polissage, les matériaux élaborés sont observés au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Etant donné le caractère isolant des matériaux produit lors de ces travaux de thèse, le dépôt d'une fine couche d'or-palladium en surface de l'échantillon poli est nécessaire avant l'observation. Ceci permet de faciliter l'évacuation des électrons.

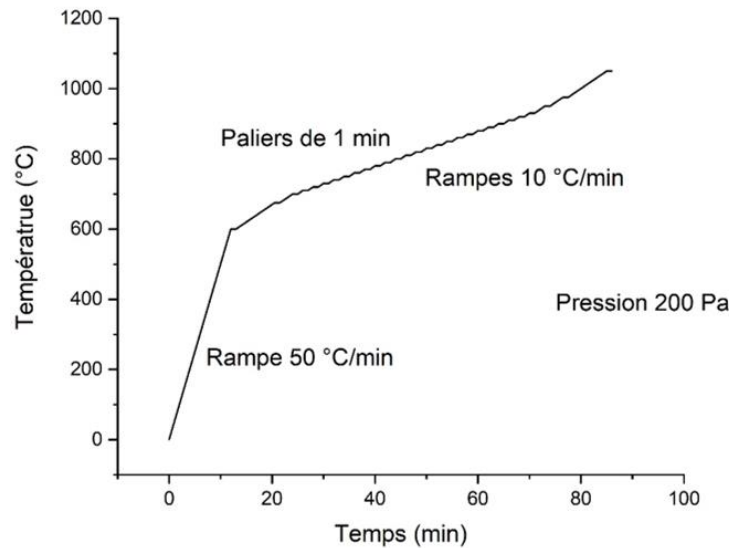
Au LCTS, l'appareil utilisé est un MEB Quanta 400 FEG de chez FEI (**figure II.11**). Il est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires permettant d'analyser la topologie de l'échantillon et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés pour observer les différentes phases présentes dans le matériau. Il possède également un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) qui permet d'identifier les compositions élémentaires des phases observées avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés.

Lors des observations, la tension est généralement fixée à 10 kV avec une taille de spot de 3 et un diaphragme objectif de 5. Cependant, pour une analyse EDS, afin d'avoir un temps mort compris entre 20 et 40 %, la tension est fixée à 5 kV. Les tailles de spot et diaphragme sont quant à eux, réglables entre 3 et 5.

Une observation au MEB en température est également réalisée à l'IRCER. L'appareil utilisé était un modèle similaire à celui du LCTS : un Quanta 450 FEG de chez FEI. Une platine chauffante de la marque ThermoFisher pouvant aller jusqu'à 1400 °C est utilisée pour le traitement thermique. L'observation s'est faite sur un éclat très fin de pastille. Pour cette analyse, les conditions d'observation sont fixées à une tension de 15 kV, une taille de spot de 4 et un diaphragme objectif de 4. L'enceinte est placée en mode « low vacuum » à 200 Pa, ceci afin d'éviter les phénomènes de charge liés au caractère isolant des poudres. La pression de gaz est donc réduite. Au cours de la manipulation, il est très important d'observer en permanence la même partie de l'échantillon afin de pouvoir comparer les micrographies prises en fonction de la température. Dans un premier temps, une micrographie est prise à température ambiante puis une montée en température à 50 °C/min jusqu'à 600 °C est faite. Aucune micrographie n'est prise pendant cette montée car il ne se passe rien de visible. A partir de là, la montée en température ralentit à 10 °C/min et des micrographies sont prises à différents grossissements tous les 25 °C jusqu'à 700 °C. Ensuite, les micrographies sont prises tous les 10 °C jusqu'à 930 °C. Enfin trois dernières micrographies sont prises à 950 °C, 975 °C et 1050 °C. A partir de 1050 °C, il devient impossible d'observer correctement l'échantillon (**figure II.12**).



*Figure II.11 : Photographie du MEB présent au LCTS*



**Figure II.12 :** Cycle thermique réalisé au cours de l'observation au MEB en température

### III.1.3. Détermination de la taille des grains

Afin de comparer différentes technologies de frittage pour le frittage du BAS, la taille des grains de BAS formés dans les échantillons frittés est une donnée intéressante. Dans le but de déterminer cette taille de grain, un protocole expérimental a été mis en place. Les tailles de grains ne sont alors pas observables directement par MEB (**figure II.13 (a)**). Il est nécessaire de faire apparaître les joints de grains. Pour ce faire, une attaque thermique est réalisée sur l'échantillon.

Cette attaque thermique est faite dans un four à moufle, sous air, dans un creuset en alumine, à 1000 °C pendant 30 minutes. La montée en température est de 10 °C/min et la descente selon l'inertie du four. L'échantillon est ensuite métallisé puis observé au MEB (**figure II.13 (b)**).

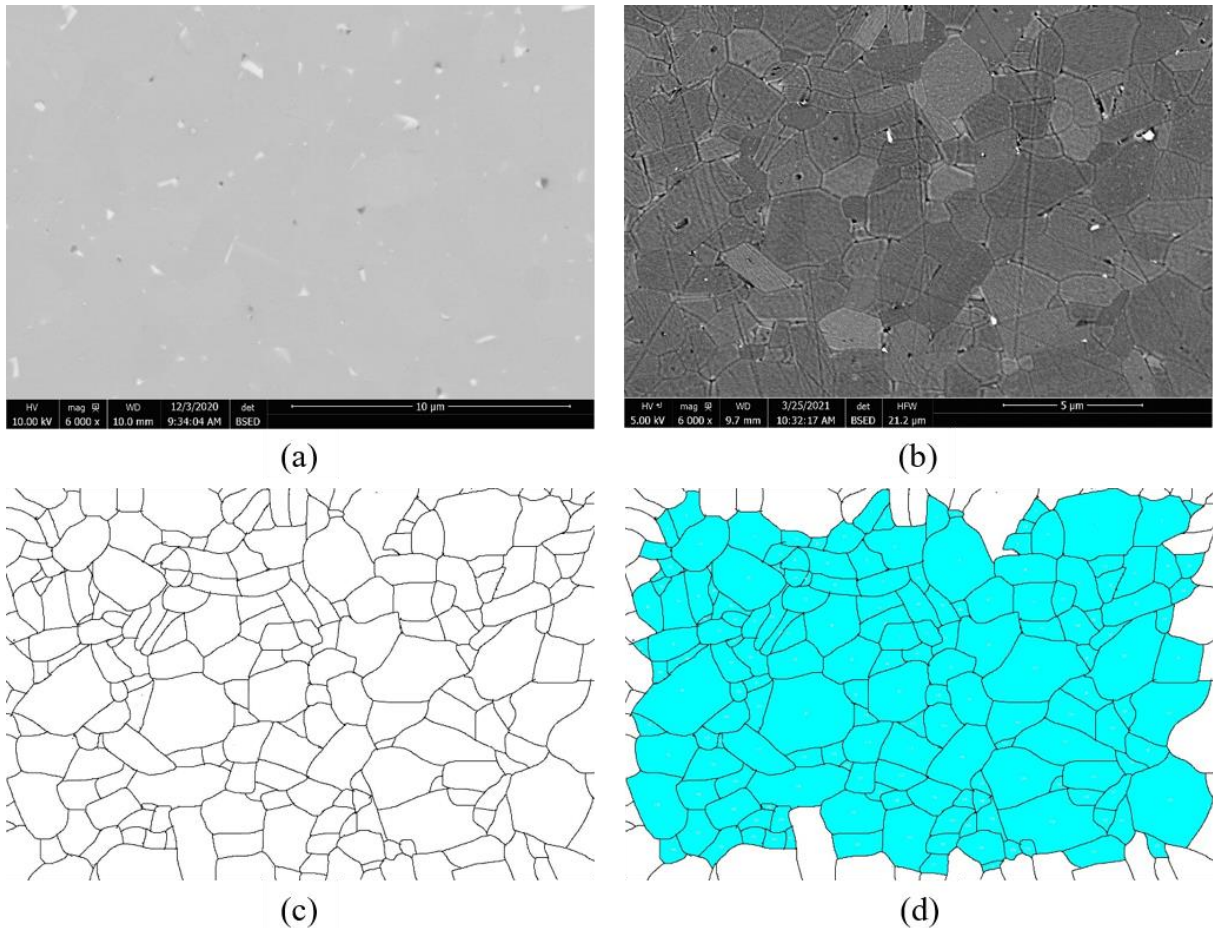
Un traitement d'image à l'aide du logiciel Image J permet finalement de segmenter l'image (**figure II.13 (c)**) et de déterminer la surface des particules apparentes (**figure II.13 (d)**).

Un diamètre équivalent pour chaque particule peut alors être calculé à partir de ces aires à l'aide de la formule suivante :

$$d_{eq} = 2 * \sqrt{\frac{S}{\pi}} \text{ avec } S \text{ la surface du grain (Equation II.1)}$$

Ces données sont alors traçables sous forme d'histogramme et il est possible de calculer le diamètre équivalent moyen. De manière générale, cette méthode permet d'analyser entre 300 et 600 grains.

Afin de compléter ces mesures, les tailles de grains ont également été déterminées par EBSD.



**Figure II.13 :** Détermination de la taille des grains de BAS à partir d'un cliché MEB (avant (a) et après (b) attaque thermique, après segmentation (c) et analyse de l'aire des particules (d))

### III.1.4. Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)

L'EBSD (Electron Backscatter Diffraction) ou diffraction d'électrons rétrodiffusés est une technique d'analyse cristallographique locale basée sur l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés. Elle permet de relier la cristallographie à la microstructure de l'échantillon. L'EBSD peut être utilisée pour analyser la morphologie et la taille des grains d'un matériau mais également cartographier une orientation cristalline, et identifier des phases.

L'EBSD est employée pour compléter l'analyse de taille de grains des échantillons élaborés, cartographier les phases et observer la présence d'une quelconque orientation cristalline préférentielle. Les clichés EBSD permettent également de déterminer la porosité dans les échantillons (par analyse d'image). Les analyses ont été réalisées au Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing à Toulouse. L'appareil utilisé est une caméra Symmetry S2 de chez Oxford Instruments, équipée de 5 détecteurs FSD, permettant de traiter jusqu'à 4000 clichés par seconde. Elle est implantée sur un MEB FEG JEOL JSM 7100F. Les observations

sont réalisées à 20kV, 20 nA, une distance de travail de 15 mm avec un grossissement x 1500. Ceci avec un mode « speed 1 » et un pas de 0,1  $\mu\text{m}$ .

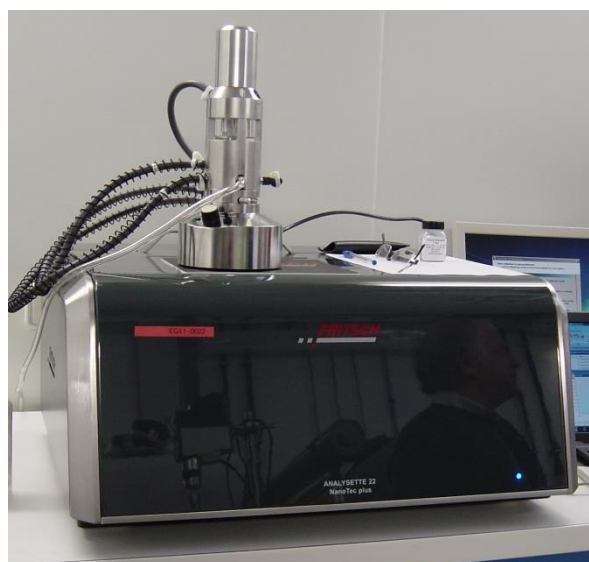
## III.2. Caractérisations physiques

### III.2.1. Granulométrie

La granulométrie LASER est une technique d'analyse permettant de déterminer la distribution des tailles de particules d'une poudre en suspension. Les mesures granulométriques sont réalisées sur les poudres commerciales afin de vérifier les données fournisseurs mais aussi après les différentes étapes de broyage nécessaires aux préparations des mélanges.

L'appareil utilisé au LCTS est un granulomètre Fritsch Analysette 22 nanotec plus (**figure II.14**). Il possède une plage de mesure totale comprise entre 0,01 et 2000  $\mu\text{m}$ . Pour des poudres de tailles supérieures à 0,1  $\mu\text{m}$ , la théorie de Fraunhofer basée sur la mesure d'intensité du rayonnement LASER diffracté par les particules et d'angle de diffraction, est exploitée. A l'inverse, pour des particules plus fines, il s'agit de la théorie de Mie. Elle est basée sur le calcul, à l'aide de l'indice de réfraction des matériaux analysés.

Pour les analyses, les poudres sont dispersées dans de l'eau. La suspension résultante est passée à la sonotrode pendant au moins 1 minute à 30 % de puissance avec 3 secondes d'ultrasons et 2 secondes de pause.



*Figure II.14 : Granulomètre Fritsch du LCTS*

### III.2.2. Pesée hydrostatique

La porosité ouverte des échantillons est mesurée par pesée hydrostatique. Cette méthode, aussi appelée mesure de porosité ouverte à l'eau se base sur le principe de la poussée d'Archimède. Tout d'abord, les échantillons sont pesés à sec afin d'obtenir une première mesure de masse : la masse sèche notée  $m_{sec}$ . Ensuite, ils sont plongés dans un bécher rempli d'eau et placé sous vide dans un dessiccateur pendant au moins 7 heures. Cette étape permet à l'eau de pénétrer correctement dans les pores des échantillons. Suite à cela, les béchers sont utilisés dans le montage présenté en **figure II.15**.



**Figure II.15** : Montage de pesée hydrostatique du LCTS

Deux nouvelles valeurs de masses des échantillons sont alors mesurées. La masse immergée notée  $m_{im}$  et la masse totale notée  $m_{tot}$ . La masse immergée est mesurée en plaçant l'échantillon sur la grille plongée dans l'eau et visible en **figure II.15**. Elle correspond à une moyenne de 5 relevés consécutifs. Une fois ces mesures réalisées, l'échantillon est sorti du bécher et égoutté en surface sur un papier mouillé de manière à ce que l'eau présente dans les pores soit toujours présente. L'échantillon est alors de nouveau pesé pour avoir sa masse totale. La mesure de ces trois masses permet de remonter jusqu'aux valeurs de densité apparente ( $d_{app}$ ), densité vraie ( $d_v$ ) et porosité ouverte ( $P_o$ ) par le calcul, à l'aide des équations suivantes :

$$P_o = \frac{m_{tot} - m_{sec}}{m_{tot} - m_{im}} \quad (\text{Equation II.2})$$

$$d_v = \frac{m_{sec}}{m_{sec} - m_{im}} \quad (\text{Equation II.3})$$

$$d_{app} = \frac{m_{sec}}{m_{tot} - m_{im}} \quad (\text{Equation II.4})$$

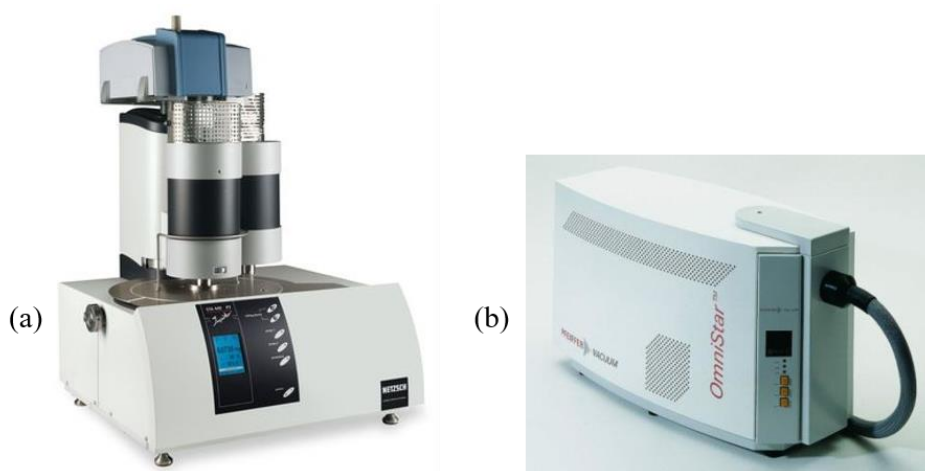


### III.2.3. Analyse Thermique Différentielle (ATD), Analyse Thermogravimétrique (ATG) et spectrométrie de masse

Des analyses ATD et ATG sont réalisées au cours de cette étude afin d'observer l'évolution du mélange de poudres précurseurs en température (cf. chapitre III).

Les appareils utilisés en laboratoire permettent généralement de réaliser l'ATD et l'ATG simultanément lors d'un même traitement thermique. De plus, certaines machines peuvent également être équipée d'un spectromètre de masse. Celui-ci permet d'analyser les composés gazeux formés par l'échantillon analysé au cours du traitement thermique.

Ces analyses sont réalisées à l'IRCER à l'aide d'un STA 449F3 Jupiter de chez Netzsch. Le spectromètre utilisé est un BALZERS Omnistar GSD300-03 (**figure II.16**).



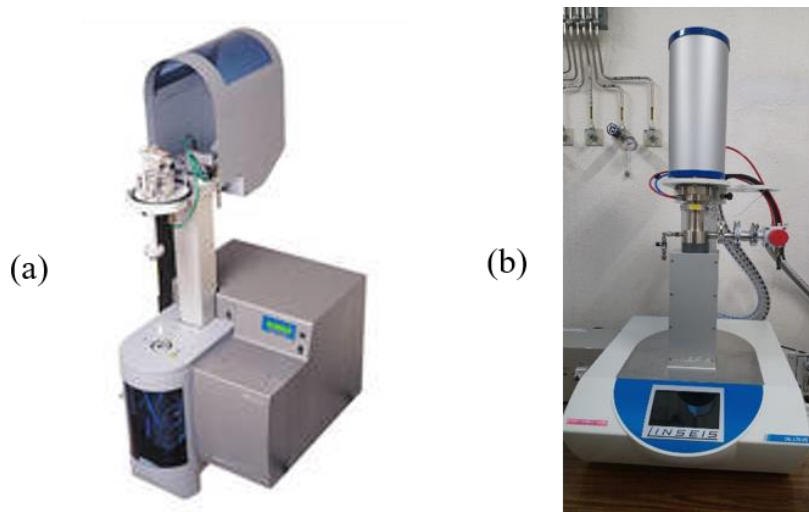
**Figure II.16** : ATD/ATG (a) et spectromètre de masse (b) utilisé à l'IRCER

Les traitements thermiques sont réalisés sous air dans des creusets en alumine. Une très faible quantité d'échantillon est nécessaire (quelques milligrammes).

### III.2.4. Dilatométrie

Des mesures sont réalisées à l'IRCER sur des mélanges de poudres précurseurs du BAS (présentées au chapitre III) et au LCTS sur des pastilles de BAS (présentées au chapitre IV). Ceci dans le but d'observer des variations volumiques induites par des réactions ou des transformations de phases.

Les appareils utilisés sont un dilatomètre SETSYS Evo TMA 1600 °C de chez Setaram (**figure II.17 (a)**) à l'IRCER et un L75VS de chez Linseis (**figure II.17 (b)**) au LCTS. Les mesures sont réalisées sous air, avec des cales alumine. Les cycles thermiques seront détaillés dans les chapitres suivants en fonction de l'échantillon analysé.



**Figure II.17 :** Dilatomètres de l'IRCER (a) et du LCTS (b)

### III.2.5. Four à induction

Afin d'observer la fusion de certains matériaux, un chauffage au banc de mouillage constitué d'un four à induction est réalisé au LCTS.

Le four est un four inductif à parois froides avec deux hublots permettant d'un côté la visée pyrométrique pour le contrôle de la température (Ircan MODLINE 5) et de l'autre, la capture d'image. La chauffe se fait grâce à un générateur (Five Celes MP 3) haute fréquence d'une puissance de 12 kW. Les traitements thermiques sont réalisés sous vide ou sous argon avec une température maximale de 1800 °C (limite liée à la sécurité et au refroidissement du système). L'échantillon est placé sur une plaque d'alumine dans un suscepteur en carbone. Le tout est placé au centre de la bobine d'induction pour la chauffe.

Pour les observations de fusion des matériaux réalisées au cours de ces travaux de thèse, le cycle thermique est composé d'une rampe en température rapide jusqu'à 1500 °C (300 °C/min), puis entre 1500 °C et 1620 °C d'une rampe de 100 °C/min. A partir de 1620 °C, la montée est réglée à 5 °C/min afin de pouvoir observer correctement la fusion du matériau.

## IV. Conclusions

Pour conclure, un tableau récapitulatif des matériaux, procédés et caractérisations utilisés est proposé en **tableau II.4**.

Matériaux		Formules chimiques	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Puretés (% <sub>massique</sub> )
Carbonate de baryum		BaCO <sub>3</sub>	3,4	99
Silice cristallisée		SiO <sub>2</sub>	1,4	99,5
Alumine		$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	99,95
Procédés		Rampes en température (°C/min)	Pressions appliquées (MPa)	Atmosphères
SPS		100	40	vide
UFPS		100	0	vide
Four conventionnel		10	0	air
HP		10	70	argon
Caractérisations		Informations apportées		
Microstructurales	DRX	Identification et quantification des phases cristallines d'un matériau		
	MEB	Taille de grains / Compositions de phase / In-situ		
	EBSD	Taille de grains / Identification de phases / Orientation préférentielle		
Physiques	Granulométrie	$d_{50}$ / Distribution		
	Pesée hydrostatique	Porosité ouverte / Densité relative		
	ATD/ATG/Spectrométrie de masse	Evolution thermique et massique en température d'un matériau / Identification de la composition chimique des gaz de réactions		
	Dilatométrie	Transitions de phase, réactions et température de début de frittage d'un matériau		

*Tableau II.4 : Tableau récapitulatif des matériaux, matériels et méthodes utilisés au cours de ces travaux de thèse*

# Chapitre III : Réactions impliquées dans la synthèse du BAS hexagonal

---

## Sommaire

I.	Introduction.....	77
II.	Compréhension des chemins réactionnels.....	77
II.1.	Identification des températures caractéristiques de l'évolution du système.....	77
II.2.	Identification et compréhension des chemins réactionnels.....	82
III.	Étude de la réactivité des précurseurs.....	85
III.1.	Choix des précurseurs et procédé d'élaboration à cru.....	85
III.2.	Chauffages rapides (100 °C/min).....	87
III.2.1.	Cycle thermique par SPS.....	87
III.2.1.1.	Optimisation du palier à 900 °C en SPS.....	87
III.2.1.2.	Optimisation du palier à 1150 °C en SPS.....	90
III.2.1.3.	Optimisation du palier à 1400 °C en SPS.....	92
III.2.1.4.	Détermination du gradient thermique à haute température en SPS.....	97
III.2.1.5.	Dernières optimisations du cycle thermique en SPS.....	100
III.2.1.6.	Conclusions sur l'optimisation du cycle en SPS.....	105
III.2.2.	Cycle thermique par UFPS.....	106
III.2.2.1.	Optimisation du palier à 900 °C en UFPS.....	106
III.2.2.2.	Optimisation du palier à 1150 °C en UFPS.....	108
III.2.2.3.	Optimisation du palier à 1550 °C en UFPS.....	110
III.2.2.4.	Conclusions sur l'optimisation du cycle en UFPS.....	113
III.2.3.	Conclusions sur la réactivité des précurseurs en chauffages rapides.....	114
III.3.	Chauffages lents (10 °C/min).....	116
III.3.1.	Cycle thermique en four conventionnel.....	116
III.3.1.1.	Essais d'optimisation du cycle thermique en four.....	118

III.3.1.2. Synthèse de poudre de BAS hexagonal.....	119
III.3.1.3. Conclusions sur le cycle thermique en four conventionnel.....	120
III.3.2. Cycle thermique en HP .....	121
III.3.3. Conclusions sur la réactivité des précurseurs en chauffages lents.....	123
IV. Comparaison des quatre technologies de frittages pour l'obtention du BAS et conclusion .....	124

---

## I. Introduction

Dans le but de maîtriser la composition du BAS et d'interpréter certains changements de phases identifiés par R. Billard [44], [90] lors de traitements SPS, une compréhension des chemins réactionnels empruntés par le système au cours du frittage réactionnel est nécessaire.

Ce premier chapitre expérimental va donc se scinder en deux parties : une première partie portée sur la compréhension des chemins réactionnels et une seconde sur l'étude des réactivités des précurseurs lors de la synthèse du BAS par quatre procédés différents. Ces quatre procédés sont le SPS (Spark Plasma Sintering), l'UFPS (Ultra-Fast Pressurless Sintering), le HP (Hot Pressing) et le four conventionnel. Ces quatre techniques permettant de jouer sur trois paramètres de frittage : la vitesse des rampes en température, la présence ou non d'une pression appliquée sur l'échantillon au cours du traitement thermique et l'atmosphère de frittage (**tableau III.1**). Une comparaison entre ces différentes méthodes pour la synthèse du BAS permettra alors de choisir le procédé le plus adapté pour l'obtention du BAS.

Procédés	Rampes en température	Pressions appliquées	Atmosphères
SPS	Rapide (100 °C/min)	40 MPa	Vide
UFPS	Rapide (100 °C/min)	Non	Vide
Four conventionnel	Lente (10 °C/min)	Non	Air
HP	Lente (10 °C/min)	70 MPa	Argon

*Tableau III.1 : Conditions de frittage en fonction du moyen*

## II. Compréhension des chemins réactionnels

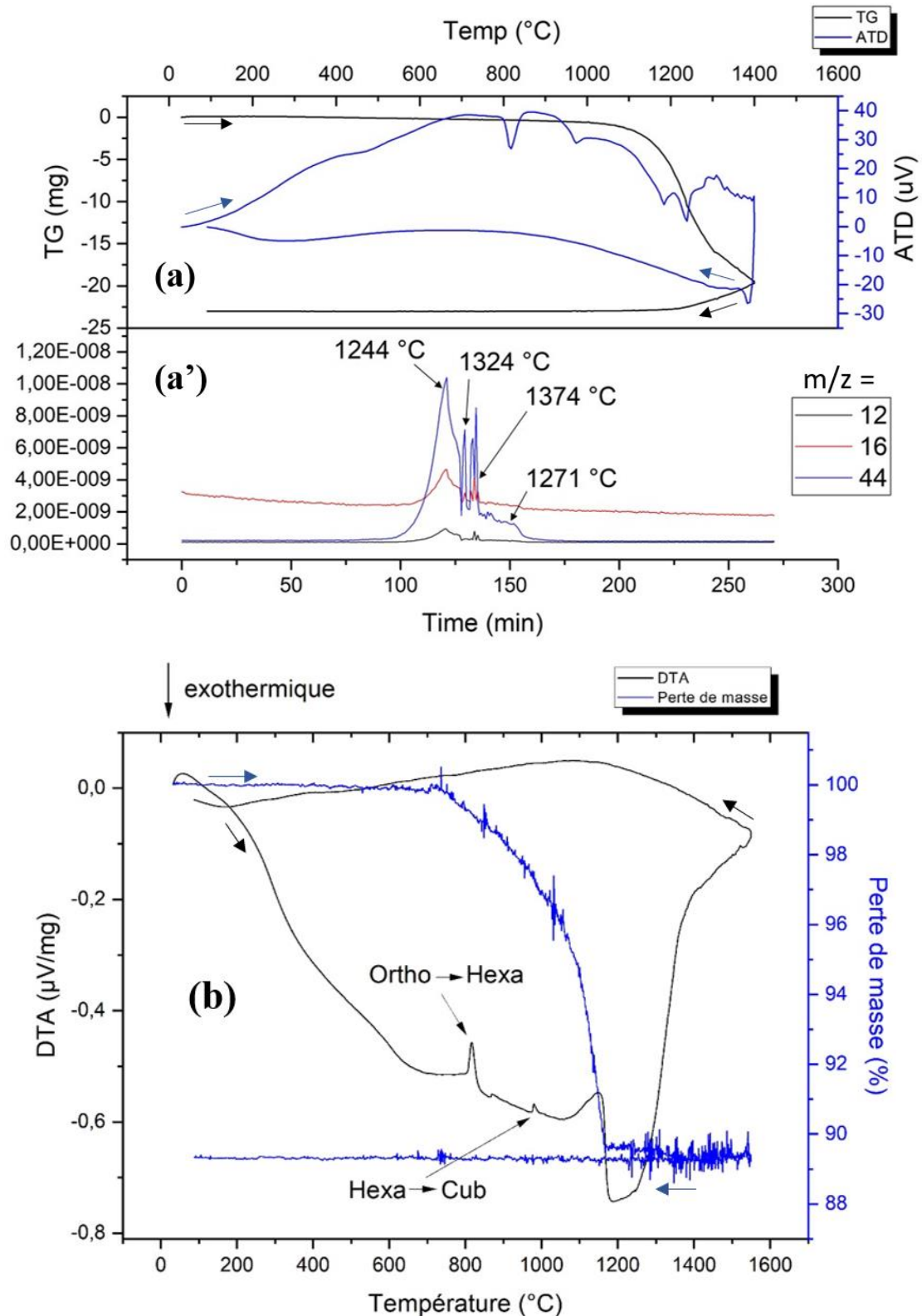
Cette étude est réalisée sur le mélange de poudres précurseurs :  $\text{SiO}_2$  cristallisée/ $\text{BaCO}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ce choix sera justifié dans la partie III.1 de ce chapitre.

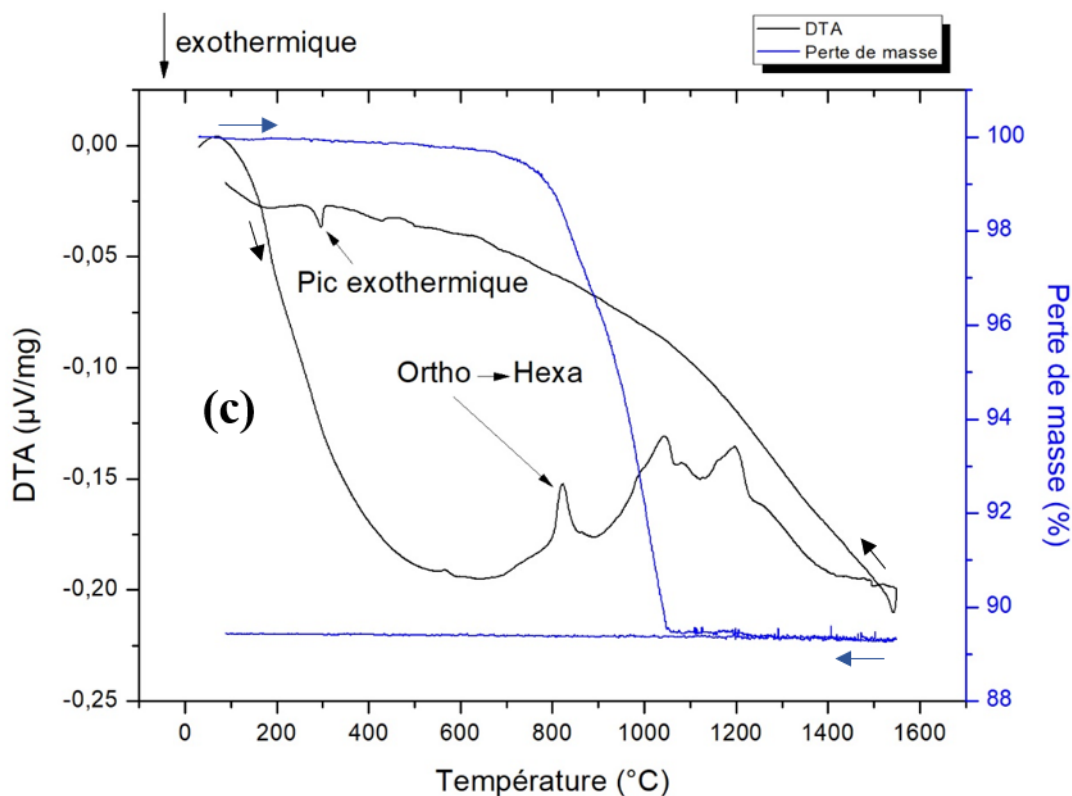
### II.1. Identification des températures caractéristiques de l'évolution du système

Afin d'identifier les températures caractéristiques de l'évolution du système réactif, des analyses par ATD et ATG (Analyse Thermique Différentielle et Analyse Thermogravimétrique) sont réalisées. Elles sont faites sur les poudres précurseurs seules et sur le mélange ternaire (sous

forme pulvérulent et massif). Le traitement thermique correspondant est une rampe en température jusqu'à 1600 °C de 10°C/min puis une redescente à la même vitesse.

Les relevés ATD ainsi que les pertes de masses associées sont présentés en **figure III.1**. Les relevés pour les poudres de silice et d'alumine montrent aucun évènement particulier, ils ne sont donc pas présentés.





**Figure III.1** : Analyses ATD/ATG de  $\text{BaCO}_3$  seul (a) (couplée spectrométrie de masse (a')) et des mélanges  $\text{SiO}_2$  crist./ $\text{BaCO}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  sous forme pulvérulent (b) et massif (c)

L'analyse du  $\text{BaCO}_3$  seul est couplée à une analyse par spectrométrie de masse afin d'identifier la nature chimique du gaz relâché au cours du traitement thermique. Sur le relevé du  $\text{BaCO}_3$  seul (**figure III.1 (a)**), il est possible d'observer un premier pic endothermique aux alentours de 800 °C puis un second proche de 1000 °C. En accord avec la bibliographie [180], ces évènements notables correspondent aux transformations structurales du  $\text{BaCO}_3$  : transformation de la forme orthorhombique vers la forme hexagonale à environ 800 °C et transformation de la forme hexagonale vers la forme cubique vers 1000 °C. La suite des évènements présents vers 1200 °C et au-delà correspond à sa décomposition en  $\text{BaO}$  (s) avec rejet de  $\text{CO}_2$  (g). Ceci est confirmé par la spectrométrie de masse. En effet, en **figure III.1 (a')**, des pics sont apparents sur le relevé pour les rapports  $m/z$  12, 16 et 44, correspondant respectivement au carbone C, à l'oxygène O et au dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ .

Pour ce qui est du mélange de poudres, ces pics de déformations structurales du  $\text{BaCO}_3$  sont également visibles (**figure III.1 (b)**). Ensuite, un large pic exothermique est observable aux alentours de 1200 °C. Celui-ci semble correspondre à des réactions mises en jeu au cours de la formation du BAS (réactions de formation des intermédiaires réactionnels). Les pertes de masse sont quant à elles évaluées à environ 10% de la masse totale du mélange initiale, ce qui correspond à la théorie (perte de masse du système lié à l'élimination de  $\text{CO}_2$ ).

Pour le mélange de poudres analysé sous forme de massif (pastille), il semblerait que les réactions aient lieu plus tôt dans le cycle thermique (à partir de 1000 °C). Il est donc difficile de

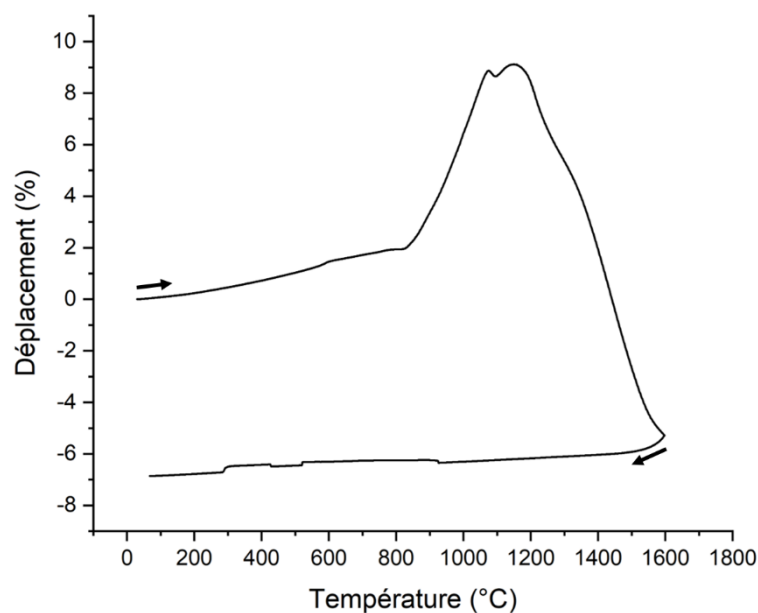


distinguer le pic correspondant à la transformation du  $\text{BaCO}_3$  hexagonal en  $\text{BaCO}_3$  cubique des pics de réactions. Il est également possible que le  $\text{BaCO}_3$  réagisse avec les autres poudres précurseurs avant la transformation en phase cubique. Une autre différence notable est le petit pic exothermique observé à 300 °C environ lors de la redescente en température. En accord avec la bibliographie, ce pic pourrait correspondre à la transformation d'une partie du BAS hexagonal formé lors du traitement thermique en BAS orthorhombique [99], [106].

Ensuite, une étude dilatométrique est réalisée sur le mélange de poudres compacté sous forme de pastille. Le cycle thermique est composé d'une montée en température de 10 °C/min jusqu'à 1600 °C puis une redescente en température à la même vitesse jusqu'à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'un diagramme présentant les déplacements en fonction de la température (**figure III.2**).

Une forte dilatation est observée aux alentours de 900 °C et au-delà, ce qui semble correspondre aux températures de réaction du système. Ensuite, une forte diminution du déplacement est visible à partir de 1200 °C. Cette phase correspond à une phase de densification du matériau. La formation de nouveaux composés semble provoquer dans un premier temps une dilatation puis dans un second temps une densification du matériau.

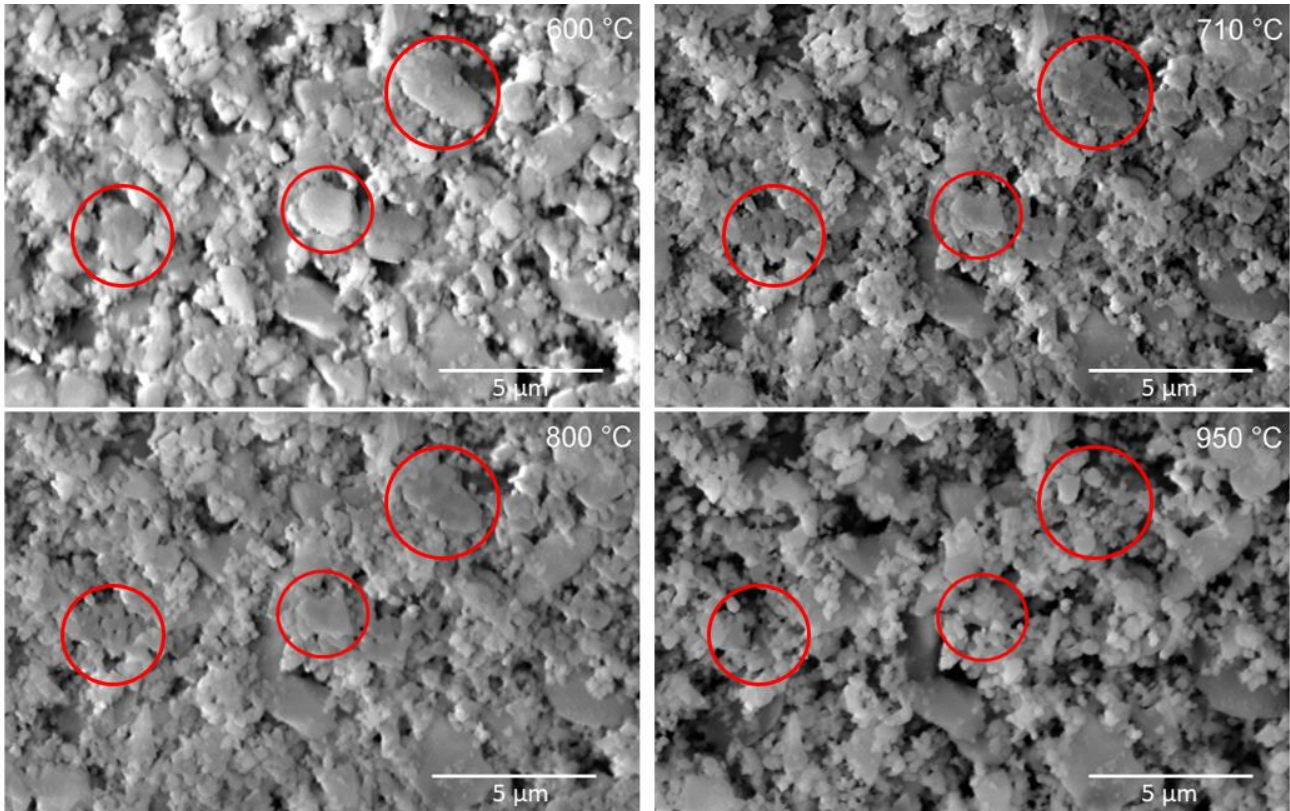
Au cours de la redescente en température, une dernière légère fluctuation du déplacement à 300 °C est observable. Cela pourrait venir de la variation de volume induite par la transformation réversible du BAS hexagonal formé à haute température en BAS orthorhombique à plus faible température. Ceci correspondrait également à l'observation du pic exothermique en ATD/ATG sur le massif au cours de la redescente en température à environ 300 °C. Il est tout de même impossible de confirmer ceci par DRX car d'après la bibliographie, les phases hexagonale et orthorhombique ne sont pas différenciables par DRX [107], [108]. De plus, ici, ces variations sont de l'ordre de 0,1% alors que Yoshiki enregistre des variations de plus de 0,2% [108].



**Figure III.2** : Etude dilatométrique sur une pastille de mélange  $\text{SiO}_2$  crist./ $\text{BaCO}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$

Enfin, une observation au MEB « in-situ » en température est réalisée d'après la méthode décrite en partie III.1.2. du chapitre II. Cette technique de caractérisation permet d'observer le comportement des poudres précurseurs au MEB au cours du traitement thermique de frittage.

La **figure III.3**, présente des micrographies MEB prises à différentes températures (600 °C, 710 °C, 800 °C et 950 °C) au cours de cette expérience.



**Figure III.3 :** *Micrographies MEB réalisées pendant la montée en température*

L'observation s'est focalisée sur des particules de carbonate de baryum (entourées en rouge sur la **figure III.3**). Entre 25 °C et 600 °C, le système n'évolue pas. Puis, entre 600 et 710 °C un changement s'opère au niveau des particules de  $\text{BaCO}_3$ . Leur taille diminue légèrement et leur texture en surface semble également se modifier. Ensuite, le système semble stagner entre 710 et 800 °C. C'est enfin entre 800 et 950 °C que l'évolution la plus importante est observée, puisque les particules sont complètement consommées sur cette gamme de température.

Au vu de l'analyse ATD / ATG couplée à la spectrométrie de masse sur le  $\text{BaCO}_3$  seul, le carbonate semble se décomposer au-delà de 1100 °C (ceci étant en accord avec la bibliographie [180]). Or, d'après les relevés, pour le mélange de poudres, le système évolue plus tôt (en dessous de 1000 °C). Ceci se confirme à partir de l'observation au MEB en température puisque le  $\text{BaCO}_3$  est consommé entre 800 et 950 °C. Il semblerait donc que le carbonate de baryum n'ait pas le temps de se décomposer en  $\text{BaO}$  (avec rejet de  $\text{CO}_2$  gazeux) avant de réagir avec les autres poudres précurseurs lors du frittage réactif du BAS. Une explication présente dans la

bibliographie est la réaction à basse température du carbonate de baryum avec la silice comme expliqué dans la partie IV.2.3. du chapitre I [203]. La légère évolution de la particule de  $\text{BaCO}_3$  entre 600 et 710 °C pourrait correspondre à un changement structural du  $\text{BaCO}_3$  (passage de la phase orthorhombique à la phase hexagonale) bien que d'après les relevés ATD/ATG, celle-ci apparait à 800 °C.

Suite à ces différentes analyses, il est possible d'identifier plus précisément la gamme de températures sur laquelle le système évolue : entre 600 et 1600 °C. Une attention particulière sera alors portée sur cette plage de température pour identifier les chemins réactionnels empruntés par le système au cours du frittage réactif du BAS.

## II.2. Identification et compréhension des chemins réactionnels

L'objectif de cette étude est d'identifier les réactions mises en jeu au cours de la synthèse par voie réactive du BAS avec une cinétique comparable à celle des procédés utilisés (10 °C/min).

Pour ce faire, des traitements thermiques interrompus sont réalisés d'après la méthode décrite en partie II.3 du chapitre II. Les pastilles obtenues sont alors caractérisées par DRX. Ceci permet d'identifier les compositions des échantillons traités thermiquement au différentes températures (**tableau III.2**).

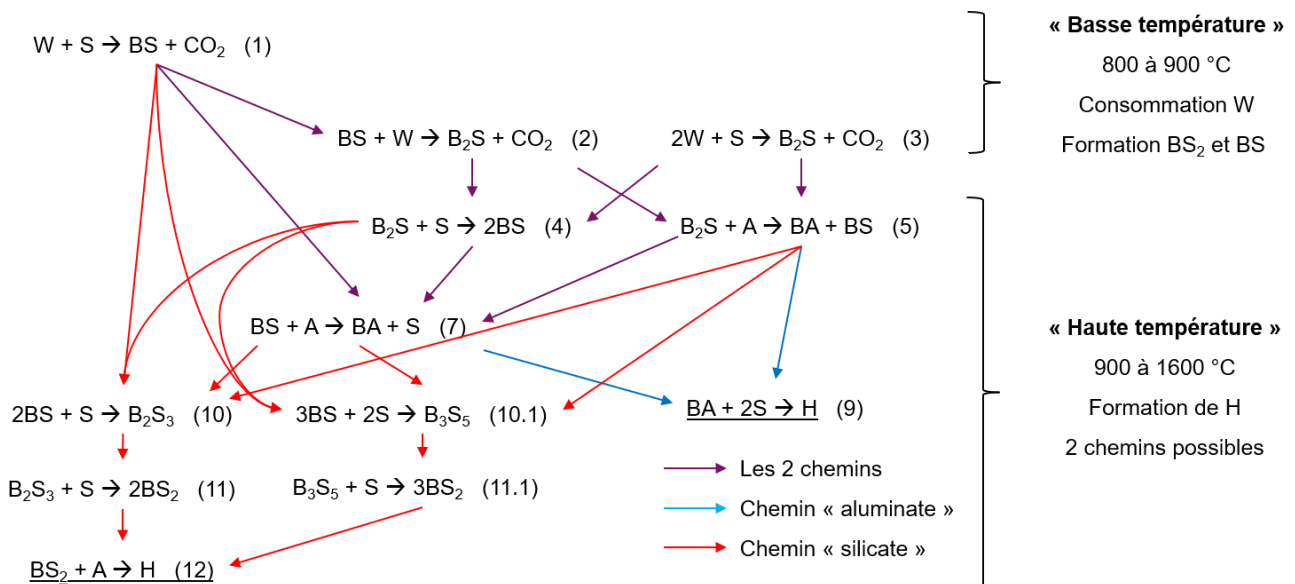
Température (°C)	$\text{SiO}_2$ crist. + $\text{BaCO}_3$ + $\text{Al}_2\text{O}_3$
600	W, A, S
700	W, A, S
800	W, A, S
900	A, S↓, W↓, $\text{B}_2\text{S}$ , BS
1000	A↓, S↓, $\text{B}_2\text{S}$ ↑, BS↑, $\text{B}_3\text{S}_5$ , BA, H
1100	A↓, BS↑, S↓, $\text{B}_3\text{S}_5$ ↑, BA↑, $\text{B}_2\text{S}$
1200	H↑, A↓, BA↑, $\text{B}_3\text{S}_5$ ↓, S↓
1300	H↑, A↓, BA↓
1400	H↑, A↓, BA↓
1500	H↑, A↓
1600	H↑, A↓

Avec :	$W = \text{BaCO}_3$	$\text{BS}_2 = \text{BaSi}_2\text{O}_5$
	$A = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{S}_3 = \text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$
	$S = \text{SiO}_2$ cristallisée	$\text{B}_3\text{S}_5 = \text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$
	$\text{BS} = \text{BaSiO}_3$	$\text{BA} = \text{BaAl}_2\text{O}_4$
	$\text{B}_2\text{S} = \text{Ba}_2\text{SiO}_4$	$\text{H} = \text{Hexacelsian}$

**Tableau III.2 :** Phases présentes (et leur acronyme respectif) dans l'échantillon fritté dans les conditions données

Dans le **tableau III.2**, les flèches traduisent une augmentation ou une diminution de la quantité de phase par rapport à l'échantillon traité à l'étape précédente.

A partir de ces résultats et en s'appuyant sur l'étude de Lee et Aswath présentée en partie IV.3 du chapitre I [157], une schématisation des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la formation du BAS hexagonal par frittage réactif de trois poudres précurseurs ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{BaCO}_3$ ) est proposée (**figure III.4**).



**Figure III.4 :** Mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la formation du BAS hexagonal par frittage réactionnel de trois poudres précurseurs ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{BaCO}_3$ )

Ce mécanisme est composé de douze réactions et est scindé en deux phases distinctes qu'il est possible de définir comme phase « basse température » et phase « haute

température ». La première allant de 800 °C à 900 °C correspond à la consommation du carbonate de baryum (W) et la formation d'intermédiaires silicatés  $BaSiO_3$  (BS) et  $Ba_2SiO_4$  ( $B_2S$ ). Le carbonate de baryum réagit directement avec la silice pour former ces intermédiaires. La seconde quant à elle se produit entre 900 °C et 1600 °C. Elle correspond à la formation du BAS hexagonal (H) selon les deux chemins réactionnels : le chemin « silicate » et le chemin « aluminate ». Le chemin « silicate » représente l'enchaînement des réactions (1), (2), (3), (4), (5), (7), (10), (10.1), (11), (11.1) et (12) mettant en jeu des intermédiaires silicatés ( $B_2S$ , BS,  $B_2S_3$ ,  $B_3S_5$  et  $BS_2$ ). La réaction menant au BAS hexagonal étant la réaction (12) :  $BS_2 + A \rightarrow H$ . Le chemin « aluminate » composé des réactions (1), (2), (3), (4), (5), (7) et (9) correspond à la formation du BAS hexagonal à partir de la réaction (9) :  $BA + 2S \rightarrow H$  faisant intervenir l'aluminate de baryum comme intermédiaire.

Cette étude diffère de celle de Lee et Aswath [157] au niveau des matières premières utilisées et des paramètres expérimentaux. En effet, leurs frittages interrompus sont réalisés seulement entre 600 °C et 1200 °C sur des mélanges de poudres et avec une source de silice amorphe composée de particules de 20  $\mu m$ . Les mélanges sont introduits dans le four déjà chaud (pour avoir une montée en température la plus rapide possible) et laissés à la température pendant des temps longs (entre 6 et 8 heures) avant la trempe. L'idée étant, pour eux, d'atteindre l'état stable du système à la température donnée.

Dans cette étude, les traitements thermiques interrompus sont réalisés entre 600 °C et 1600 °C sur des pastilles de mélanges de poudres précurseurs. La silice employée au cours de ces travaux est cristallisée et est beaucoup plus fine que celle utilisée par Lee ( $d_{50} = 1,4 \mu m$ ). De plus, ici, une compréhension de l'évolution du système au cours du frittage réactionnel était recherchée. Etablir les compositions obtenues aux états stables du système aux températures données n'était pas souhaité. Les trempes ont donc été réalisées après de courts paliers de 5 minutes.

Cette différence s'observe au niveau des résultats obtenus. Ici, le système réagit à plus haute température que pour celui de Lee (entre 800 et 900 °C contre 700 °C pour le système de Lee). Ceci est dû au fait qu'il n'y ait pas de palier suffisamment long pour laisser le temps au système d'évoluer et d'atteindre son état d'équilibre à la température donnée. Une autre différence notable avec la bibliographie est la formation à partir de 1000 °C d'un autre silicate de baryum : le  $B_3S_5$  ou  $Ba_3Si_5O_{13}$  [157]. Ce composé intervient dans le cheminement réactionnel au même titre que le  $B_2S_3$ . C'est-à-dire, lors du réarrangement des composés silicatés pour former le  $BS_2$  qui lui, réagira ensuite avec l'alumine pour former l'hexacelsian.

A partir de 1300 °C, le **tableau III.2** présente une diminution des proportions d'aluminate de baryum BA et d'alumine A dans le système à chaque palier de température. Ceci, jusqu'à la consommation totale de BA et une très forte diminution de la proportion d'alumine.

Cependant, la présence de silice ou d'une phase silicatée pouvant réagir avec ces résidus pour former le BAS n'est pas détectée.

Une phase silicatée est tout de même bien présente dans le système mais n'est pas détectée en DRX. Elle est observée au MEB et par analyse EDS. Il semblerait donc que cette phase soit amorphe ou présente des pics de très faible intensité en DRX la rendant difficile à détecter. En EDS, il est également difficile de déterminer la composition exacte de cette phase étant donné qu'elle apparait sous forme de très petites taches blanches dans les échantillons (exemple en **figure III.14 (b)** en partie III.2.1.3 de ce chapitre). Lors des pointés EDS ou de cartographies, l'ensemble des éléments du BAS sont détectés. En effet, l'analyse ne semble pas assez fine pour analyser seulement cette zone. Des micrographies MEB montrant cette phase seront présentées dans les parties suivantes de ce chapitre. Cette phase réagit probablement avec l'alumine pour former l'hexacelsian.

Ensuite, pour l'aluminate de baryum, celui-ci n'est présent qu'en faible quantité dans le système au-delà de 1200 °C. La silice nécessaire à la formation de H par le biais de la réaction (9) est par conséquent, présente également en faible quantité. Sa masse n'étant certainement pas suffisante pour représenter plus de 5 % massique du système, elle n'est donc pas détectable en DRX. Pour le frittage interrompu à 1600 °C, l'échantillon obtenu est très intéressant puisqu'il est composé à plus de 98 % de BAS hexagonal. Il s'agit donc du BAS hexagonal le plus pur obtenu lors des travaux sur ce sujet au LCTS jusque-là. Une présentation de cet échantillon sera faite en partie III.3.1 de ce chapitre.

### III. Étude de la réactivité des précurseurs

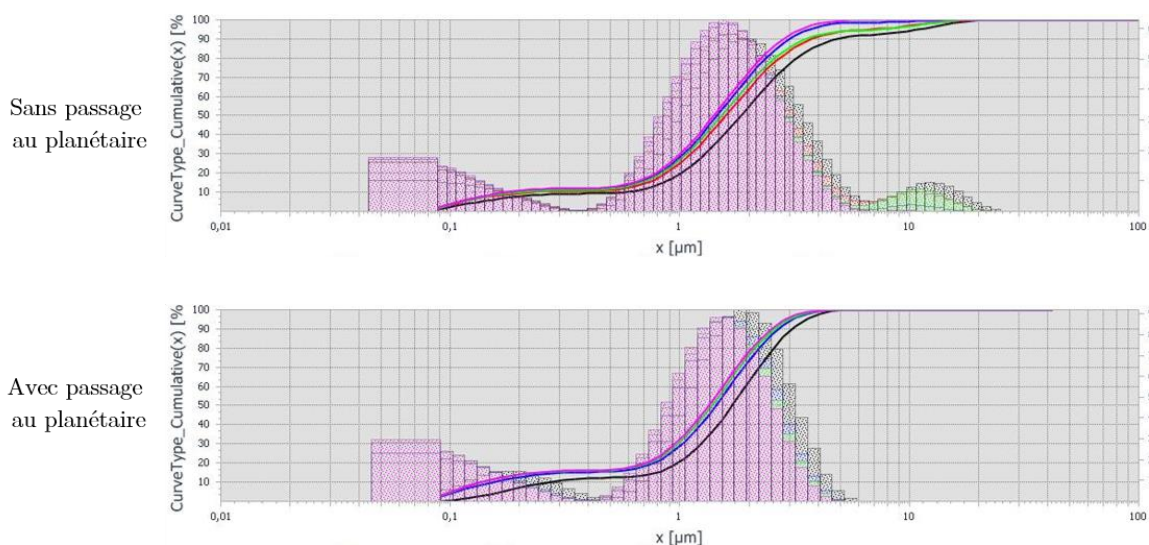
L'objectif est maintenant d'utiliser cette compréhension de l'évolution du système en température pour étudier les réactivités des poudres précurseurs du BAS en fonction du traitement thermique. Ceci, en vue de produire du BAS hexagonal pur. Pour cela, tout d'abord, une réflexion portée sur le choix des précurseurs, ainsi que sur l'optimisation du procédé d'élaboration à cru est réalisée. Ensuite, l'optimisation des cycles thermiques utilisés avec les procédés ultra-rapides (SPS et UFPS) sera placée au centre de l'attention. Dans un second temps, les travaux s'intéresseront aux procédés à chauffage lents (four conventionnel et par HP). Finalement, une comparaison de l'efficacité de ces différents procédés pour la synthèse du BAS sera réalisée.

#### III.1. Choix des précurseurs et procédé d'élaboration à cru

Au cours de ses travaux de thèse, Romain Billard réalise ses essais à partir de trois poudres précurseurs : carbonate de baryum  $\text{BaCO}_3$ , silice cristallisée  $\text{SiO}_2$  et hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Cependant, les propriétés hygroscopiques de l'hydroxyde d'aluminium posent problème. En effet, le fait de ne pas pouvoir anticiper correctement la quantité d'eau absorbée par la poudre amène à la surdoser. Ceci pourrait expliquer la présence d'alumine

résiduelle dans le système après frittage. Afin de s'affranchir de ces incertitudes, l'hydroxyde d'aluminium n'est pas utilisé comme précurseur d'alumine. Pour cette étude, les poudres précurseurs utilisées sont les suivantes :  $\text{SiO}_2$  cristallisée,  $\text{BaCO}_3$  et  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Pour ce qui est du procédé d'élaboration à cru, les mélanges étaient réalisés dans l'eau. L'homogénéisation des suspensions était faite à l'aide d'un sonificateur pendant 4 minutes à 30 % de puissance avec 2 secondes d'activité et 2 secondes d'arrêt. Au cours de son étude de frittage du BAS au SPS, Romain Billard ajoute également une étape de stabilisation de sa suspension en se plaçant à pH 11 dans le but de réduire la taille de ses agrégats d'alumine. Afin d'éviter le risque de pollution du mélange tout en conservant cet objectif de réduire la taille des agrégats d'alumine, un nouveau protocole d'élaboration des mélanges de poudres est mis en place. Dans un premier temps, les poudres pesées sont mélangées à sec puis ajoutées dans l'eau sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique. La suspension est alors laissée sous agitation pendant 10 minutes. Le mélange est ensuite passé au sonificateur pendant 30 secondes (pulse 3 sec ultrasons / 2 sec pause). Il vient alors une nouvelle étape de désagglomération. En effet, la suspension est passée au broyeur planétaire pendant 5 cycles de 2 minutes de rotation pour 1 minute de pause à 300 rotations par minute. Enfin, la suspension est passée de nouveau au sonificateur 30 secondes puis sous agitation avec barreau aimanté pendant 10 minutes. Le mélange obtenu est alors séché sur plaque chauffante à 120 °C. Les mesures granulométriques des suspensions élaborées avec et sans étape de désagglomération au planétaire montrent bien que le passage au broyeur planétaire permet de réduire les agglomérats de poudres présents et donc d'homogénéiser les suspensions (**figure III.5**). De plus, les microstructures des échantillons frittés issus de ces mélanges présentent une amélioration. Dans les parties suivantes, les échantillons présentés sont donc réalisés à partir de suspensions ayant subi ce nouveau protocole d'élaboration à cru.



**Figure III.5** : Mesures granulométriques de suspensions préparées avec et sans passage au broyeur planétaire

## III.2. Chauffages rapides (100 °C/min)

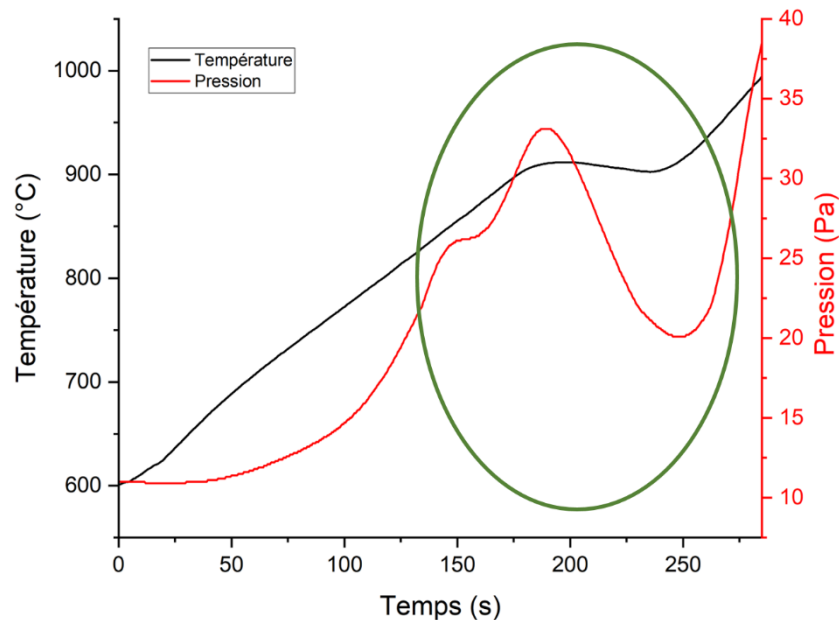
Les procédés de frittage ultra rapide utilisés au cours de ces travaux de thèse pour élaborer le BAS hexagonal sont le Spark Plasma Sintering (SPS) et l'Ultra Fast Pressureless Sintering (UFPS). Ils sont dits ultra rapides car ils permettent de faire des rampes en température extrêmement rapides comme 100 °C/minute par exemple. Ces procédés sont envisagés en priorité au vu des résultats obtenus par Romain Billard au cours de sa thèse [44]. Dans cette partie, l'objectif est d'utiliser la compréhension des mécanismes réactionnels acquise précédemment pour optimiser les cycles thermiques dans le but d'obtenir du BAS hexagonal pur.

### III.2.1. Cycle thermique par SPS

Suite aux travaux de thèse de Romain Billard, un cycle thermique a été établi pour le SPS (**figure I.14**). Dans le but de produire du BAS hexagonal pur à partir du mélange de poudres BaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub><sub>cris</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une optimisation de ce cycle thermique est proposée.

#### III.2.1.1. Optimisation du palier à 900 °C en SPS

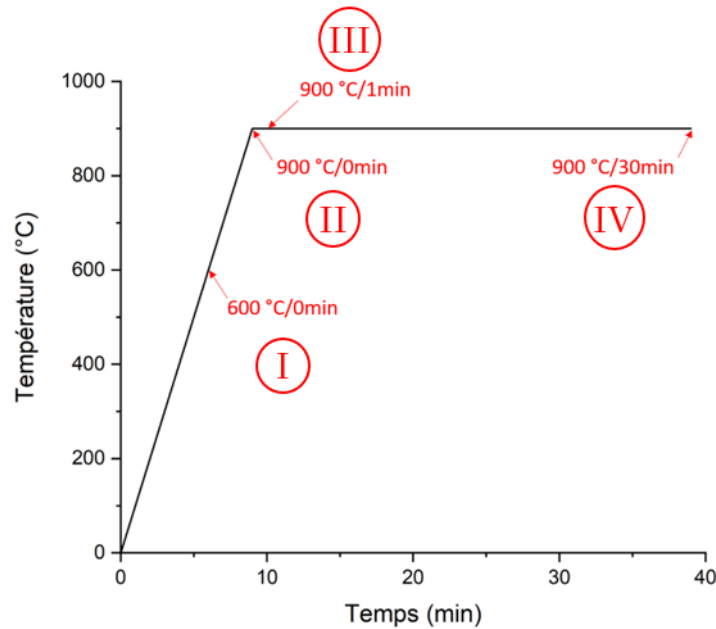
Lors du traitement thermique du mélange de poudres précurseurs avec le cycle thermique établi par Romain Billard au SPS (**figure I.13**), le tracé des relevés de pression en fonction du temps et de la température montre que de 650 °C à 900 °C, le système dégaze fortement (**figure III.6**). Lors du palier à 900 °C, le système dégaze beaucoup moins induisant une diminution du relevé de pression (entouré en vert sur le tracé).



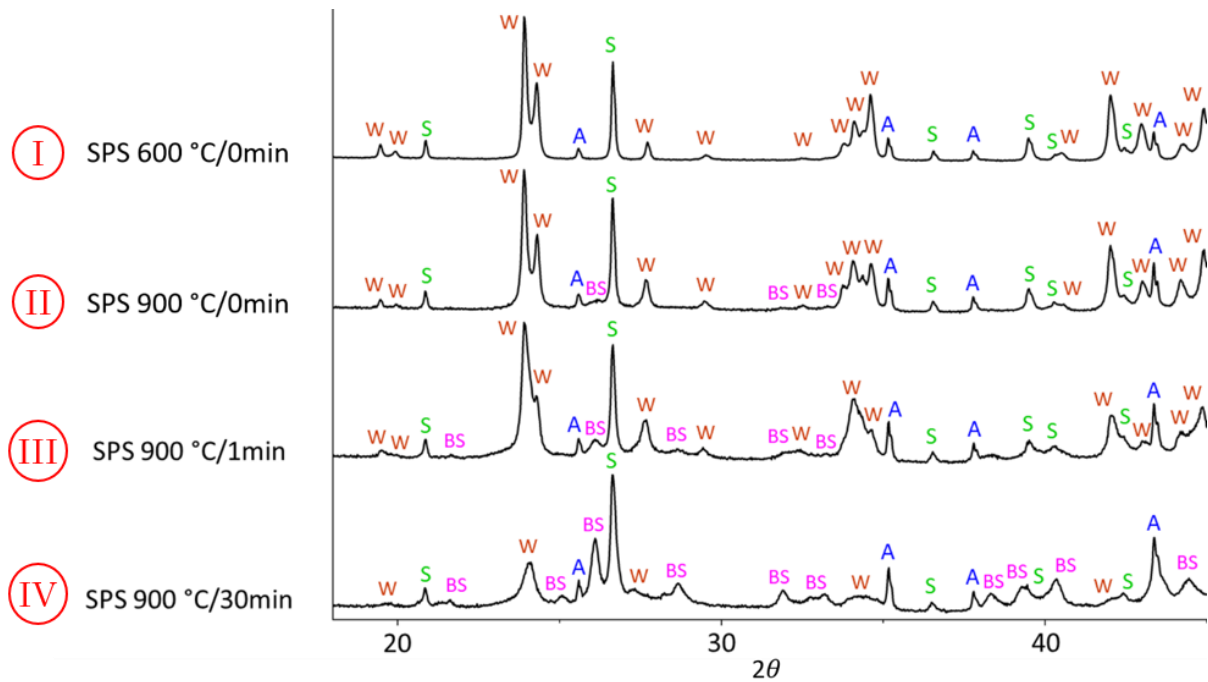
**Figure III.6** : Relevés de pression au cours du frittage SPS en fonction du temps et de la température



Afin de comprendre l'évolution du système, des traitements thermiques interrompus du système sont réalisés à 600 °C (I) puis à 900 °C (II) (**figure III.7**). Ceci correspond à réaliser la première partie du cycle thermique puis lorsque le système atteint la température souhaitée, interrompre le cycle et laisser refroidir le système selon l'inertie de la machine. Les échantillons issus de ces deux traitements thermiques interrompus sont alors analysés par DRX (**figure III.8**).



**Figure III.7** : Positions sur le cycle thermique des traitements interrompus pour l'optimisation du palier à 900 °C



**Figure III.8** : Diffractogrammes des rayons X des échantillons issus des traitements thermiques interrompus I, II, III et IV

A 600 °C (I), le système n'a pas évolué. Le diffractogramme montre les 3 poudres précurseurs BaCO<sub>3</sub> (W), SiO<sub>2</sub> (S) et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A). A 900 °C (II), le **tableau III.3** montre une légère diminution de la quantité de W et l'apparition de BS, le système a commencé à réagir. En effet, l'étape basse température décrite en partie II.2 de ce chapitre correspondant à la réaction entre le carbonate de baryum et la silice pour former un silicate de baryum (BaSiO<sub>3</sub> ou BS) se produit. Le dégazage correspond donc à la libération de CO<sub>2</sub> induite par cette réaction.

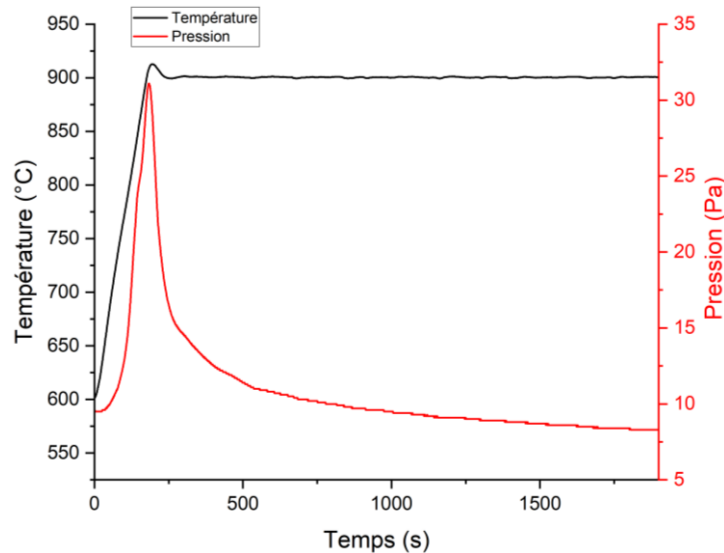
		W	BS
(I)	600 °C / 0 min	25	-
(II)	900 °C / 0 min	24	2
(III)	900 °C / 1min	23	4
(IV)	900 °C / 30min	5	17

**Tableau III.3 :** Pourcentages massiques déterminés par DRX des phases W et BS présentes dans les échantillons issus des traitements interrompus I, II, III et IV

La **figure III.6** montre que ce dégazage n'est pas terminé lorsque le palier d'une minute à 900 °C se finit. Avec des montées en température aussi rapides qu'en SPS (100 °C/min), le système n'a pas le temps d'évoluer complètement lors des rampes. Il est donc nécessaire d'ajouter des paliers dans le cycle thermique afin que les réactions puissent avoir lieu totalement.

De nouveaux traitements thermiques interrompus sont alors réalisés à 900 °C après 1 minute (III) et 30 minutes (IV) de palier (**figure III.7**). Les échantillons obtenus sont également analysés par DRX (**figure III.8** et **tableau III.3**). Après 1 minute à 900 °C (III), les quantités de S et W diminuent au profit de la quantité de BS. La réaction débute mais n'a pas vraiment le temps d'aboutir (la quantité de W dans le système reste tout de même importante : 23 %<sub>mass</sub> résiduels). Pour le palier de 30 minutes à 900 °C (IV), la quasi-totalité du carbonate de baryum W a réagi avec la silice pour former BS (5 %<sub>mass</sub> résiduels seulement).

Le relevé de pression au cours de ce traitement interrompu montre une stabilisation de la pression au cours du palier (**figure III.9**). A la fin du palier, il n'y a quasiment plus de dégazage. Ces 30 minutes à 900 °C permettent de laisser le temps au système de réaliser la première partie de son mécanisme réactionnel : la consommation du carbonate de baryum W pour former le premier intermédiaire réactionnel du chemin silicate (BS). Il est donc important d'introduire un palier de 30 minutes à 900 °C dans le cycle thermique optimisé au SPS.



**Figure III.9 :** Relevés de pression au cours du traitement thermique interrompu après un palier de 30 minutes à 900 °C par SPS en fonction du temps et de la température

### III.2.1.2. Optimisation du palier à 1150 °C en SPS

D'après la projection du liquidus du ternaire présentée en **figure I.5** et des diagrammes de phases binaires en **figure I.17 et I.23**, des silicates de baryum (jouant le rôle d'intermédiaire réactionnel) peuvent présenter un eutectique en présence de BAS à partir de 1200 °C. Une fusion du matériau au cours de la montée en température pourrait alors être observée à partir de 1200 °C. Afin de s'affranchir de ce risque de fusion, un palier intermédiaire à plus basse température (1150 °C) est envisagé. En effet, il a été montré dans la partie II.2 de ce chapitre que pour la formation du BAS hexagonal, le chemin « silicate » se produit principalement entre 800 °C et 1200 °C (**tableau III.2 et figure III.4**). Ce palier à 1150 °C pourrait laisser le temps au système de réagir et permettre de réduire la quantité de silicates dans le système (consommés pour former H).

Afin de vérifier cela, des traitements thermiques interrompus sont réalisés (**figure III.10**). Un premier traitement interrompu comprenant seulement la montée en température jusqu'à 1150 °C (V), un second avec un palier de 10 minutes à 1150 °C (VI) puis un dernier avec un palier de 30 minutes à 1150 °C (VII) sont réalisés. En effectuant une comparaison entre le dernier diffractogramme de la **figure III.8** (IV) et le premier de la **figure III.11** (V), il est possible d'observer l'évolution du système au cours de la rampe en température entre 900 °C et 1150 °C.

Au cours de cette montée en température, les débuts du chemin réactionnel « aluminate » sont visibles grâce à la formation d'aluminate de baryum et une diminution de la quantité d'alumine (**figure III.11 et tableau III.4**). Ensuite, la formation de H ainsi que la consommation de W et BS montrent que l'avancement du chemin « silicate » se poursuit. W et BS étant les premiers réactifs de ce système réactionnel. Le  $B_3S_5$  (l'intermédiaire suivant dans le

chemin « silicate ») se forme également au cours de cette rampe en température. Les vitesses rapides de montée en température laissent tout de même le système évoluer légèrement.

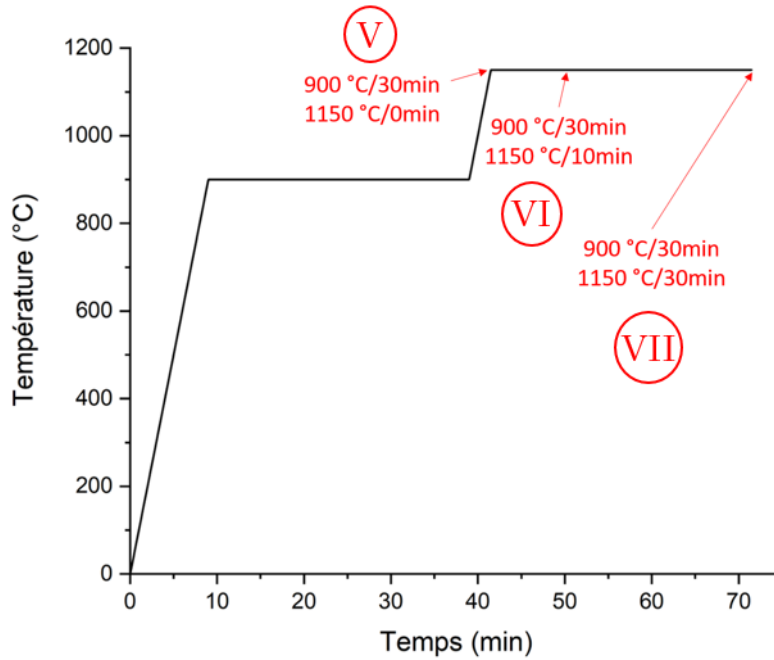


Figure III.10 : Positions sur le cycle thermique des traitements thermiques interrompus pour l'optimisation du palier à 1150 °C

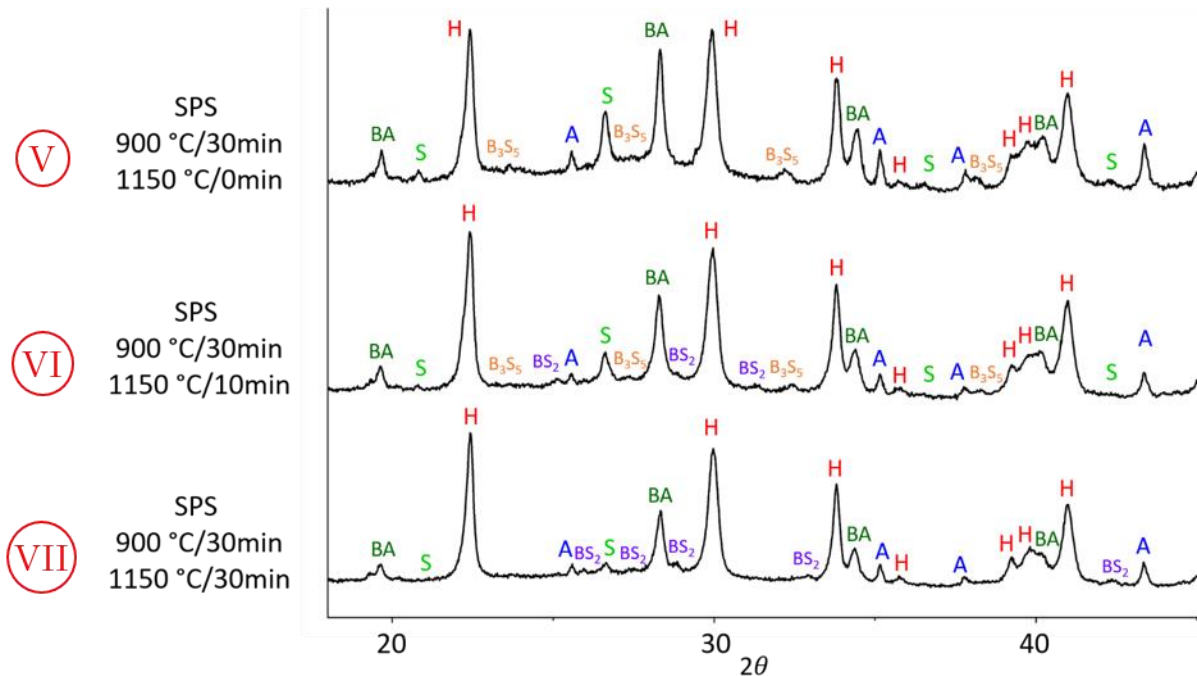


Figure III.11 : Diffractogrammes des RX des échantillons issus des traitements interrompus V, VI et VII

		B <sub>3</sub> S <sub>5</sub>	BS <sub>2</sub>	BA	H
(V)	900 °C/30min 1150 °C	10	-	20	20
(VI)	900 °C/30min 1150 °C/10min	-	14	21	31
(VII)	900 °C/30min 1150 °C/30min	-	14	17	31

**Tableau III.4 :** Pourcentages massiques déterminés par DRX des phases B<sub>3</sub>S<sub>5</sub>, BS<sub>2</sub>, BA et H présentes dans les échantillons issus des traitements interrompus V, VI et VII

Lors du palier à 1150 °C pendant 10 minutes (VI), la quantité de BA ne semble pas évoluer (elle reste autour des 20 %<sub>mass</sub>). Le chemin « aluminate » ne s'effectue donc pas à cette température. Ceci était prévisible puisque d'après le **tableau III.2**, le BA réagit avec la silice pour former le BAS hexagonal qu'au-delà de 1200 °C. Pour ce qui est du chemin « silicate », le cheminement continue. En effet, il ne reste dans le système que du BS<sub>2</sub> qui est le dernier intermédiaire avant la formation du BAS hexagonal. L'ensemble des autres silicates de baryum intermédiaires (BS et B<sub>3</sub>S<sub>5</sub>) ont été consommés pour former le BS<sub>2</sub>. Le risque de fusion du matériau au cours d'une montée en température après ce palier est donc fortement diminué.

Enfin, passer à un palier de 30 minutes (VII) ne semble pas améliorer le système. En effet, la quantité de BS<sub>2</sub> ne diminue pas (elle est toujours de 14 %<sub>mass</sub>). Il n'est donc pas nécessaire d'augmenter ce temps de palier à 30 minutes.

Suite à ces différents essais, ce second palier est alors fixé à 1150 °C pendant 10 minutes. Ceci permettant d'amorcer le chemin « aluminate » et avancer suffisamment dans le chemin « silicate » pour éviter de passer par un eutectique entre le BAS produit et un silicate de baryum intermédiaire provoquant la fusion du matériau.

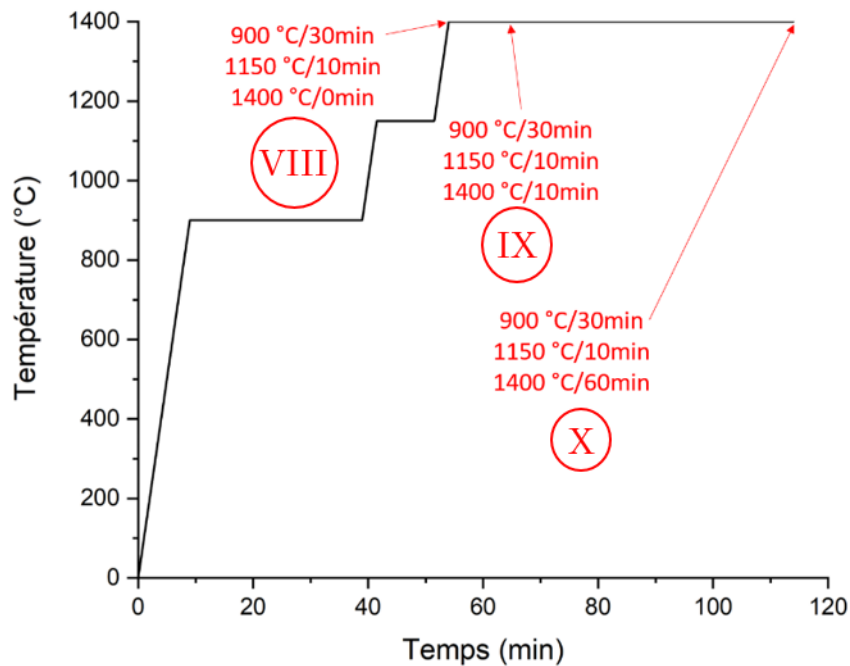
### III.2.1.3. Optimisation du palier à 1400 °C en SPS

Dans un premier temps, afin d'évaluer l'évolution du système au cours de la rampe en température entre 1150 °C et 1400 °C, un traitement thermique est interrompu dès l'arrivée du système à 1400 °C (VIII) (**figure III.12**). Le diffractogramme obtenu (**figure III.13** et **tableau III.5**) montre que le chemin réactionnel « silicate » poursuit son avancement pendant la rampe en température. En effet, il n'y a plus d'intermédiaire silicaté cristallisé et donc visible en DRX. Néanmoins, il reste une grande quantité d'alumine dans le système (35 %<sub>mass</sub>). Comme expliqué en fin de partie II.2, le système continue d'évoluer malgré la présence en DRX de seulement 2 phases (H et A). Le chemin réactionnel « silicate » n'est donc pas totalement terminé. Il

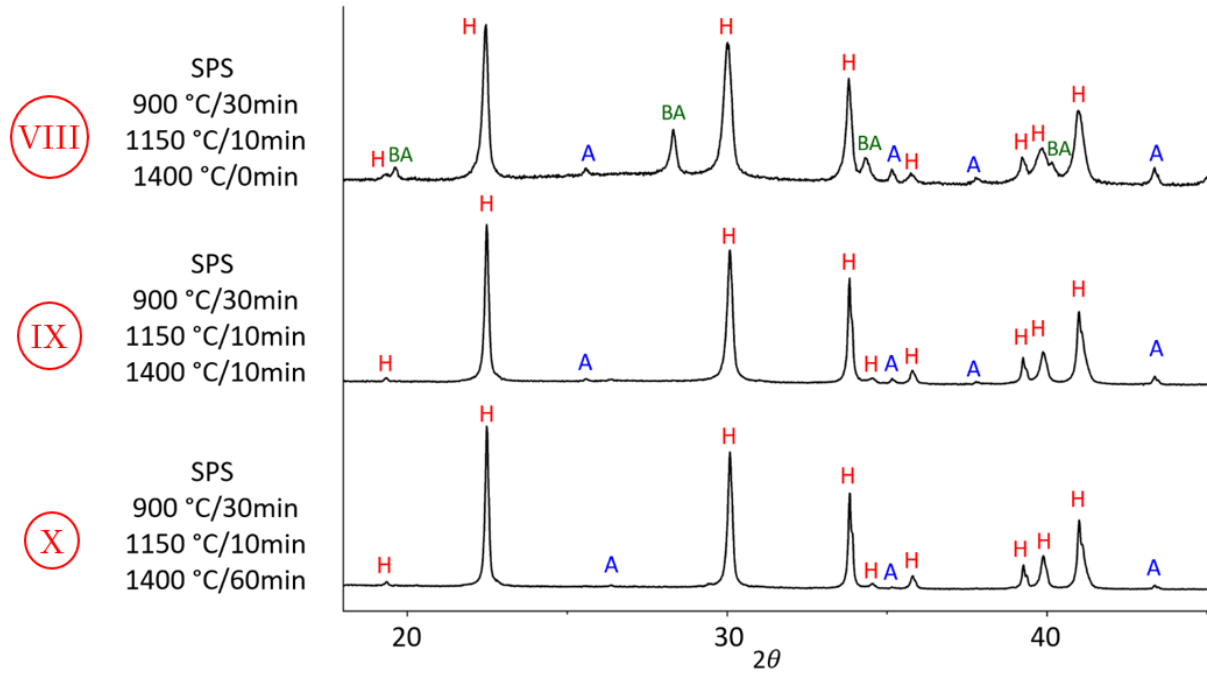
semblerait qu'une phase non visible en DRX (amorphe) riche en silicium et baryum soit présente dans le système et réagit avec l'alumine restante pour former le BAS hexagonal (H). De plus, lors de cette rampe en température entre 1150 °C et 1400 °C, la quantité de BA commence à diminuer (elle passe de 21 %<sub>mass</sub> à 18%<sub>mass</sub>). La réaction  $BA + 2S \rightarrow H$  (9) commence à intervenir dans le système.

Ensuite, un premier essai avec un palier de 10 minutes à 1400 °C est réalisé (IX) (**figure III.12, III.13 et tableau III.5**). Lors de ce palier, le chemin « aluminate » semble se terminer puisque l'ensemble de l'aluminate de baryum a été consommé. La quantité d'alumine résiduelle quant à elle diminue fortement (de 35 %<sub>mass</sub> à 22 %<sub>mass</sub>). Une troisième phase amorphe riche en silicium et baryum est donc bien présente pour venir réagir avec l'alumine et former H.

Afin de réduire un maximum la quantité de ces résidus, un dernier essai est réalisé avec un palier de 60 minutes à 1400 °C (X) (**figure III.12, III.13 et tableau III.5**). Une augmentation du temps de palier permet bien de poursuivre la réaction entre les deux phases résiduelles pour former le BAS hexagonal. En effet, la quantité d'alumine résiduelle diminue fortement (elle passe de 22 %<sub>mass</sub> à 8 %<sub>mass</sub>). Un échantillon composé à 92 %<sub>mass</sub> de BAS hexagonal est obtenu.



**Figure III.12** : Positions sur le cycle thermique des traitements thermiques interrompus pour l'optimisation du palier à 1400 °C

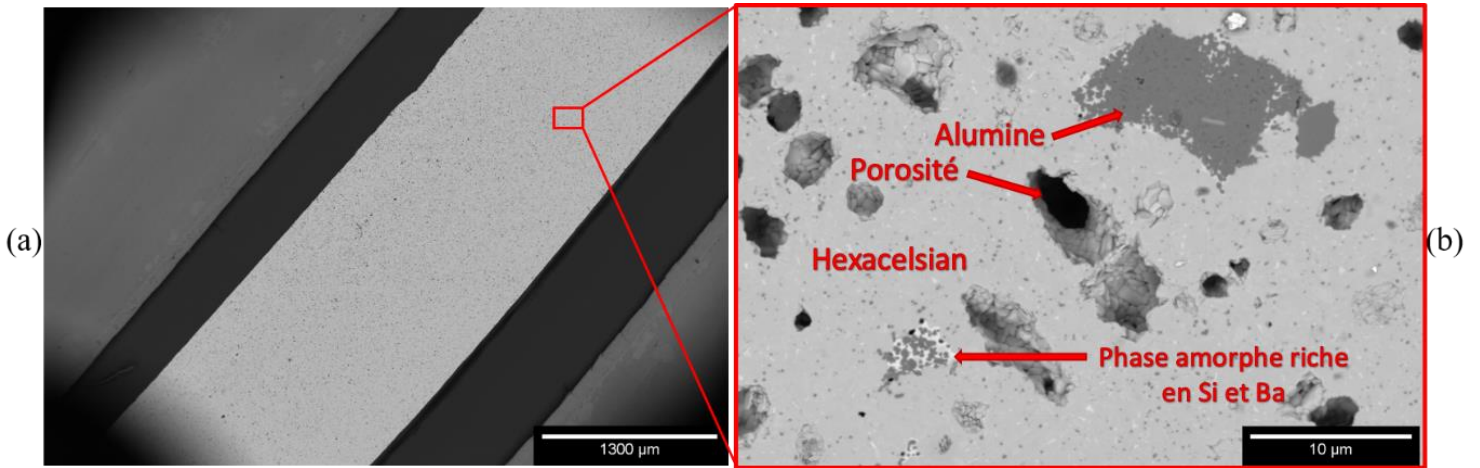


**Figure III.13 :** Diffractogrammes des RX des échantillons issus des traitements interrompus VIII, IX et X

		A (% <sub>massique</sub> )	BA (% <sub>massique</sub> )	H (% <sub>massique</sub> )
(VIII)	900 °C/30min 1150 °C/10min 1400°C/0min	35	18	47
(IX)	900 °C/30min 1150 °C/10min 1400°C/10min	22	-	78
(X)	900 °C/30min 1150 °C/10min 1400°C/60min	8	-	92

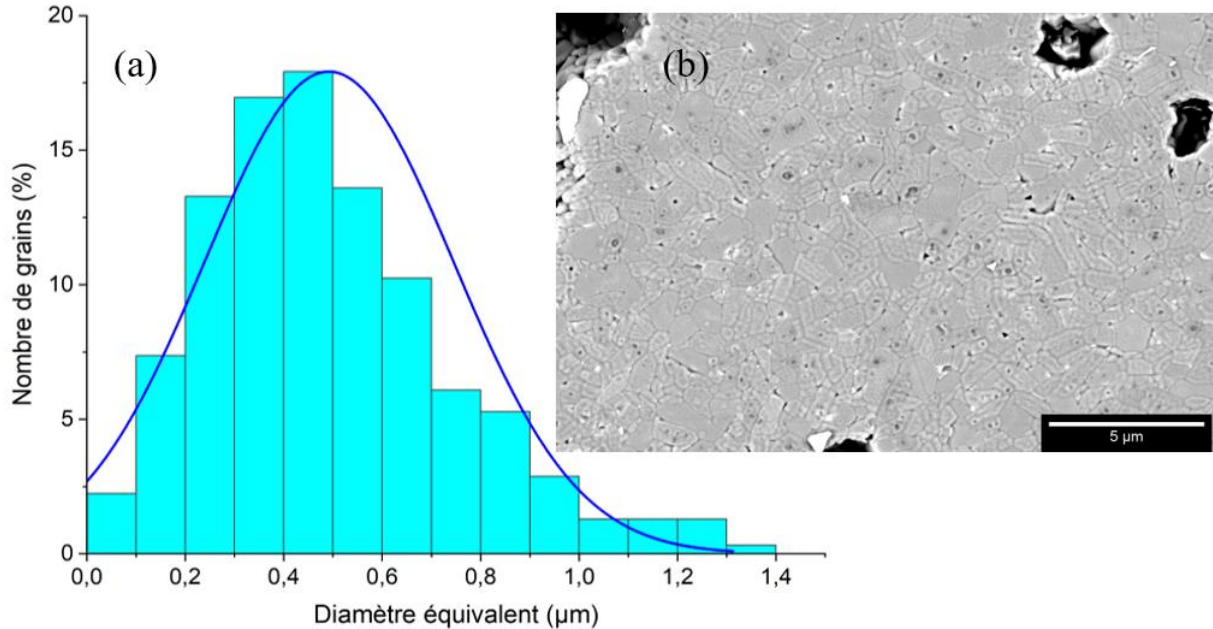
**Tableau III.5 :** Pourcentages massiques déterminés par DRX des différentes phases présentes dans les échantillons issus des traitements interrompus VIII, IX et X

Les micrographies MEB de cet échantillon (X) montrent bien la présence d'alumine sous forme d'agrégats (couleur gris foncé) et d'une phase amorphe riche en silicium et baryum (points blancs). L'analyse par EDS permet de confirmer la concentration plus riche en silicium et baryum de la phase claire de l'échantillon (**figure III.14 (b)**).



**Figure III.14** : Micrographies MEB de BAS fritté à 1400 °C/60min ( $\times 25$  (a) et  $\times 3000$  (b))

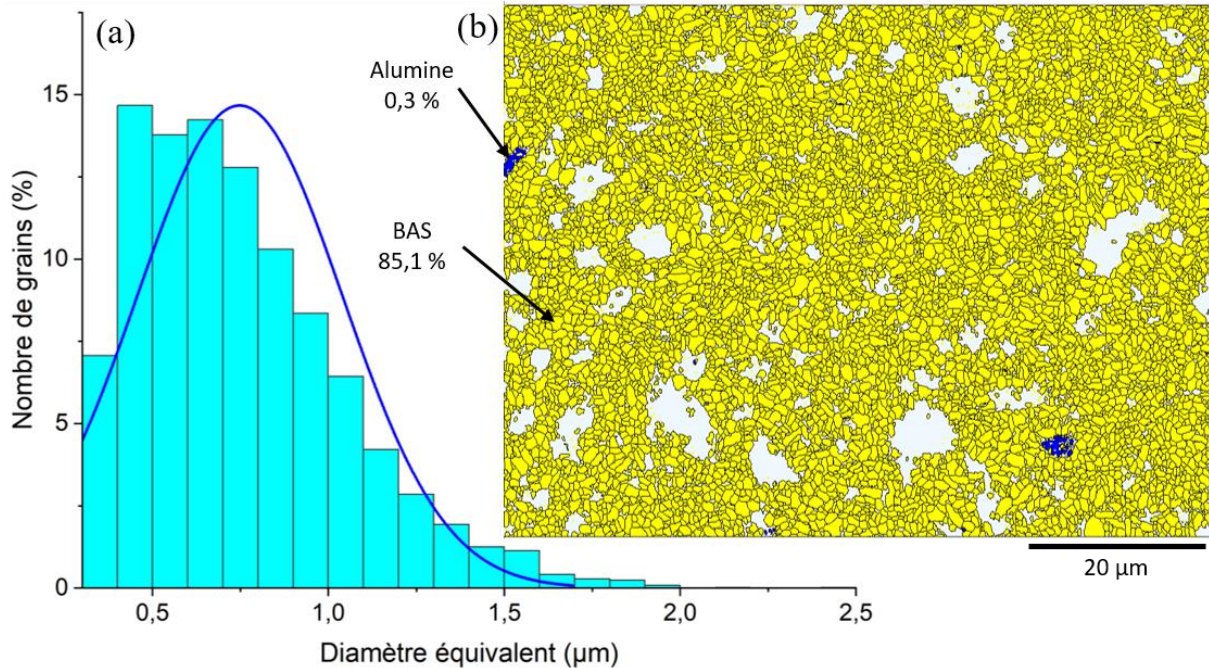
L'échantillon obtenu possède une porosité ouverte inférieure à  $1 \pm 1\%$  (mesurée par pesée hydrostatique) et une densité relative de 93%. Suite à une attaque thermique, les grains sont observables par Microscopie Electronique à Balayage. Cette observation suivie d'un traitement d'image à l'aide du logiciel image J permet de mesurer les aires des différents grains et d'en déduire un diamètre équivalent par grain. Le tracé de la distribution de ces tailles de grains apparaît monomodal (**figure III.15**) et semble suivre une loi normale.



**Figure III.15** : Distribution des tailles de grains présents dans l'échantillon fritté à 1400 °C pendant 1h par SPS (a) et une micrographie MEB (b)



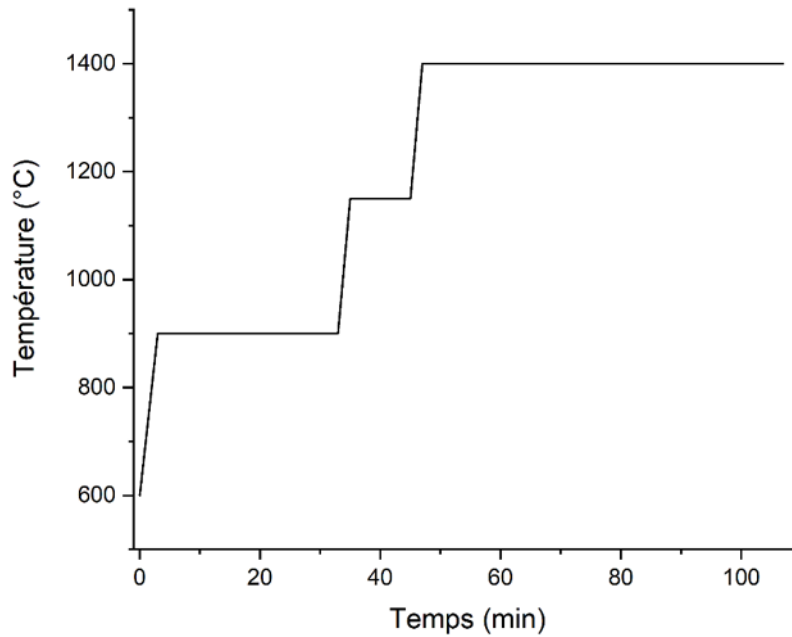
D'après ces données, les grains obtenus sont fins. En effet, 90% des particules analysées sont submicroniques. Le diamètre équivalent moyen est de  $0,50 \mu\text{m}$  avec un écart-type de  $0,25 \mu\text{m}$ . Afin de compléter cette mesure, une caractérisation par EBSD est également réalisée. En plus d'analyser un plus grand nombre de grains (13000 en EBSD contre seulement 600 par analyse d'image), cette technique permet d'identifier la composition des grains ainsi que la présence ou non d'orientations préférentielles des grains (**figure III.16**).



**Figure III.16** : Distribution des tailles de grains (a) et identification de phases (b) par EBSD sur le BAS fritté à  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1h par SPS

La **figure III.16 (b)** montre que l'échantillon est composé en majeure partie de BAS hexagonal avec quelques résidus d'alumine. Ceci reste en accord avec les résultats obtenus par DRX. L'EBSD permet également d'observer la porosité fermée dans l'échantillon. Ici, cette porosité fermée est d'environ 15%. Pour ce qui est de la distribution de tailles de grains, les résultats sont légèrement supérieurs à ceux obtenus par traitement d'image (**figure III.16 (a)**). En effet, le diamètre équivalent moyen ici est de  $0,75 \mu\text{m}$  avec un écart-type de  $0,29 \mu\text{m}$ . Ces données restent tout de même proches de celles obtenues par analyse d'image. De plus, malgré le frittage sous pression uni-axiale, les grains ne montrent pas d'orientation préférentielle d'après l'analyse par EBSD (**Annexe II**).

Le choix des matières premières, le nouveau procédé d'élaboration à cru ainsi que ce nouveau cycle composé de 3 paliers (**figure III.17**) permet d'augmenter la pureté du BAS produit par SPS par rapport aux essais réalisés par Romain Billard au cours de sa thèse [44].



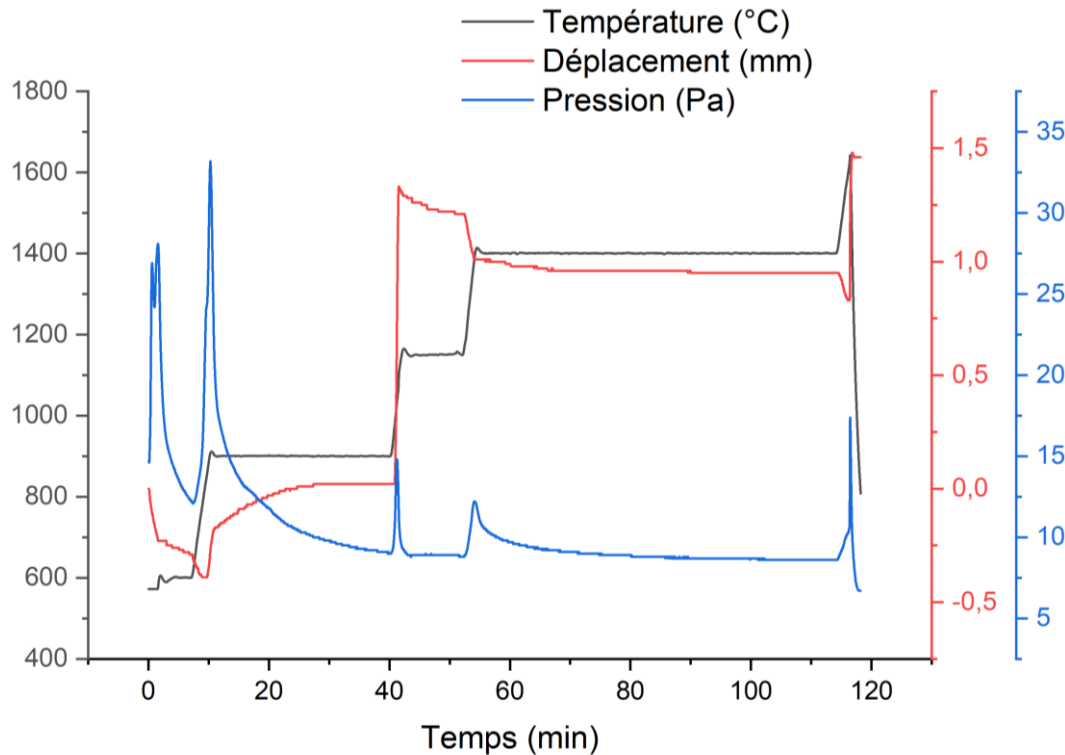
*Figure III.17 : Nouveau cycle thermique au SPS*

#### III.2.1.4. Détermination du gradient thermique à haute température en SPS

Afin d'améliorer les microstructures des matériaux obtenus et de produire du BAS pur par SPS, une optimisation potentielle serait d'augmenter la température du dernier palier du cycle thermique. En effet, il semblerait que l'alumine résiduelle soit accompagnée d'une phase riche en silicium et baryum n'ayant pas encore réagi. Cette température de dernier palier est limitée par la température de fusion du matériau et donc indirectement par la différence entre la température lue par le pyromètre et la température réelle de l'échantillon en SPS.

Afin d'appréhender cette différence de température présente au SPS, un mélange  $\text{SiO}_{2\text{crist.}}$ ,  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est chauffé par SPS selon le cycle thermique présenté en **figure II.17**. Ce cycle est suivi d'une rampe en température à  $100\text{ °C/min}$  jusqu'à fusion du matériau.

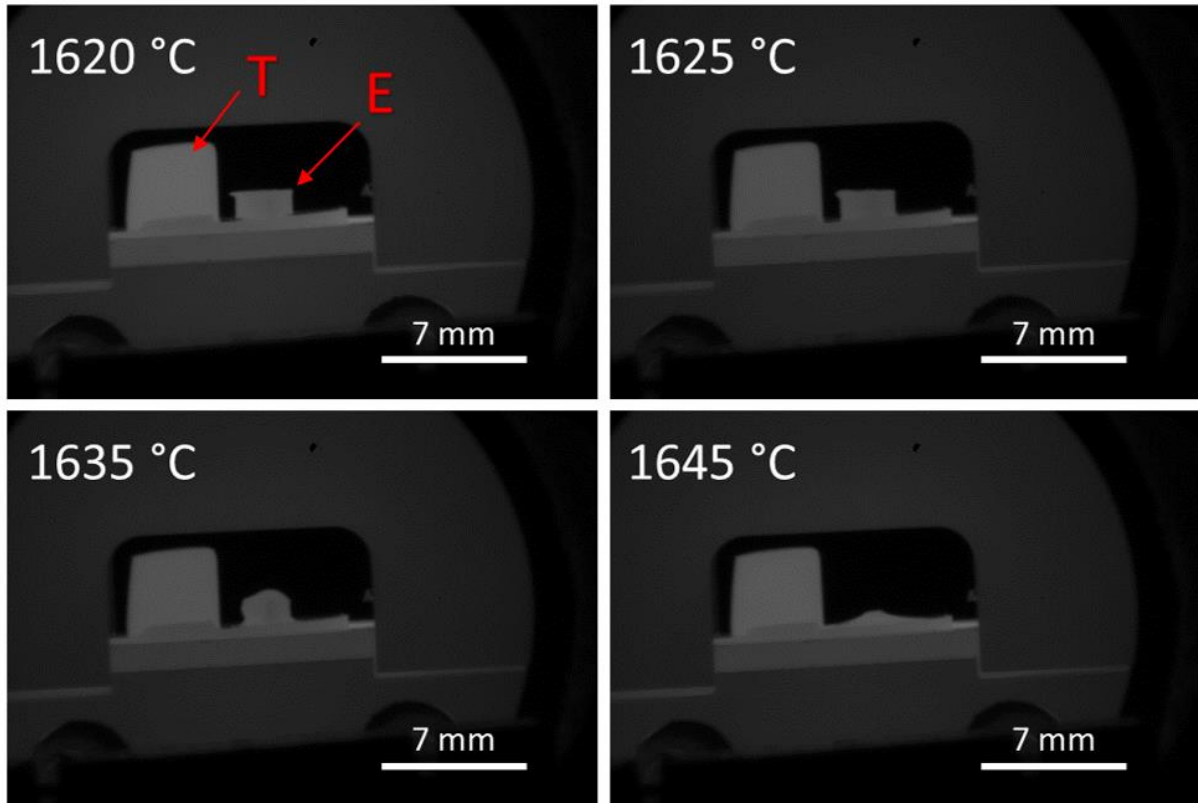
Une chute soudaine du déplacement est enregistrée à partir de  $1630\text{ °C}$  (**figure III.18**). Il s'agit alors de la fusion du matériau. Une différence de l'ordre de  $100\text{ °C}$  est donc observée entre la température de fusion enregistrée ici et la température de fusion théorique du BAS.



**Figure III.18** : Relevés de pression et de déplacement au cours du test de fusion du matériau en fonction du temps et de la température

Après le 3<sup>ème</sup> palier à 1400 °C, malgré le fait que le matériau soit composé à 90% de BAS, il ne s'agit pas de BAS pur. Il est donc difficile de comparer cette température de fusion de 1630 °C à la température de fusion théorique du BAS qui est de 1750 °C. Afin de déterminer la température de fusion du matériau élaboré par SPS, un essai de montée en température au banc de mouillage du LCTS est réalisé. Ce four à induction permet de visualiser à l'aide d'une caméra la fusion du matériau. Il est également intéressant car il permet de réaliser cet essai dans des conditions proches de celles du SPS : sous vide, dans une atmosphère réductrice (suscepteur en carbone) et avec des rampes en température rapides possibles.

Tout d'abord, un bout d'échantillon produit par SPS à partir du cycle décrit précédemment est traité thermiquement jusqu'à sa fusion au banc de mouillage. Le cycle thermique est détaillé en partie III.2.5 du chapitre II. Les photographies obtenues montrent que la fusion de l'échantillon a lieu entre 1625 °C et 1645 °C (**figure III.19**).



**Figure III.19** : Photographies à 1620, 1625, 1635 et 1645 °C d'un échantillon de BAS produit par SPS lors du traitement thermique au banc de mouillage (rampe 5 °C/min)  
(*T* = témoin graphite et *E* = échantillon)

Il est important de préciser que le contrôle de la thermique au banc de mouillage est réalisé par une visée pyrométrique. Il est donc courant qu'il y ait un léger décalage de température entre la température donnée par le pyromètre et la température réelle de l'échantillon (environ 30 °C). Il semblerait donc que dans ces conditions, l'échantillon fonde entre ~ 1650 et 1670 °C. Au vu de l'observation, la fusion du bout d'échantillon s'étale sur un temps long (environ 4 minutes). Il semblerait que ce soit une fusion des bords de l'échantillon au préalable qui entraîne ensuite la fusion du cœur du matériau. Ceci pourrait être dû à l'atmosphère réductrice. En effet, à haute température, une perte d'oxygène en surface du matériau par carboréduction pourrait créer des lacunes en oxygène au sein de la phase et induire la fusion du matériau à plus basse température.

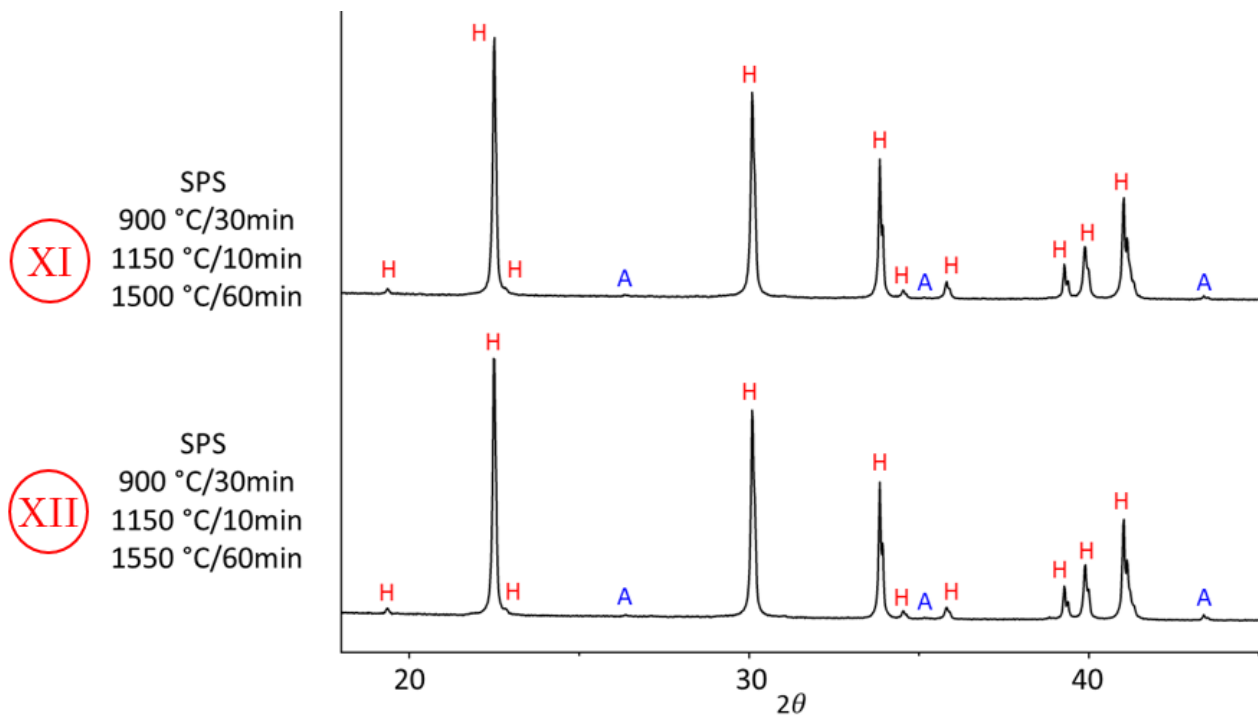
Au vu des résultats obtenus lors de ces essais, il semblerait que la différence entre la température lue par le pyromètre et la température réelle de l'échantillon en SPS soit faible vers 1600 °C. En effet, une différence d'environ 50 °C est observée entre la température de fusion lors de l'essai SPS et celle de l'essai au banc de mouillage. De plus, en SPS, la pression appliquée pourrait avoir pour effet de décaler la température de fusion du matériau vers les basses températures. Cette différence pourrait donc être potentiellement inférieure à 50 °C. Un dernier

palier à 1550 °C permettrait d'être proche du domaine de stabilité de la phase hexagonale pendant le frittage et de terminer l'optimisation du cycle SPS.

Suite aux différents essais de traitement thermique au banc de mouillage, un dépôt blanc d'alumine est observé sur le suscepteur provenant de la décomposition du BAS.

### III.2.1.5. Dernières optimisations du cycle thermique en SPS

Au vu des résultats précédents et dans le but d'optimiser le cycle SPS pour produire du BAS pur, une dernière tentative d'optimisation du cycle thermique en SPS est réalisée : l'augmentation de la température de dernier palier. Deux essais avec un dernier palier d'une heure à 1500 °C (XI) et 1550 °C (XII) sont réalisés. Les analyses par DRX montrent que les échantillons obtenus sont composés à environ 98% de BAS hexagonal (**figure III.20** et **tableau III.6**). Il s'agit donc des meilleures compositions obtenues jusque-là lors des travaux réalisés au LCTS sur l'élaboration de BAS hexagonal. L'échantillon fritté à 1500 °C possède une porosité ouverte nulle et une densité relative de 97% tandis que celui à 1550 °C présente une porosité ouverte nulle et une densité relative de 98% (mesurées par pesée hydrostatique).

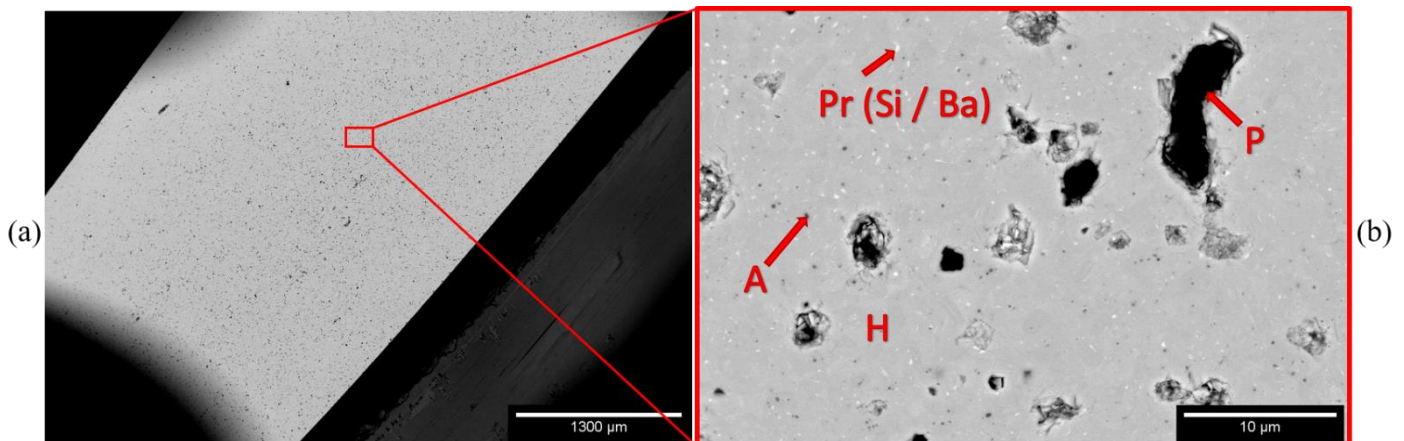


**Figure III.20** : Diffractogramme des RX du BAS synthétisé à 1500 °C et 1550 °C pendant 1h

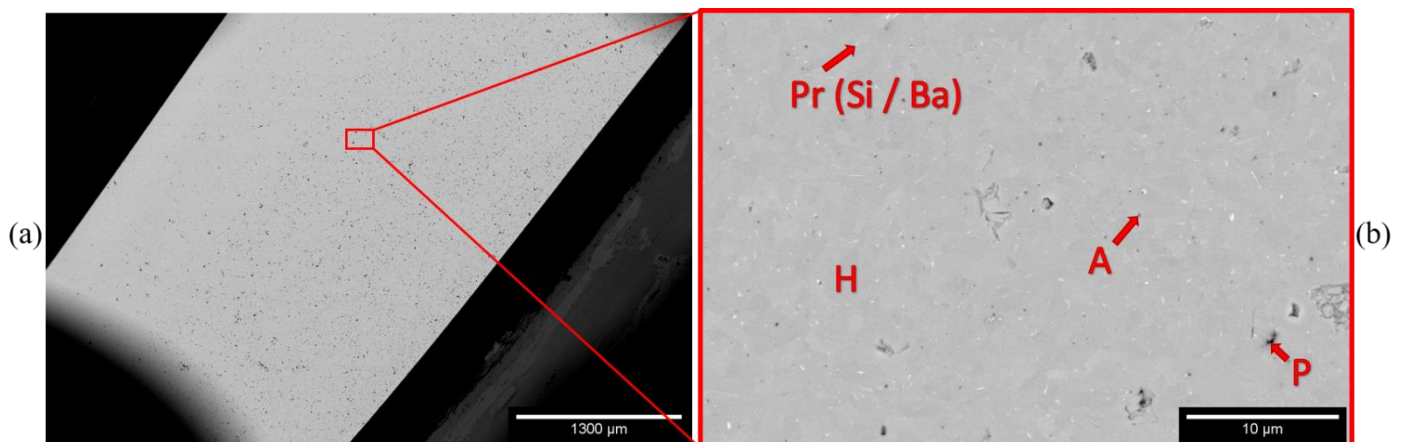
		A (% <sub>massique</sub> )	H (% <sub>massique</sub> )
(XI)	900 °C/30min 1150 °C/10min 1500°C/60min	2	98
(XII)	900 °C/30min 1150 °C/10min 1550°C/60min	2	98

**Tableau III.6 :** Pourcentages massiques déterminés par DRX des différentes phases présentes dans les échantillons traités à 1500 °C et 1550 °C

Les micrographies MEB montrent tout de même la présence d'une faible quantité de porosités fermées (**figure III.21** et **figure III.22**). L'échantillon fritté à 1500 °C semble tout de même légèrement plus poreux que celui à 1550 °C. Il est également difficile d'observer les résidus présents dans le matériau d'après l'analyse DRX. La microstructure de ces deux matériaux est améliorée par rapport à celle obtenue par frittage à 1400 °C.

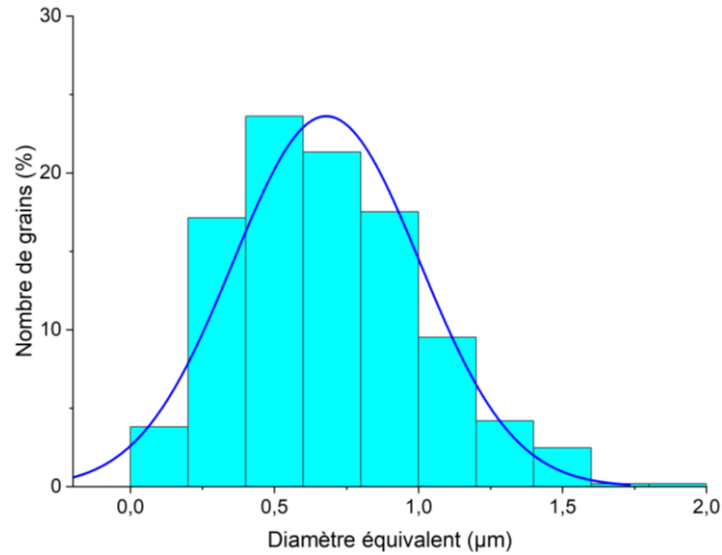


**Figure III.21 :** Micrographies MEB du BAS traité à 1500 °C/60min en SPS ( $x25$  (a) et  $x3000$  (b)) (H = hexacelsian, A = alumine, P = porosité et Pr = phase riche en Si et Ba)



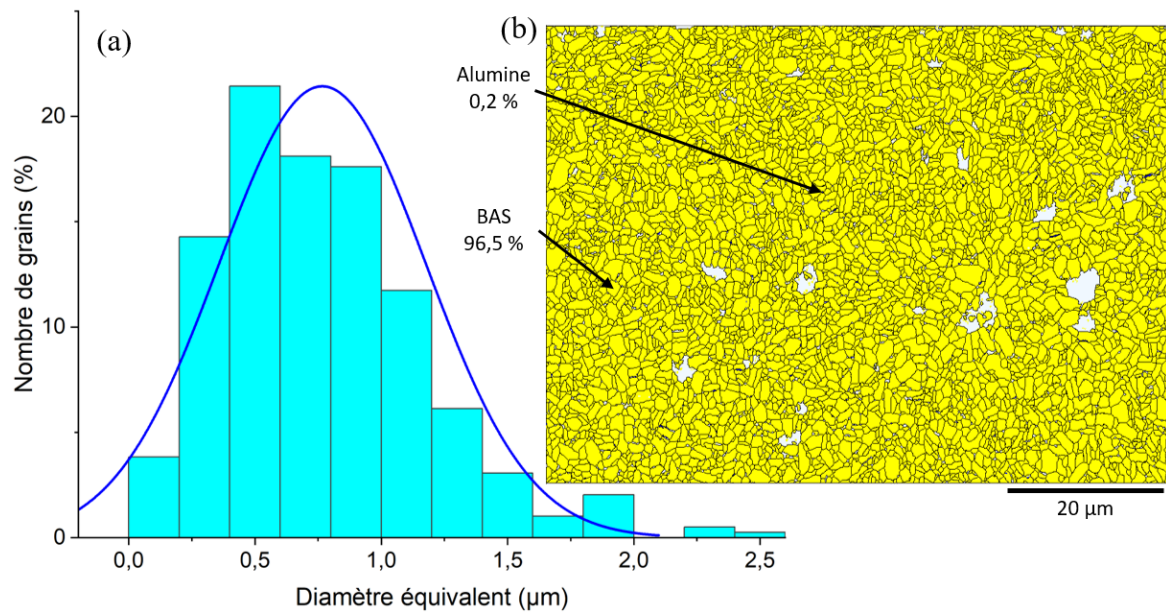
**Figure III.22 :** Micrographies MEB du BAS traité à 1550 °C/60min en SPS ( $x25$  (a) et  $x3000$  (b)) (H = BAS hexagonal, A = alumine, P = porosité et Pr = phase riche en Si et Ba)

Pour l'échantillon traité à 1500 °C, les tailles de grains sont déterminées par analyse d'image après avoir réalisé une attaque thermique sur l'échantillon. La distribution monomodale montre que les grains présents dans l'échantillon sont de diamètre équivalent faible (**figure III.23**). En effet, 80% sont submicroniques. Le diamètre équivalent moyen est de 0,68  $\mu\text{m}$  avec un écart type de 0,32  $\mu\text{m}$ . Les grains sont donc légèrement plus gros que ceux observés après un traitement thermique à 1400 °C (le diamètre équivalent moyen était de 0,5  $\mu\text{m}$ ).



**Figure III.23** : Distribution des tailles de grains présents dans l'échantillon traité à 1500 °C pendant 1h par SPS

Pour ce qui est de l'échantillon traité à 1550 °C, une analyse EBSD est réalisée (**figure III.24**). Le diamètre équivalent moyen des grains est de 0,95  $\mu\text{m}$  avec un écart type de 0,43  $\mu\text{m}$ .

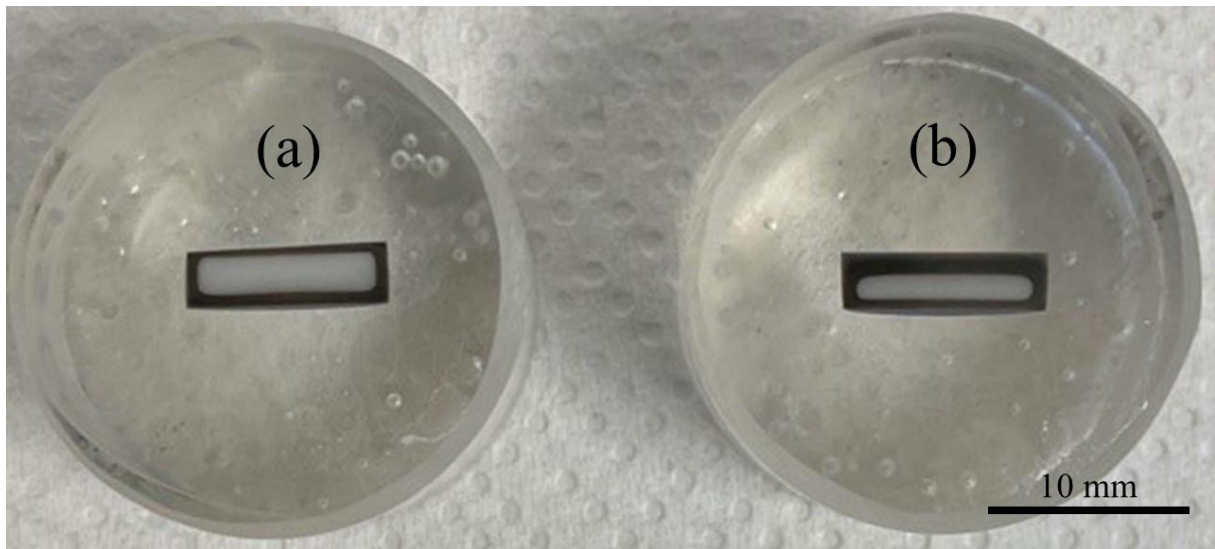


**Figure III.24** : Distribution des tailles de grains (a) et identification de phases (b) par EBSD sur le BAS traité à 1550 °C pendant 60 minutes par SPS

L'identification de phase par EBSD (**figure III.24 (b)**) montre que l'échantillon est composé de BAS pur (seulement présence de quelques traces d'alumine). La porosité fermée y est également plus rare puisque l'analyse présente seulement 4% de porosité. Enfin, comme pour l'échantillon fritté à 1400 °C, il n'y a pas d'orientation préférentielle des grains.

Au vu des résultats obtenus, le cycle thermique comportant un dernier palier à 1550 °C semble être le cycle optimal pour obtenir du BAS hexagonal pur par SPS.

Néanmoins, les matériaux produits à 1500 °C et 1550 °C présentent en surface une couche noire (**figure III.25**). Cette couche n'est pas visible pour des températures de frittage plus basses.

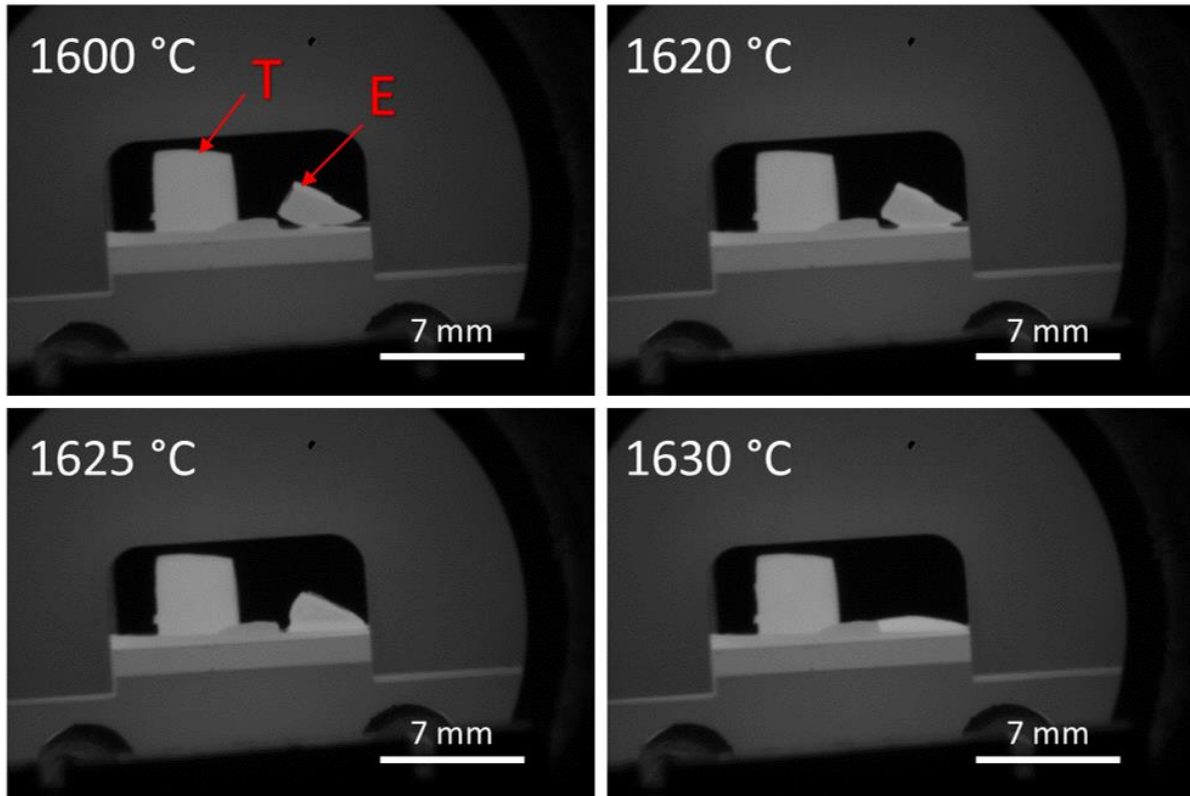


**Figure III.25** : Photographies de coupes de BAS frittés par SPS à 1500 °C (a) et 1550 °C (b)

Ceci pourrait s'expliquer par une perte d'oxygène en surface liée à de la carboréduction. Cela justifierait également la fusion du matériau à des températures plus basses en SPS (~1630 °C) que la température théorique de fusion du BAS (1750 °C) et donc confirmerait le raisonnement suivi en partie III.2.1.4. Il est également possible de noter sur la **figure III.25** que la couche noire est plus épaisse à 1550 °C qu'à 1500 °C.

Un traitement thermique au banc de mouillage sur l'échantillon fritté à 1550 °C afin d'observer sa fusion est réalisé. Le cycle thermique est détaillé en partie III.2.5 du chapitre II. L'observation montre que la fusion du matériau a lieu entre 1620 °C et 1630 °C (**figure III.26**).





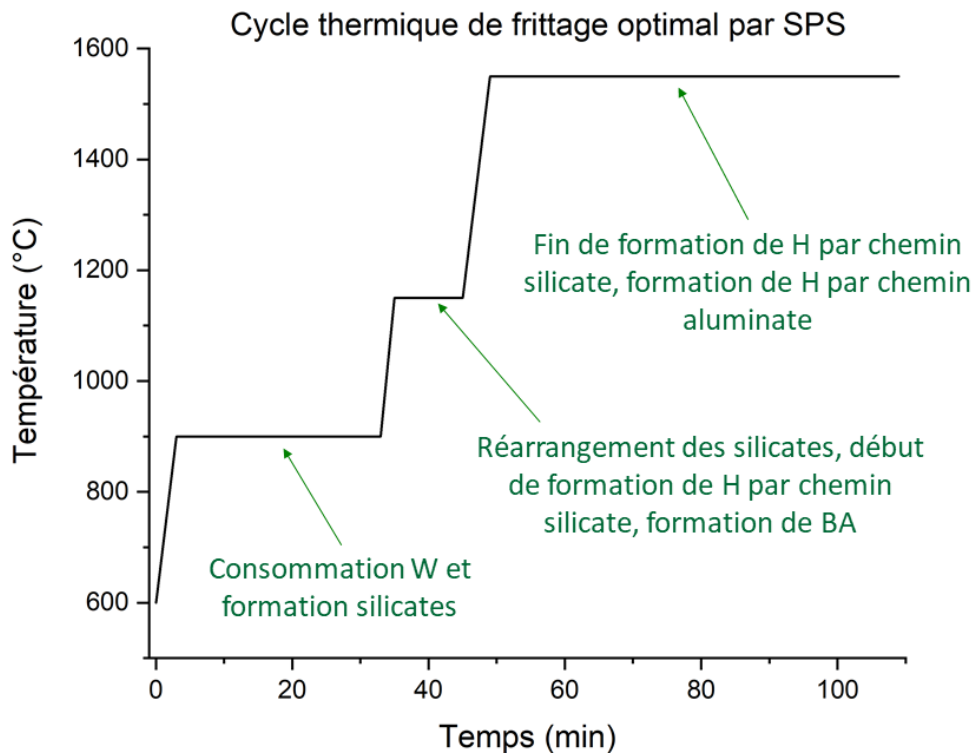
**Figure III.26** : Photographies à 1600, 1620, 1625 et 1630 °C d'un échantillon de BAS produit par SPS à 1550 °C lors du traitement thermique au banc de mouillage (rampe 5°C/min) (*T = témoin graphite et E = échantillon*)

La fusion de l'échantillon est donc beaucoup plus rapide ici (pour un même cycle thermique au banc de mouillage) que pour l'échantillon blanc fritté à 1400 °C (ici le matériau fond en 2 min contre 4 pour l'échantillon blanc). De plus, la photographie à 1625 °C montre particulièrement bien le fait que les bords fondent en premier. Le cœur triangulaire résiste alors que les bords sont totalement fondus.

Ceci semble vérifier le fait que la couche noire est liée à une sous-stœchiométrie en oxygène après frittage. En effet, ici, les bords du matériau étaient composés d'une phase présentant des lacunes en oxygène dès le début de la chauffe. La montée en température favorisant d'autant plus ce phénomène de carboréduction entraîne la création de lacunes supplémentaires et donc un taux de lacunes au sein de la phase plus important, plus tôt dans le cycle thermique. Le matériau fond alors plus rapidement et à plus basse température. La présence de cette couche noire semble donc jouer sur les propriétés du matériau. Par la suite il sera donc important de l'éliminer par un post traitement thermique sous air ou un usinage des échantillons par exemple.

### III.2.1.6. Conclusions sur l'optimisation du cycle en SPS

Au cours de cette étude, une optimisation du cycle thermique permettant la synthèse réactive du BAS par SPS a été réalisée. En effet, le cycle thermique mis en place par Romain Billard au cours de sa thèse permettait d'obtenir un matériau composé à 80 % de BAS hexagonal. A partir de celui-ci et en se servant de la compréhension des mécanismes réactionnels suivis par le système au cours du frittage, détaillés en partie II de ce chapitre, un nouveau cycle thermique a été établi (**figure III.27**).



**Figure III.27** : Cycle thermique optimal pour le frittage réactif du BAS par SPS

Ce traitement thermique composé de rampes en température rapide (100 °C/min) et de trois paliers ayant chacun un rôle dans le cheminement réactionnel du système permet de produire du BAS hexagonal quasi pur (à plus de 95 %<sub>massique</sub> avec des traces d'alumine et d'une phase BAS riche en Si et Ba). Le matériau obtenu est dense (une porosité ouverte nulle et une porosité fermée inférieure à 5%) et les grains sont fins (autour du micron). De plus, les grains formés n'ont pas d'orientation préférentielle malgré la pression uni-axiale appliquée au cours du frittage. Néanmoins, une couche noire en surface de l'échantillon certainement due à une sous-stœchiométrie en oxygène (liée à de la carboréduction au cours du frittage) est présente. Celle-ci semble avoir un effet sur les propriétés du matériau, dont la température de fusion. L'étude de l'élimination de cette couche sera donc nécessaire.

### III.2.2. Cycle thermique par UFPS

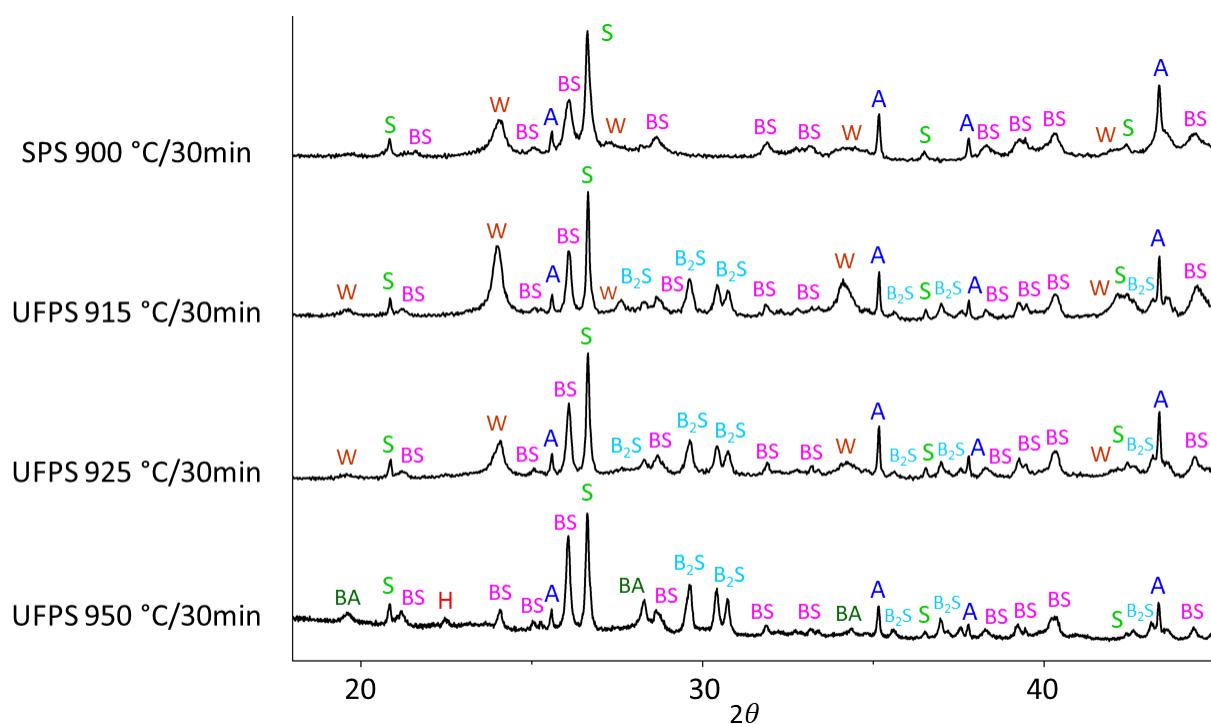
L'UFPS est un procédé de frittage permettant de réaliser des rampes en température rapides (équivalentes à celles du SPS) mais ceci sans courant électrique passant au sein l'échantillon, ni pression appliquée. Il est donc nécessaire pour synthétiser le BAS hexagonal par UFPS d'utiliser un cycle thermique composé de paliers comme celui du SPS.

Dans le but de produire du BAS hexagonal pur à partir du mélange de poudres  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  crist. et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (d'éliminer ces phases résiduelles), et de pouvoir comparer les essais réalisés par SPS et UFPS, la transposition du cycle thermique optimal établi au SPS précédemment est nécessaire. Pour ce faire, une étude comportant des traitements thermiques interrompus à chaque palier est réalisée par UFPS. Pour chaque palier, la composition de l'échantillon obtenu après traitement interrompu permet de statuer sur l'avancement de la réaction menant au BAS. L'objectif est alors de déterminer chaque température de palier nécessaire au UFPS pour obtenir un échantillon de composition similaire à celui obtenu par SPS au palier correspondant.

#### III.2.2.1. Optimisation du palier à 900 °C en UFPS

En SPS, ce palier à 900 °C de 30 minutes permet au système de consommer la quasi-totalité du carbonate de baryum (avec libération du  $\text{CO}_2$ ) et de débiter la formation d'intermédiaires réactionnels : des silicates de baryum comme le BS. L'objectif principal de ce palier est donc de laisser le temps au carbonate de se consommer en réagissant avec la silice. Afin de déterminer la température de palier nécessaire en UFPS pour atteindre le même stade de consommation du carbonate qu'après le premier palier de 30 minute à 900 °C en SPS, plusieurs essais de traitement thermique interrompu sont réalisés. Comme pour le SPS, l'interruption correspond à l'arrêt de la machine et à la redescente en température selon l'inertie du four. Des essais à 915 °C, 925 °C et 950 °C sont réalisés. Les échantillons obtenus sont caractérisés par DRX afin de déterminer leur composition (**figure III.28** et **tableau III.7**).

Au vu des résultats obtenus, la consommation du carbonate de baryum en SPS après un premier palier à 900 °C pendant 30 minutes semble être équivalente à celle en UFPS après un palier à 925 °C pendant 30 minutes. En effet, pour un palier à 915 °C, il reste une plus grande quantité de W (environ 10 %). Pour le palier à 950 °C, le système semble être allé plus loin dans le cheminement réactionnel. Le carbonate de baryum est totalement consommé, et un intermédiaire du chemin aluminate (l'aluminate de baryum BA) est produit. L'échantillon commence même à contenir du BAS hexagonal (H). La température de ce premier palier en UFPS est donc fixée à 925 °C. Ceci afin de se placer au même avancement de réaction qu'en SPS après un palier à 900 °C.



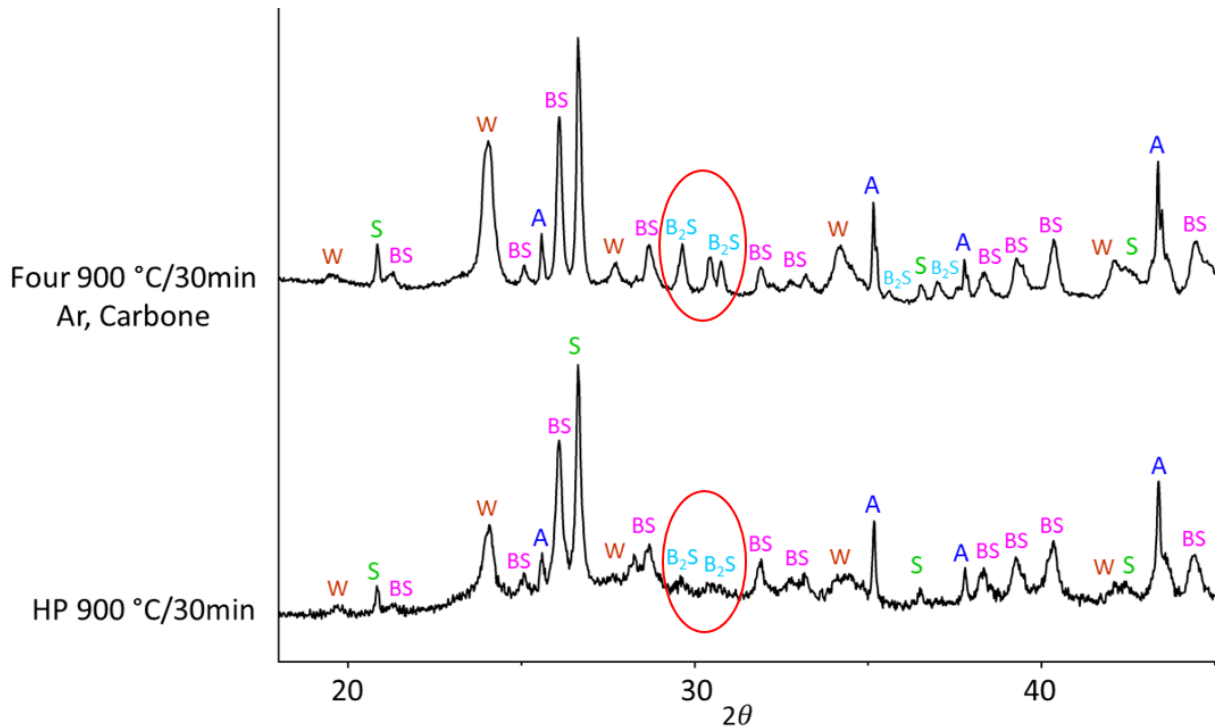
**Figure III.28 :** Diffractogrammes des RX des échantillons issus des traitements thermiques interrompus à 900°C/30min en SPS, 915°C/30min en UFPS, 925°C/30min en UFPS et 950°C/30min en UFPS

Traitement thermique	W (% <sub>massique</sub> )
SPS 900°C / 30 min	5
UFPS 915°C / 30 min	10
UFPS 925°C / 30 min	4
UFPS 950°C / 30 min	-

**Tableau III.7 :** Taux de carbonate de baryum résiduel déterminé par DRX présent dans les échantillons après le premier palier en SPS et UFPS

Les diffractogrammes en **figure III.28** montrent également une différence notable entre la composition issue du SPS et celles issues de l'UFPS : la présence d'un intermédiaire silicaté le  $Ba_2SiO_4$  ( $B_2S$ ). La présence de cet intermédiaire semble être liée à la présence ou non d'une pression appliquée au cours du frittage réactif. Afin de vérifier cela, des essais similaires par Hot Pressing (HP) et en four conventionnel sont réalisés. Dans le but d'observer uniquement l'effet de la pression appliquée, l'essai en four est réalisé sous atmosphère argon dans un creuset en carbone. Ceci correspondant aux conditions en HP. Les essais sont réalisés avec un cycle thermique composé d'une rampe en température de 10 °C/min (le plus rapide pour ce type de

four) et un palier à 900 °C de 30 minutes. La redescente en température quant à elle se fait selon l'inertie des fours. Le diffractogramme de l'échantillon fritté en four présente comme pour les échantillons frittés en UFPS, les pics caractéristiques de la phase B<sub>2</sub>S (**figure III.29**). Pour l'échantillon traité thermiquement par HP, les deux pics aux environs de  $2\theta = 30^\circ$  sont présents malgré le bruit de mesure. Ceux-ci restent tout de même bien moins présents que pour un frittage sans pression appliquée. Il est possible de constater que la présence d'une pression appliquée sur l'échantillon au cours du frittage réactif a une influence sur les chemins réactionnels empruntés par le système (présence ou non de B<sub>2</sub>S).



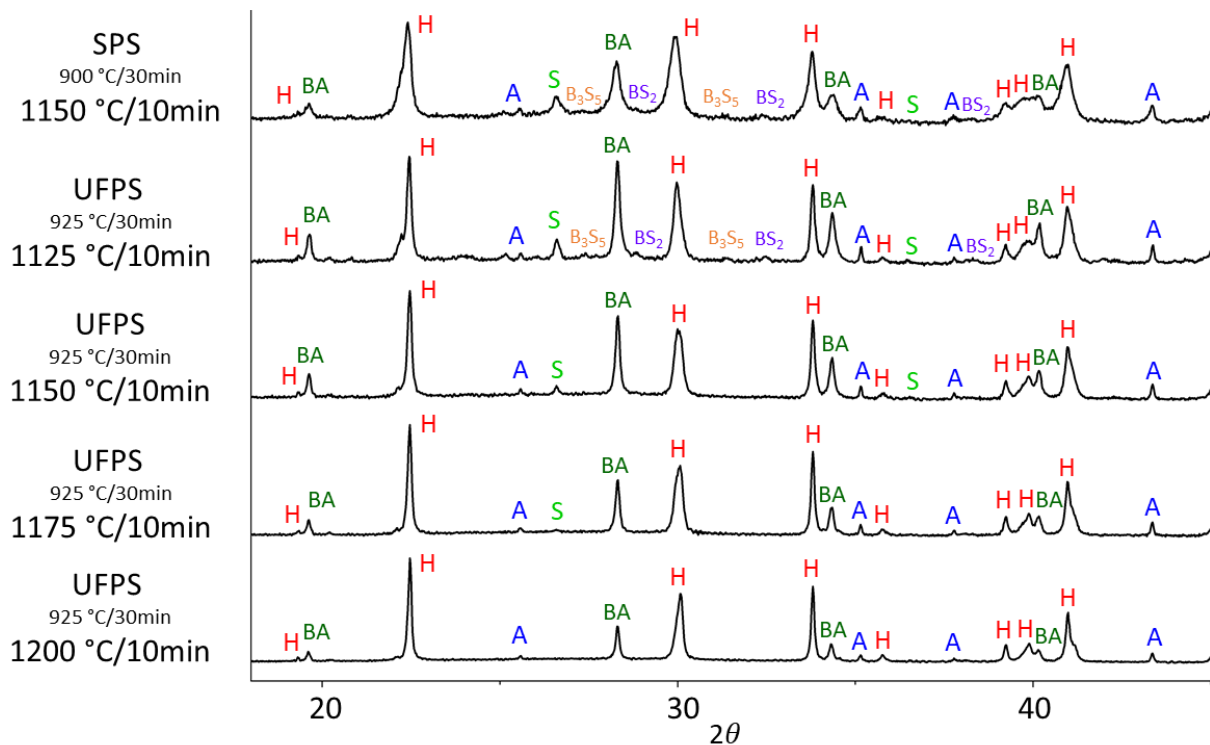
**Figure III.29** : Diffractogrammes des RX des échantillons issus des traitements thermiques à 900°C/30min en four sous argon (conditions réductrices) et 900°C/30min en HP

Les résultats obtenus semblent mettre en avant une faible différence entre la température lue par le pyromètre en SPS et la température réelle de l'échantillon à 900 °C (de l'ordre de 25 °C). Cependant, il est difficile d'affirmer ceci étant donné que la pression appliquée en SPS pourrait jouer sur les cinétiques de réaction et favoriser ou non certains chemins réactionnels comme le montre la présence de la phase B<sub>2</sub>S. Il est donc seulement possible d'affirmer que la température de 925 °C en UFPS permet d'atteindre un avancement réactionnel proche de celui obtenu à 900 °C en SPS.

### III.2.2.2. Optimisation du palier à 1150 °C en UFPS

En SPS, ce second palier de 10 minutes à 1150 °C a pour objectif de consommer la majeure partie des intermédiaires silicatés, débiter la formation de BAS hexagonal (selon le chemin

« silicate ») et former l'aluminat de baryum (BA). Comme pour le palier précédent, afin de déterminer la température de palier nécessaire en UFPS pour atteindre le même stade d'avancement dans le cheminement réactionnel du système qu'après le second palier de 10 minutes à 1150 °C en SPS, plusieurs essais de traitements thermiques interrompus sont réalisés. Ici, le point de comparaison observé sera le taux de BAS hexagonal H présent dans le système à la fin du palier. Cette donnée permet de traduire l'avance du mécanisme réactionnel par le chemin « silicate » puisque la production de H par le chemin « aluminat » ne débute qu'à plus haute température. Des essais à 1200, 1175, 1150 et 1125 °C sont réalisés. Lors de ces traitements thermiques, le premier palier à 925°C est conservé. L'analyse par DRX permet alors de déterminer les compositions des échantillons (**figure III.30** et **tableau III.8**).



**Figure III.30** : Diffractogrammes des RX des échantillons issus des traitements thermiques interrompus à 1150°C/10min en SPS et 1125°C à 1200°C/30min en UFPS

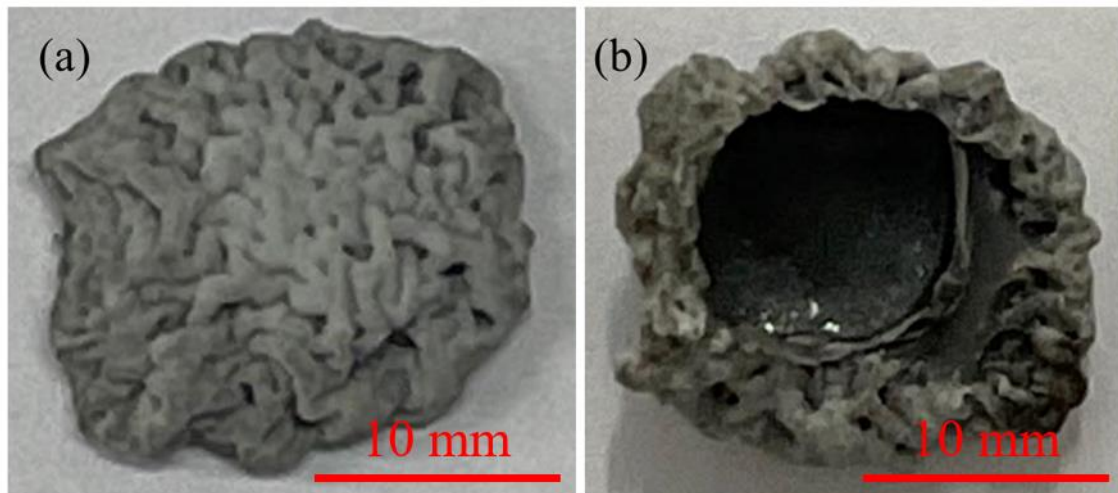
Traitement thermique	H (% <sub>massique</sub> )
SPS 1150°C / 10 min	27
UFPS 1125°C / 10 min	25
UFPS 1150°C / 10 min	34
UFPS 1175°C / 10 min	42
UFPS 1200°C / 10 min	55

**Tableau III.8** : Taux de BAS hexagonal H déterminés par DRX présent dans les échantillons après le second palier en SPS et UFPS

Pour les paliers à 1150 °C, 1175 °C et 1200 °C, le taux de BAS hexagonal formé est supérieur à celui de l'échantillon issu du traitement thermique en SPS à 1150 °C (respectivement 34, 42 et 55 %<sub>mass</sub> contre seulement 27 %<sub>mass</sub> pour l'échantillon issu du traitement en SPS). Ici, la production de BAS hexagonal par le chemin silicate en UFPS après un palier de 10 minutes à 1125 °C semble être équivalente à celle en SPS après un palier de 10 minutes à 1150 °C (environ 25 %<sub>massique</sub>). Une autre information donnée par les diffractogrammes confirme cette équivalence. Il s'agit de la présence de résidus de phases d'intermédiaires silicatés : B<sub>3</sub>S<sub>5</sub> et BS<sub>2</sub>. En effet, pour les paliers à plus haute température, ces intermédiaires sont consommés au profit du BAS hexagonal. Pour la suite, le second palier sera donc fixé à 1125 °C pendant 10 minutes.

### III.2.2.3. Optimisation du palier à 1550 °C en UFPS

Pour l'optimisation de ce dernier palier, l'objectif est d'obtenir du BAS hexagonal pur. Etant donné que l'UFPS permet de contrôler précisément la température (il n'y a pas de différence entre température lue et température réelle de l'échantillon comme en SPS), et que les essais de Clémence Besnard au cours de son stage étaient réalisés avec un dernier palier de 10 minutes à 1600 °C, le dernier palier est fixé ici, dans un premier temps, à 1600 °C pendant 60 minutes [168]. Le premier essai est donc traité avec un cycle en température composé de 3 paliers : 925 °C/30 min, 1125 °C/10 min et 1600 °C/1 h. L'échantillon produit ressort fondu. Les photographies montrent une fusion partielle en surface de la pastille (**figure III.31 (a)**) et une fusion totale au niveau de la surface de contact entre la pastille et le diffuseur (**figure III.31 (b)**).



**Figure III.31** : Macrographies du 1<sup>er</sup> essai à 1600 °C en UFPS du BAS ((a) : haut de la pastille, (b) : bas de la pastille en contact avec le diffuseur)

En UFPS, comme pour le SPS et le banc de mouillage, l'atmosphère au cours du frittage est réductrice. En effet, le traitement thermique est réalisé sous vide avec des résistances et un diffuseur en carbone. De plus, comme expliqué dans le chapitre II, la pastille est posée directement sur le diffuseur. Elle est donc en contact direct avec le carbone, ce qui n'est pas le cas en SPS et au banc de mouillage. Pour le SPS, une couche de BN aérosol est déposée sur les parties du Papyex® se trouvant en contact avec l'échantillon. Pour le banc de mouillage, l'échantillon est quant à lui, posé sur une plaque d'alumine elle-même reposant sur le suscepteur en carbone. Il apparait ici que la partie en contact avec le carbone a fondu plus rapidement. Ce résultat est en accord avec le raisonnement adopté sur la fusion du matériau sous atmosphère réductrice.

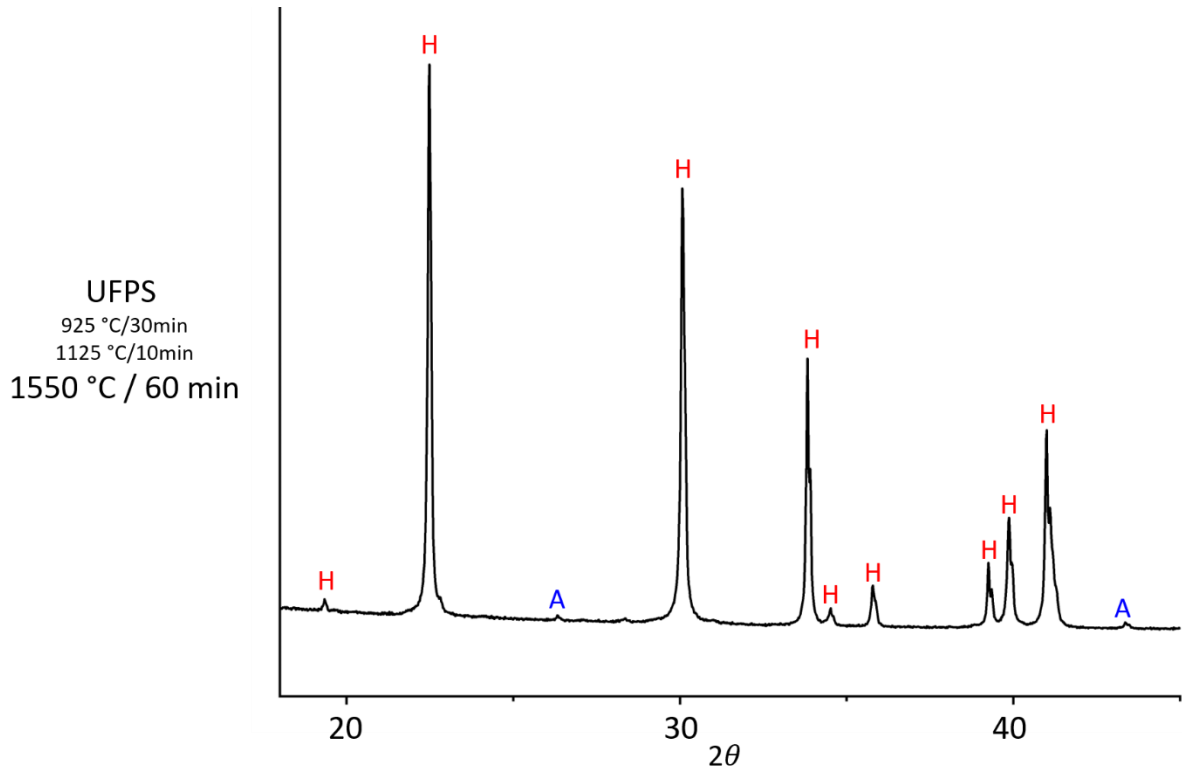
Ici, le matériau fond à plus basse température qu'en SPS car il est directement en contact avec le carbone du diffuseur et parce que le palier à 1600 °C est réalisé sur un temps long (60 minutes). Ce palier est donc suffisamment long pour que la carboréduction crée assez de lacunes d'oxygène et provoque la fusion du matériau. En SPS, les traitements thermiques avec un temps de palier aussi long n'ont été réalisés qu'à 1550 °C au plus haut. Cette température ne semble donc pas suffisante pour faire fondre le matériau malgré la perte d'oxygène en surface.

Afin de pallier ce problème de carboréduction, une solution envisagée pour les essais suivants est le dépôt d'une couche de BN aérosol sur le diffuseur (entre le diffuseur et la pastille). Un traitement thermique identique au précédent est alors réalisé. L'échantillon obtenu est une nouvelle fois fondu partiellement en surface.

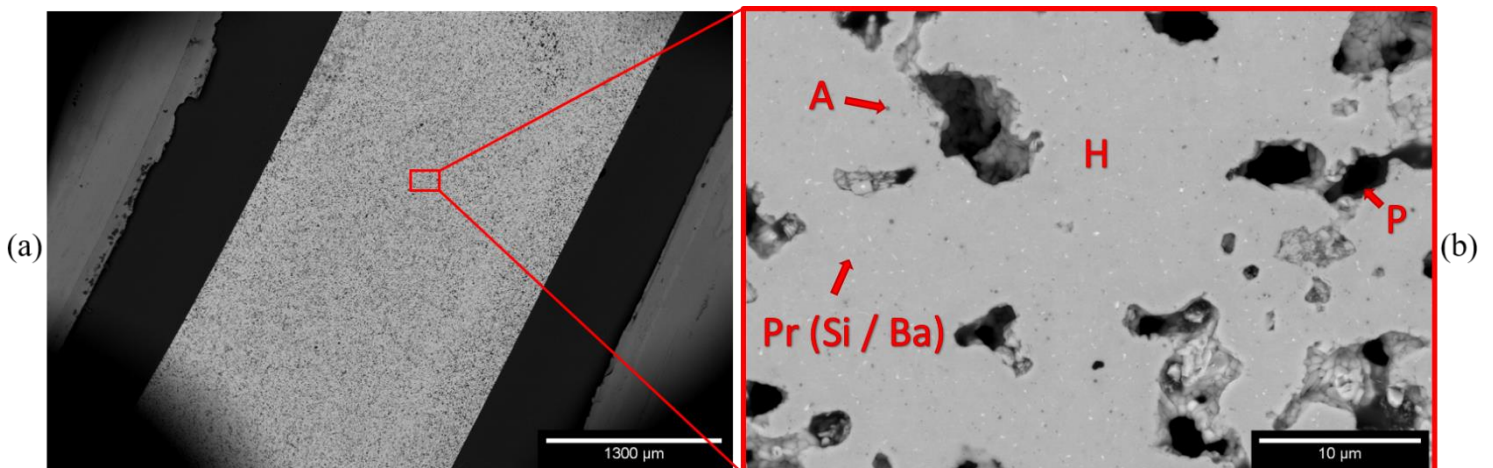
Finalement, dans le but d'obtenir du BAS hexagonal par UFPS sans prendre le risque de faire fondre le matériau en partie, un dernier essai de traitement thermique avec un palier final à 1550 °C est réalisé. Pour ce faire, une couche de BN est déposée entre le diffuseur et la pastille. L'échantillon obtenu alors est une pastille blanche sans aucune trace de passage en phase liquide. Il n'y a donc aucune trace de sous-stœchiométrie en oxygène non plus (pas de couche noire en surface). Ceci confirme que la température de 1550 °C semble suffisamment basse pour éviter ceci. De plus, la pastille traitée en SPS à 1550 °C présente quant à elle, une couche noire en surface. Il semblerait donc que la température réelle de l'échantillon lors de ce palier soit supérieure à 1550 °C mais pas trop haute pour autant puisqu'elle ne fond pas. Ceci confirme que le gradient thermique en SPS à haute température ne soit pas de plus de 50 °C.

La porosité ouverte relevée pour cet échantillon traité à 1550 °C en UFPS est de  $24 \pm 1$  % avec une densité relative de 75 %. L'analyse DRX ne présente pas de bosse caractéristique d'une phase amorphe (**figure III.32**). Le matériau possède une composition de 98 % de BAS et 2 % de résidus d'alumine en masse. Les micrographies MEB montrent également des traces d'une phase riche en Si et Ba (**figure III.33**). Celles-ci sont très fines et difficilement observables.





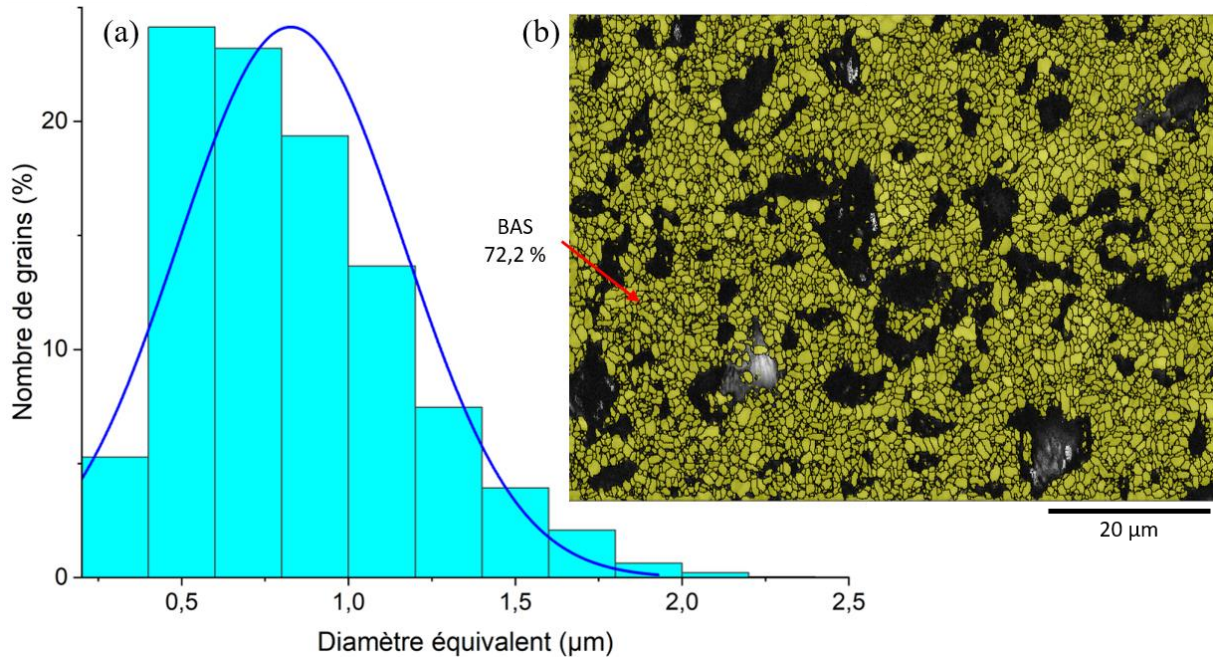
**Figure III.32** : Diffractogramme des RX de l'échantillon issu d'un traitement thermique à 1550 °C/60 min en UFPS



**Figure III.33** : Micrographies MEB du BAS fritté à 1550 °C/60min en UFPS (x25 (a) et x3000 (b)) (H = hexacelsian, A = alumine, P = porosité et Pr = phase riche en Si et Ba)

Pour ce qui est des tailles de grains, une analyse EBSD est réalisée (**figure III.34**). Le diamètre équivalent des grains présente une distribution monomodale (**figure III.34 (a)**). Le diamètre équivalent moyen est de 0,82  $\mu\text{m}$  avec un écart-type de 0,34  $\mu\text{m}$ . L'identification de phase par EBSD (**figure III.34 (b)**) montre que l'échantillon est composé de BAS pur. Aucune trace d'alumine n'est relevée. La porosité observée (28 %) est également proche de celle mesurée

par pesée hydrostatique. Enfin, l'échantillon ne présente pas d'orientation préférentielle des grains.



**Figure III.34** : Distribution des tailles de grains (a) et identification de phases (b) par EBSD sur le BAS traité à 1550 °C pendant 60 minutes par SPS

#### III.2.2.4. Conclusions sur l'optimisation du cycle en UFPS

Au cours de cette étude, une optimisation du cycle thermique permettant la synthèse réactive du BAS par UFPS a été réalisée. Ce cycle a été établi à partir du cycle thermique optimal en SPS en comparant les compositions des échantillons après des traitements thermiques interrompus à chaque palier (**figure III.35**). Il est composé comme pour le cycle en SPS de rampes en température rapides (100 °C/min) et de trois paliers jouant des rôles identiques à ceux du cycle SPS.

Au cours de l'optimisation de ces paliers, l'influence de la pression appliquée sur les chemins réactionnels empruntés a été observée. En effet, la présence de l'intermédiaire  $B_2S$  pour les frittages sans pression appliquée et son absence pour ceux avec pression appliquée montrent que celle-ci joue un rôle sur le mécanisme réactionnel suivi par le système au cours du frittage réactif.

L'optimisation du dernier palier du cycle thermique a permis d'avoir une meilleure idée de la différence entre la température lue par le pyromètre et la température réelle de l'échantillon en SPS à haute température. En effet, ce gradient thermique est finalement beaucoup plus faible que lors de son estimation réalisée par Romain Billard au cours de sa thèse (seulement 50 °C environ). Ceci corrobore les résultats obtenus au banc de mouillage précédemment.

Enfin, ce cycle thermique optimal permet également de comparer ces deux procédés d'élaboration du BAS.

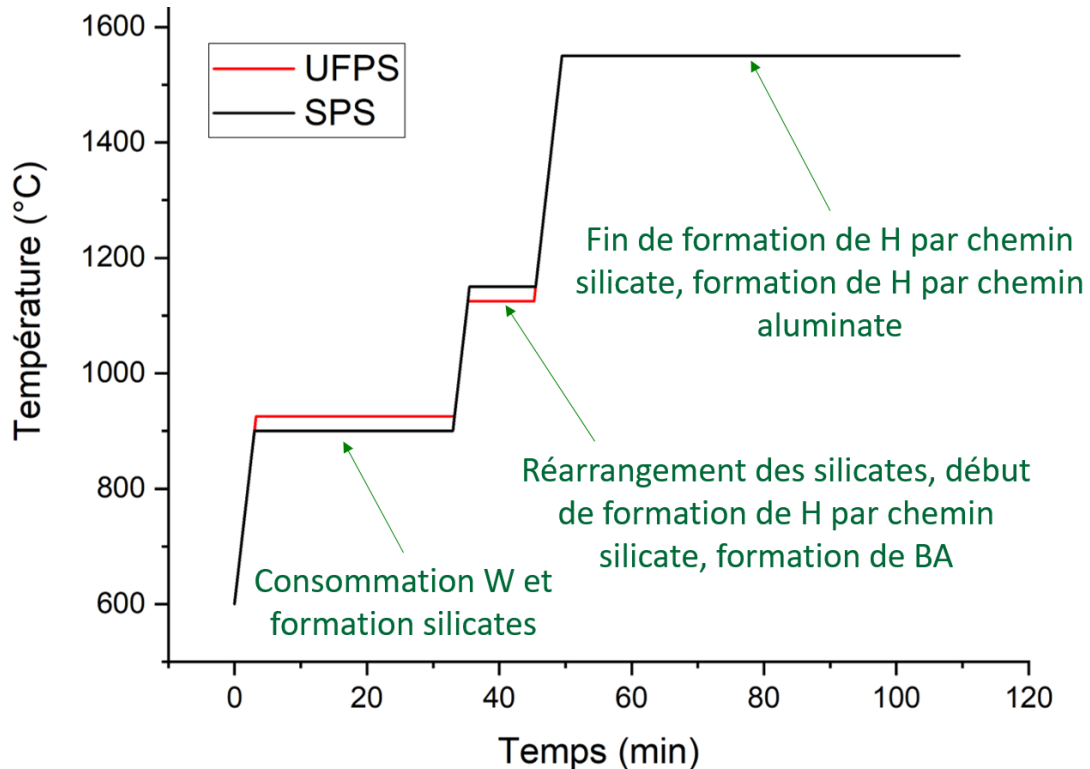


Figure III.35 : Cycles thermiques optimaux pour l'élaboration du BAS par UFPS et SPS

### III.2.3. Conclusions sur la réactivité des précurseurs en chauffages rapides

Les traitements thermiques par Spark Plasma Sintering (SPS) et Ultra Fast Pressureless Sintering (UFPS) sont dits ultra-rapides (rampe de 100 °C/min). Ils nécessitent donc pour la synthèse du BAS, un cycle thermique contenant des paliers. Ceci afin de laisser le temps au système de réagir et d'éviter tout risque de fusion liée à des eutectiques entre le BAS et des silicates de baryum intermédiaires. Pour ces deux procédés, des études d'optimisation du cycle thermique en s'appuyant sur la compréhension acquise préalablement des chemins réactionnels ont été réalisées.

Lors de ces optimisations, une étude sur la fusion du matériau produit a été réalisée au banc de mouillage. Il semblerait que sous atmosphère réductrice (sous vide en présence de carbone), le matériau subisse une carboréduction en surface provoquant la création de lacunes d'oxygène. Cette sous-stœchiométrie en oxygène provoque alors une diminution de la température de fusion du matériau à 1650 °C environ voire 1600 °C pour des temps de palier long.

Après optimisation des cycles thermiques, des échantillons satisfaisants ont été obtenus et caractérisés (**tableau III.9**).

	SPS 1550 °C	UFPS 1550°C
<b>Pression appliquée lors du traitement thermique (MPa)</b>	40	0
<b>Couche noire (sous-stœchio. en O)</b>	Oui	Non
<b>Compostion (%<sub>massique</sub>)</b>	98 H 2 A	98 H 2 A
<b>Porosité ouverte (%)</b>	-	24 ± 1
<b>Densité relative (%)</b>	98	75
<b>Diamètre équivalent moy. (µm)</b>	0,95	0,82
<b>Orientation préférentielle</b>	Non	Non

**Tableau III.9** : Caractérisations des échantillons de BAS obtenus par SPS et UFPS

Les échantillons obtenus sont similaires en composition et taille de grains. La différence principale est au niveau de la porosité. Le SPS permet d'obtenir un matériau complètement dense. Ce qui n'est pas le cas pour l'UFPS. Ceci est dû à la pression appliquée sur l'échantillon au cours du traitement thermique. Une autre différence est la présence d'une couche noire en surface de l'échantillon issu du frittage SPS et non en UFPS pour des températures de frittage proche voire équivalentes. Même en prenant en compte un gradient thermique d'environ 50 °C en SPS à ces températures, cette différence est toujours présente puisqu'un échantillon fritté à 1500 °C en SPS présente aussi cette couche noire. Ceci est certainement dû au fait que le traitement thermique en SPS se fait avec un contact mécanique fort entre le carbone de la matrice et les poudres précurseurs (ceci malgré la couche de BN aérosol), ce qui n'est pas le cas en UFPS.

Le SPS apparaît donc plus adapté pour le frittage de BAS hexagonal monolithique au vu des matériaux denses qu'il permet de produire. Cependant, la présence d'une pression appliquée sur l'échantillon est certes bénéfique pour le frittage de pièces monolithiques mais peut être une gêne potentielle pour l'élaboration de composites 3D. En effet, ceci pourrait entraîner la rupture des fibres au cours du procédé d'élaboration.

### III.3. Chauffages lents (10 °C/min)

Les procédés de frittage à rampes en température lentes utilisés pour élaborer le BAS hexagonal sont le frittage en four conventionnel et le Hot Pressing (HP). Ils sont considérés comme lents car leur rampe maximale est de 10 °C/min.

Les résultats obtenus avec les traitements thermiques comportant des rampes élevées (100 °C/min) ont montré qu'il était nécessaire d'ajouter des paliers intermédiaires au cycle thermique afin de laisser le temps au système de réagir. Les chauffages lents pourraient permettre de synthétiser le BAS sans avoir besoin de paliers intermédiaires.

De plus, il a été montré dans le chapitre I (cf. partie III.5.2.1) que Romain Billard a rencontré des difficultés pour l'élaboration du BAS en four conventionnel. Il serait alors intéressant d'utiliser la maîtrise des chemins réactionnels suivis par le système pour comprendre ces difficultés et améliorer les résultats.

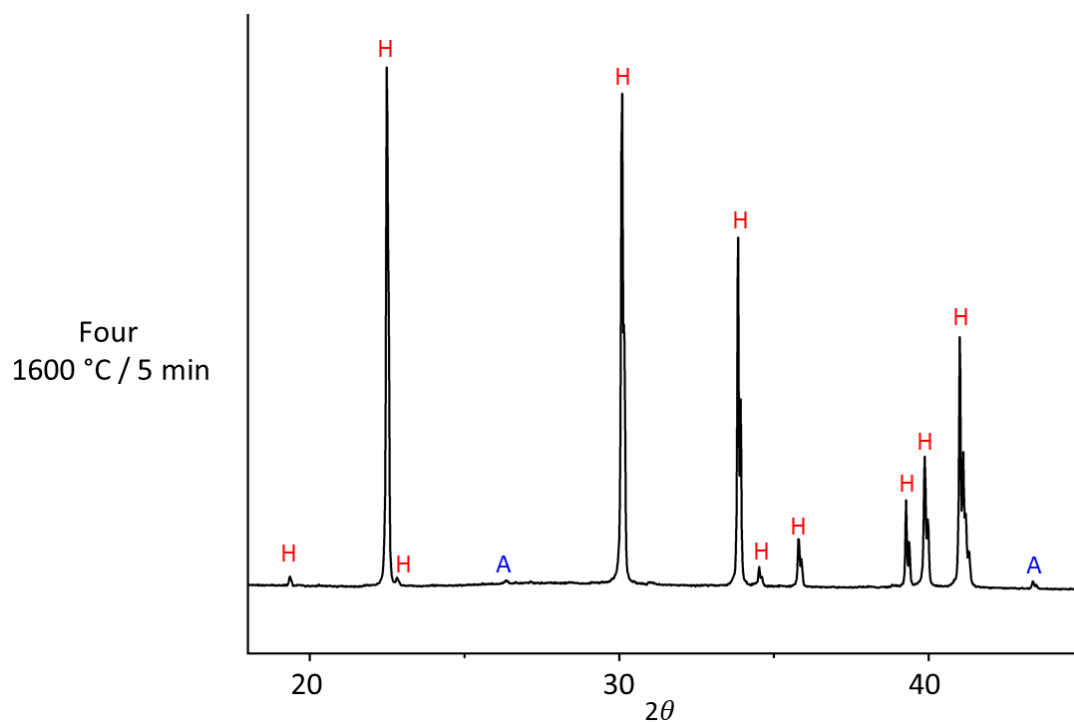
L'étude supplémentaire de ces deux techniques permet donc de regarder l'influence de la vitesse de montée en température sur la synthèse réactive du BAS hexagonal. De plus, comme précédemment pour les techniques ultra rapides, l'influence d'une pression appliquée sur l'échantillon au cours du traitement thermique sera étudiée.

#### III.3.1. Cycle thermique en four conventionnel

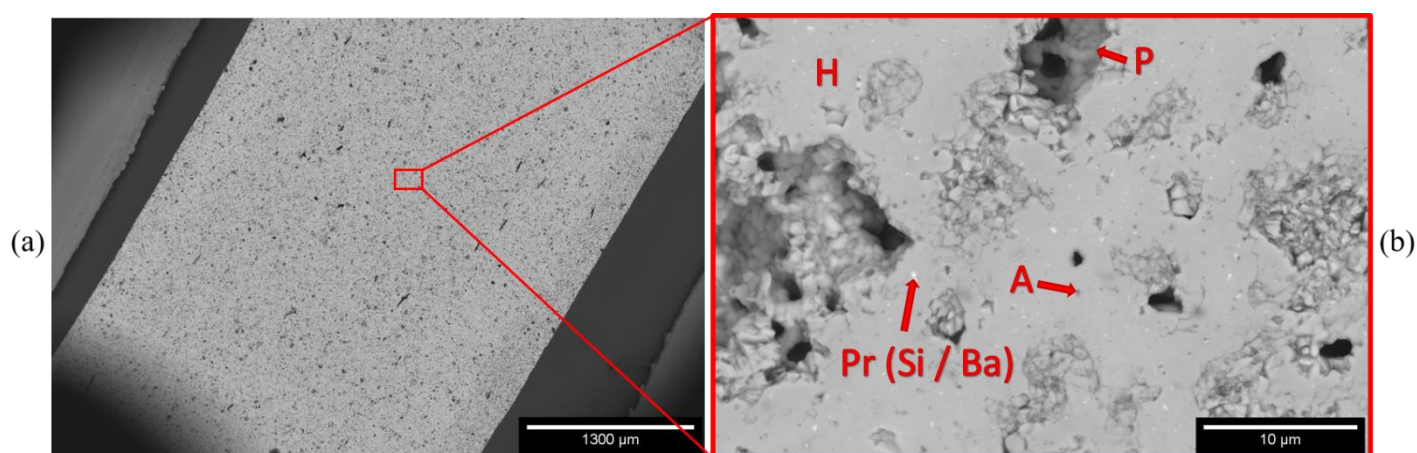
Au cours de l'étude sur la compréhension des chemins réactionnels (cf. partie II), des résultats très intéressants en four conventionnel ont été obtenus. En effet, lors de l'essai de traitement thermique interrompu à 1600 °C (cycle thermique : rampe en température de 10 °C/min jusqu'à 1600 °C, palier de 5 minutes à 1600 °C puis une trempe à l'air), l'analyse par DRX montre que l'échantillon obtenu est composé de 98 %<sub>massique</sub> de BAS hexagonal et de 2 %<sub>massique</sub> d'alumine (**figure III.36**).

L'échantillon possède une porosité ouverte d'environ 25 % et une densité relative de 75 % (densité relative de 50% avant traitement thermique). Comme pour les échantillons optimaux synthétisés par SPS et UFPS, il est difficile de distinguer les résidus d'alumine (taches grises foncées) et de phase riche en silicium et baryum (taches blanches) sur les micrographies MEB (**figure III.37**).

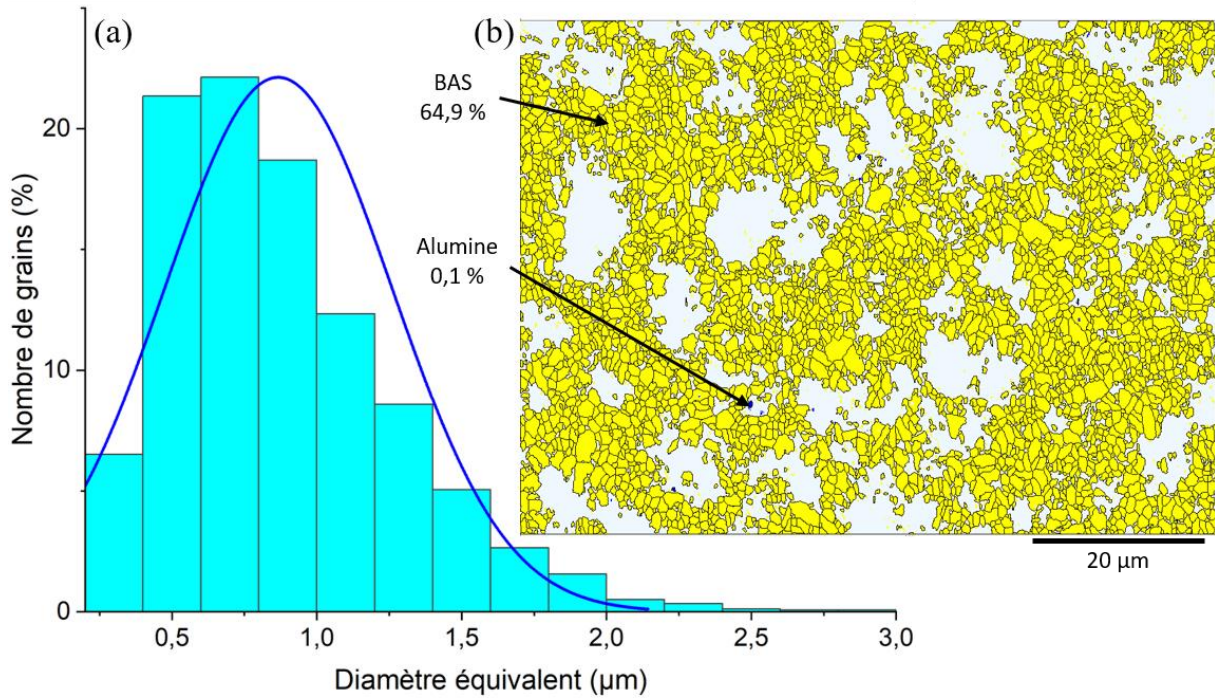
Le diamètre équivalent moyen des grains déterminé par analyse EBSD est de 0,87 µm pour un écart-type de 0,39 µm. L'identification de phase montre seulement la présence d'alumine sous forme de trace (0,1%) et de BAS (64,9 %) (**figure III.38**). Or d'après les mesures par pesée hydrostatique, l'échantillon présente 25 % de porosités ouvertes. Il semblerait donc qu'il y ait également 10 % de porosités fermées. Enfin, l'analyse EBSD permet également d'affirmer que l'échantillon fritté ne comporte pas d'orientation préférentielle des grains.



**Figure III.36 :** Diffractogramme des RX de l'échantillon traité à 1600 °C pendant 5 min en four



**Figure III.37 :** Micrographies MEB de l'échantillon traité thermiquement à 1600 °C/5 min en four ( $H$  = hexacelsian,  $A$  = alumine,  $P$  = porosité et  $Pr$  = phase riche en Si et Ba) ( $\times 25$  (a) et  $\times 3000$  (b))



**Figure III.38 :** Distribution des tailles de grains (a) et identification de phases (b) par EBSD sur le BAS traité à 1600 °C pendant 5 minutes en four conventionnel

### III.3.1.1. Essais d'optimisation du cycle thermique en four

Dans le but d'améliorer la microstructure des échantillons traités thermiquement en four conventionnel (diminuer la porosité du matériau), des essais d'optimisation du cycle thermique sont réalisés. Pour cela, une augmentation du temps de palier à 1600 °C est envisagée. Deux essais sont alors réalisés : un premier avec un palier d'une heure et un second avec un palier de cinq heures à 1600 °C. La montée en température se fait toujours à 10 °C/min et la redescente selon l'inertie du four.

Les données récoltées après caractérisations de ces deux essais sont présentées dans le **tableau III.10**.

Les diffractogrammes des échantillons obtenus sont identiques à celui du frittage à 1600 °C/5 min. Ils sont composés également de 98 % de BAS hexagonal et de traces de résidus (alumine).

Une diminution de la porosité ouverte est observable en fonction du temps de palier. Plus le temps est long moins la porosité est importante et donc la densité relative augmente. A contrario, le diamètre équivalent moyen des grains augmente légèrement avec l'allongement du palier. Cependant, la pastille traitée thermiquement pendant 5 heures se casse très facilement lorsqu'elle est manipulée (lors de la découpe ou du polissage pas exemple).

	Four 1600 °C / 1h	Four 1600 °C / 5h
Compostion (% <sub>massique</sub> )	98 H 2 A	98 H 2 A
Porosité ouverte (%)	16,9	5,4
Densité relative (%)	79,1	88,0
Diamètre équivalent moy. (Analyse d'images) (µm)	0,78	0,97

**Tableau III.10** : Caractérisations des échantillons traités pendant 1h et 5h en four à 1600 °C

Un autre essai d'optimisation du cycle est réalisé en augmentant la température de palier à 1650 °C. Cet essai comporte un palier de 5 minutes à cette température. Cependant, celui-ci ne s'avère pas concluant puisque comme pour la pastille traitée pendant 5 heures, elle se casse très facilement lors de la manipulation.

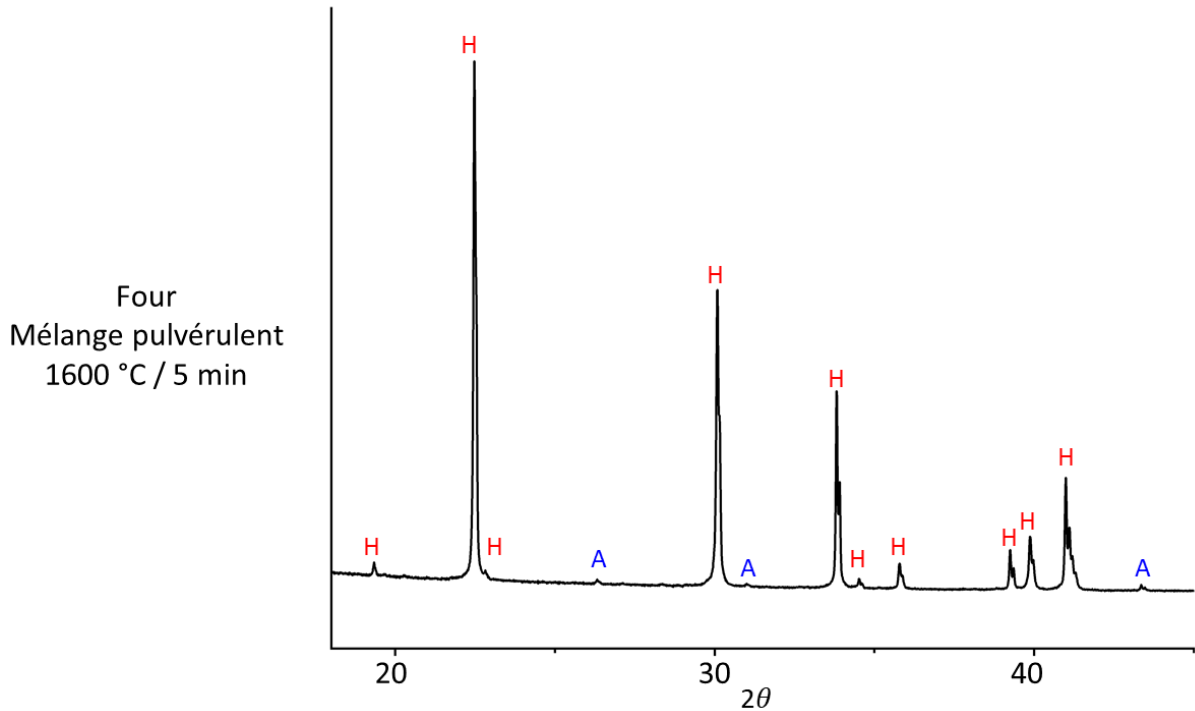
### III.3.1.2. Synthèse de poudre de BAS hexagonal

Les résultats précédents ont montré qu'il était possible de synthétiser du BAS hexagonal sous forme de pastille en four conventionnel. Dans le but de fritter par voie classique des pièces en BAS hexagonal monolithique ou des composites, il est nécessaire de produire du BAS hexagonal sous forme de poudre. Une première possibilité serait de synthétiser du BAS hexagonal sous forme de pastille puis de les broyer au mortier pour en faire de la poudre.

Afin de faciliter ce procédé de production de la poudre de BAS, la synthèse réactive en four sur le mélange de poudres a été testé. Après réalisation du protocole d'élaboration des mélanges de poudres précurseurs présenté au chapitre II, un mélange pulvérulent est placé dans un creuset en alumine et traité thermiquement à 1600 °C pendant 5 minutes en four. Ceci avec une rampe en température de 10 °C/min et une descente selon l'inertie du four.

La poudre obtenue est alors légèrement agglomérée mais beaucoup plus facile à broyer au mortier que des pastilles. Afin de déterminer sa composition, elle est analysée par DRX. Le diffractogramme obtenu est identique à celui d'une pastille frittée avec le même cycle thermique en four (**figure III.39**). En effet, la poudre est composée à 98 % massique de BAS hexagonal avec des traces d'alumine.





**Figure III.39 :** *Diffractogramme des RX de la poudre de BAS produite par synthèse réactive d'un mélange de poudres précurseurs en four conventionnel*

### III.3.1.3. Conclusions sur le cycle thermique en four conventionnel

Au vu des résultats obtenus et des différentes observations, le cycle thermique adéquat pour produire du BAS hexagonal monolithique est celui comportant un palier à 1600 °C pendant une heure. Il permet de diminuer la porosité (environ 15 %) tout en évitant une fragilisation du matériau. Le matériau final présente cependant une porosité de 20 % environ.

Néanmoins, en four conventionnel, une montée de 10 °C/min jusqu'à 1600 °C suivi d'un palier de 5 minutes et d'une redescente selon l'inertie du four permet de produire un matériau composé à 98 % de BAS hexagonal. En effet, il n'est pas nécessaire d'ajouter au cycle des paliers intermédiaires comme pour les traitements thermiques ultra-rapides. Les réactions ont le temps de se produire au cours de la montée en température. Ce résultat constitue un réel avantage quant à la facilité de production de BAS hexagonal pur.

De plus, la possibilité de produire du BAS hexagonal directement sous forme de poudre a été démontrée. Ce résultat est très intéressant car il permet de faciliter grandement la mise en œuvre pour l'élaboration des pièces de BAS monolithique et composites par voie classique.

### III.3.2. Cycle thermique en HP

Contrairement aux précédentes techniques utilisées, le Hot Pressing (HP) n'a pas été utilisé au cours des travaux précédents cette thèse au LCTS. L'utilisation de cette méthode supplémentaire permet de pouvoir comparer les quatre technologies utilisées pour la synthèse du BAS en se focalisant sur trois critères variant d'un procédé à l'autre : la vitesse de rampe en température, la présence d'une pression appliquée ou non sur l'échantillon au cours du traitement thermique et la nature de l'atmosphère. Pour le HP, il s'agit d'un procédé avec une pression uniaxiale appliquée sur l'échantillon pendant le traitement thermique et avec des rampes en température lentes.

Afin de pouvoir comparer les essais produits par HP et four conventionnel, deux essais sont réalisés : un premier traitement thermique avec un palier à 1600 °C pendant 5 minutes et un second avec un palier d'une heure. Comme pour les essais en four, les rampes en température sont de 10 °C/min et la redescente selon l'inertie du four. Au vu de la fragilisation du matériau observée après un frittage à 1600 °C pendant 5 heures en four, ce même palier n'a pas été réalisé en HP. Les données de caractérisations de ces deux échantillons sont consignées dans le **tableau III.11**.

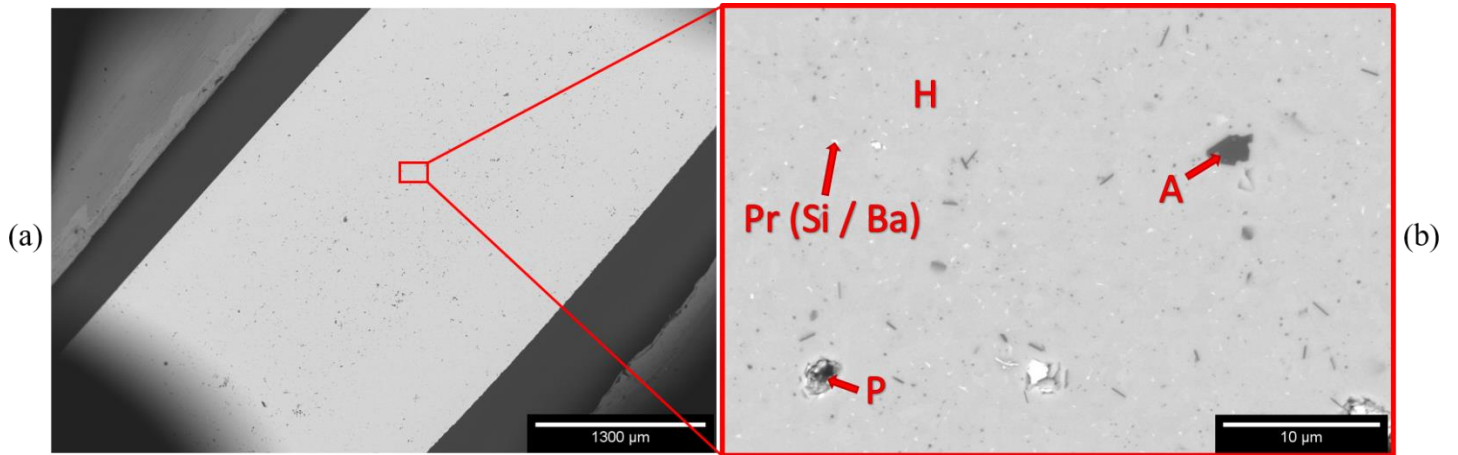
	HP 1600 °C / 5 min	HP 1600 °C / 1 h
Composition (% <sub>massique</sub> )	92 H 8 A	98 H 2 A
Porosité ouverte (%)	-	-
Densité relative (%)	> 99	> 99
Diamètre équivalent moy. (Analyse d'images) (µm)	0,65	1,1

**Tableau III.11** : Caractérisations des échantillons traités pendant 5min et 1h par HP à 1600 °C

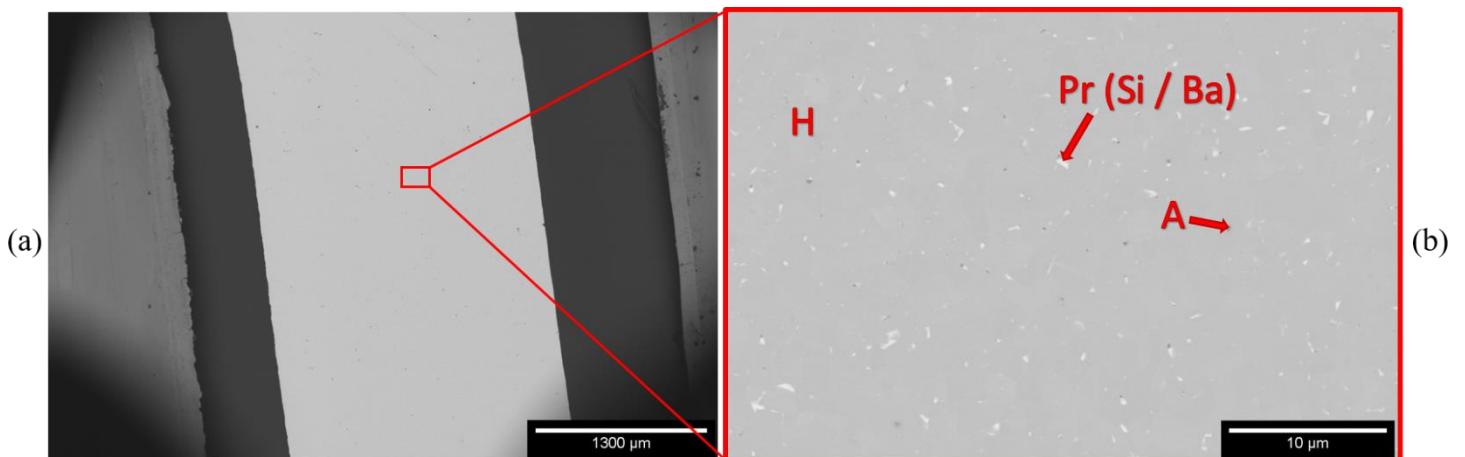
Les analyses DRX montrent des échantillons composés principalement de BAS hexagonal avec des résidus d'alumine. Les deux essais possèdent une porosité ouverte nulle avec une densité relative supérieure à 99%. Sur les micrographies MEB (**figure III.40** et **figure III.41**), quelques pores sont visibles pour l'échantillon fritté pendant 5 minutes, ce qui n'est pas le cas pour celui fritté pendant 1 heure.

Le diamètre équivalent moyen pour le matériau fritté pendant 5 minutes à 1600 °C est proche de celui fritté en four conventionnel avec le même traitement thermique (0,6 – 0,7 µm). Cependant, au bout d'une heure de palier, il semblerait que les grains soient plus gros par HP

qu'en four. Ceci est lié à la porosité. En effet, la faible porosité en HP dès le palier de 5 minutes privilégie ensuite la croissance granulaire, tandis que pour le frittage en four, la densification du matériau est encore en cours après une heure de palier.



**Figure III.40 :** Micrographies MEB de l'échantillon traité thermiquement à 1600 °C/5 min par HP ( $H$  = hexacelsian,  $A$  = alumine,  $P$  = porosité et  $Pr$  = phase riche en Si et Ba) ( $x25$  (a) et  $x3000$  (b))



**Figure III.41 :** Micrographies MEB de l'échantillon traité thermiquement à 1600 °C/1h par HP ( $H$  = hexacelsian,  $A$  = alumine et  $Pr$  = phase riche en Si et Ba) ( $x25$  (a) et  $x3000$  (b))

Pour ces essais HP, les pastilles ressortent avec la couche noire externe. Il est intéressant de souligner que malgré l'atmosphère réductrice du procédé, l'échantillon ne présente aucune trace de fusion du matériau et ceci, même après un palier d'une heure à 1600 °C (condition dans lesquels était observé une fusion en UFPS). Ceci est certainement dû au fait qu'en HP, l'enceinte n'est pas placée sous vide mais sous balayage d'argon. Il semblerait donc qu'en plus de l'atmosphère réductrice, le fait que l'échantillon soit sous vide implique également une diminution de la température de fusion du matériau.

Une autre observation est la tenue mécanique de la pastille après frittage par rapport à la taille de grains. En effet, pour un diamètre équivalent moyen des grains proche du micron, la pastille frittée à 1600 °C pendant 5 heures en four possède une mauvaise tenue mécanique. Cependant, la pastille frittée en HP pendant 1 heure possède un diamètre équivalent moyen également proche du micron et semble moins fragile.

### III.3.3. Conclusions sur la réactivité des précurseurs en chauffages lents

Le four conventionnel et le Hot Pressing (HP) sont considérés dans cette étude comme des techniques de traitement thermique à rampes en température lentes (rampe de 10 °C/min). Les résultats présentés précédemment montrent que ces vitesses lentes de montée en température laissent le temps au système de réagir. Il n'est pas nécessaire d'ajouter des paliers intermédiaires dans le cycle thermique pour éviter des risques de fusion. L'optimisation des cycles thermiques s'est donc focalisée sur les durées de palier à 1600 °C. De plus, ces cycles longs en température ne déstabilisent pas la phase hexagonale du BAS en phase monoclinique.

Après optimisation des cycles thermiques, des échantillons optimaux ont été obtenus et caractérisés (**tableau III.12**).

Des matériaux constitués de BAS hexagonal (traces de résidus d'alumine et d'une phase riche en Si et Ba) ont donc été obtenus avec ces procédés. Au niveau de la microstructure, la taille des grains semble être légèrement supérieure pour l'échantillon fritté par HP mais cela reste fin (proche du micron). La principale différence entre les deux matériaux est au niveau de la porosité. En effet, la pression appliquée sur l'échantillon au cours du traitement thermique permet d'obtenir par HP un matériau complètement dense ce qui n'est pas le cas pour le frittage en four.

Néanmoins, le traitement thermique en four permet de faire un traitement du BAS sous air et donc de s'affranchir directement de la présence de cette couche noire liée à la carboréduction en atmosphère réductrice. Il permet également de former du BAS hexagonal par synthèse réactive directement sous forme de poudre. Ce qui constitue un réel avantage pour la mise en œuvre des procédés de frittage de pièces en BAS par voie classique.

	Four 1600 °C / 1h	HP 1600°C / 1h
Couche noire (sous-stœchio. en O)	Oui	Non
Compostion (% <sub>massique</sub> )	98 H 2 A	98 H 2 A
Porosité ouverte (%)	25	-
Densité relative (%)	75	> 99
Diamètre équivalent moy. (Analyse d'images) (µm)	0,7	1,1

*Tableau III.12 : Caractérisations des échantillons optimaux obtenus en four et par HP*

## IV. Comparaison des quatre technologies de frittages pour l'obtention du BAS et conclusion

Lors de cette première partie expérimentale, les travaux se sont intéressés plus particulièrement aux conditions d'obtention de la matrice en BAS hexagonal.

Tout d'abord, une étude cherchant à déterminer la gamme de température sur laquelle le système évolue puis à identifier les différents intermédiaires réactionnels formés au cours de cette évolution a été menée. En s'appuyant sur des traitements thermiques interrompus en four et sur la bibliographie, une schématisation du cheminement réactionnel composé de deux voies : la voie « silicate » et la voie « aluminate » a pu être établie.

Ensuite, les expérimentations se sont focalisées sur l'étude des réactivités des précurseurs lors de la synthèse réactive du BAS hexagonal à l'aide de quatre techniques de frittage. L'objectif étant de tendre vers un matériau composé uniquement de BAS hexagonal. Dans un premier temps, deux procédés de frittage ultra-rapides : le SPS et l'UFPS (rampes en température de 100 °C/min) ont été utilisés car ils permettaient lors des travaux précédents cette thèse d'obtenir les meilleurs résultats pour l'élaboration du BAS. Dans un second temps, l'utilisation de deux procédés de frittage avec des rampes en température plus lentes : le four conventionnel et le HP (rampes en température de 10 °C/min) a été étudiée. En plus d'augmenter les possibilités d'obtention du BAS hexagonal pur, l'emploi de ces quatre techniques de frittage permettait d'étudier l'influence de trois paramètres principaux sur les réactivités des précurseurs du BAS : la vitesse de montée en température, la présence ou non d'une pression appliquée sur l'échantillon au cours du traitement thermique et la nature de l'atmosphère.

Pour les traitements thermiques ultra-rapides, la mise en place de cycles thermiques constitués de paliers intermédiaires en s'appuyant sur la compréhension des mécanismes réactionnels a été nécessaire, ceci pour laisser le temps au système de réagir. Ce qui n'a pas été le cas pour les procédés à rampes en température lentes.

Finalement, un échantillon optimal par procédé a été produit et caractérisé (**tableau III.13**).

Procédé	Rampes ultra-rapides (100 °C/min)		Rampes lentes (10 °C/min)	
	SPS	UFPS	HP	Four
Pression app. (MPa)	40	0	70	0
Cond. Therm.	1550 °C / 1h		1600°C / 1h	
Durée cycle (min)	115		220	
Atmosphère	Vide		Ar	Air
Couche noire	Oui	Non	Oui	Non
Composition (%massique)	98 H 2 A	98 H 2 A	98 H 2 A	98 H 2 A
Porosité ouverte (%)	-	23,5	-	25
Densité relative (%)	98	74,5	> 99	75
Diamètre équivalent moy. (µm)	0,77	0,56	1,1	0,7

**Tableau III.13** : Comparaison des procédés et matériaux obtenus

Les quatre échantillons possèdent la même composition. Ils sont constitués de BAS hexagonal avec des traces de résidus d'alumine et d'une phase riche en silicium et baryum.

La vitesse de rampe en température ne semble pas avoir d'influence sur l'état final du matériau produit. Elle influence uniquement le cycle thermique. En effet, des rampes en température rapides impliquent des paliers intermédiaires.

La pression appliquée quant à elle, conduit plusieurs observations. Tout d'abord, elle a un impact direct sur la porosité des matériaux produits. Les porosités ouvertes sont nulles pour

les procédés avec pression appliquée et ceci, même avec la pression minimale des appareils (40 MPa pour le SPS et 70 MPa pour le HP). Cependant, les porosités varient autour de 25 % pour les traitements thermiques sans pression appliquée. Les vitesses de rampes en température élevées de l'UFPS ne semblent donc pas améliorer la densification du BAS lors de son frittage réactionnel comme avait pu le constater Clémence Besnard au cours de son stage [90], [168]. De plus, la pression appliquée influe indirectement sur l'atmosphère du traitement thermique et donc la présence de la couche noire en surface des pastilles. En effet, l'application de pression sur les échantillons nécessite l'utilisation d'une enceinte en carbone (matrice et pistons) pour fritter le BAS. Malgré la tentative de protection de l'échantillon par une couche de BN aérosol, l'atmosphère réductrice couplée au confinement de l'échantillon dans l'enceinte carbone implique une carboréduction à haute température en surface des pastilles. Cette réduction induit la formation de lacunes d'oxygène se traduisant par une coloration noire. Ce qui n'est pas le cas à 1550 °C en UFPS malgré l'atmosphère réductrice. La présence de cette couche noire pourrait avoir une influence sur les propriétés du matériau.

Lors de cette étude expérimentale, l'optimisation des cycles thermiques pour les procédés ultra-rapides a permis d'évaluer la différence entre la température lue par le pyromètre et la température réelle de l'échantillon en SPS. Une étude complémentaire au banc de mouillage a également permis de comprendre la fusion du matériau à plus basse température sous atmosphère réductrice.

Au vu de l'ensemble de ces résultats, il apparaît que pour la fabrication de pièce en BAS monolithique, un traitement thermique sous charge soit nécessaire. Le traitement par SPS paraît intéressant pour les pièces de petite taille et de géométrie simple car il permet de faire les traitements thermiques plus rapidement. En effet, sa vitesse de descente en température rapide permet de faire plusieurs essais par jour, ce qui n'est pas le cas pour le HP. Néanmoins, le HP semble plus intéressant pour les pièces de plus grandes dimensions ou de géométrie complexe car il permet d'éviter les phénomènes de gradient thermique et d'hétérogénéité des matériaux présents au SPS pour ce type de pièces.

A contrario, pour l'élaboration de composites à matrice BAS par exemple, la pression appliquée peut poser problème pour le renfort fibreux. L'utilisation de procédés comme le four conventionnel ou l'UFPS peut s'avérer nécessaire. De plus, pour l'élaboration d'un composite oxyde/oxyde, la présence de porosités dans le matériau n'est pas rédhibitoire. Cependant, il apparaît au vu des résultats présentés dans ce chapitre, qu'un simple traitement thermique en four conventionnel à 1600 °C pendant 5 minutes soit suffisant pour produire du BAS hexagonal. L'UFPS est un procédé plus innovant mais ne permet pas d'obtenir un matériau avec de meilleures propriétés. En effet, en plus d'un risque de fusion à haute température lié à la carboréduction sous atmosphère réductrice, l'UFPS nécessite une modification de la géométrie du four en fonction de la géométrie de la pièce et comme pour le HP, il permet de réaliser qu'une seule pièce par jour.

# Chapitre IV : Élaboration de BAS hexagonal monolithique et de composites BAS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

---

## Sommaire

I.	Introduction.....	129
II.	Élaborations par voie classique .....	129
II.1.	Préparation de la poudre de BAS hexagonal .....	130
II.2.	Frittages classiques du BAS monolithique.....	131
II.3.	Frittages classiques du composite BAS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	137
II.4.	Conclusions et perspectives sur les frittages par voie classique.....	143
III.	Élaborations par voie réactive.....	145
III.1.	Frittages réactifs du BAS hexagonal monolithique.....	145
III.1.1.	Elaboration de grandes pièces en BAS hexagonal.....	146
III.1.1.1.	Contexte de l'étude.....	146
III.1.1.2.	Premiers essais de frittage réactionnel de grandes pièces en BAS .....	147
III.1.1.3.	Optimisations des conditions d'élaboration des pièces $\phi$ 50 mm.....	149
III.1.1.4.	Élimination de la couche noire en surface.....	151
III.1.1.5.	Fabrication des grandes pièces.....	154
III.2.	Frittages réactifs du composite.....	156
III.2.1.	Frittage réactif en four conventionnel du composite.....	156
III.2.2.	Frittage réactif par SPS du composite .....	158
III.3.	Conclusions et perspectives sur les frittages par voie réactive.....	161

---





## I. Introduction

L'objectif final de ce projet de recherche est l'élaboration de pièces de grande taille en composite BAS<sub>hexagonal</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec des fibres longues tissées. Au cours de ses travaux de thèse, Romain Billard a réalisé des pastilles de composites BAS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à fibres courtes de diamètre 10 mm par SPS [44], [220]. La matrice BAS comportait tout de même une quantité non négligeable de résidus d'alumine et d'aluminate de baryum.

Pour ces travaux de thèse, les objectifs sont d'une part, de produire du BAS hexagonal monolithique pour pouvoir le caractériser et, d'autre part, savoir en faire un composite (BAS<sub>matrice</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibres). L'étude présentée au chapitre III a permis de maîtriser les réactivités des précurseurs au cours de la synthèse réactive du BAS hexagonal à l'aide de quatre techniques de frittage : le SPS, l'UFPS, le HP et le four conventionnel. De la poudre de BAS hexagonal a également pu être produite en four conventionnel. A partir de cela, les travaux de thèse se sont portés sur l'étude de l'élaboration de pièces en BAS hexagonal monolithique et de composites BAS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à fibres longues tissées. Deux types de procédés sont alors utilisables pour ces élaborations : les frittages en voie classique (à partir de la poudre de BAS) et les frittages en voie réactive (à partir des poudres précurseurs du BAS). Pour cela, l'utilisation des quatre technologies de frittages citées précédemment sera maintenue de manière à étudier l'influence des paramètres de pression appliquée et de vitesse de rampes en température sur le frittage du BAS.

Ce second chapitre expérimental va donc se scinder en deux parties : tout d'abord, l'élaboration de pièces monolithiques et de composites par voie classique puis par voie réactive.

## II. Élaborations par voie classique

Cette voie d'élaboration consiste tout d'abord à produire de la poudre de BAS hexagonal lors d'une étape préliminaire. Ensuite, cette poudre est utilisée pour produire des pièces de BAS monolithique ou de composites crues. Puis, finalement, ces pièces sont traitées thermiquement pour être frittées naturellement.

L'avantage de ce procédé par rapport au frittage réactif est qu'il met en jeu des températures de frittage plus basses. En effet, la température de frittage d'une céramique équivaut théoriquement de 50 % à 75 % de la valeur de sa température de fusion en kelvin [221]. Pour le BAS qui possède une température de fusion de 1750 °C, sa température de frittage théorique est de l'ordre de 1200 °C à 1300 °C. Un traitement thermique à 1200 °C lors de l'élaboration de composites permettrait de limiter l'endommagement des fibres d'alumine (**figure I.1**) [5], [29]–[31], [222]. Néanmoins, il faudra faire attention à ne pas déstabiliser la phase hexagonale du BAS lors du frittage.

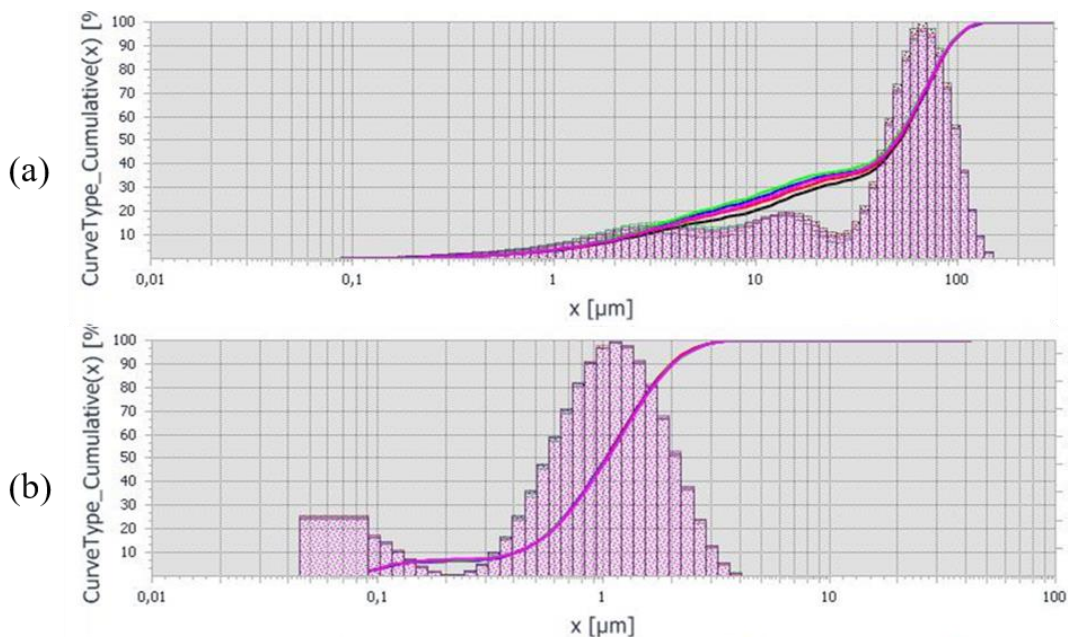
## II.1. Préparation de la poudre de BAS hexagonal

Il a été montré au chapitre précédent qu'il était possible de produire de la poudre de BAS hexagonal à partir d'un traitement thermique en four conventionnel à 1600 °C pendant 5 minutes sur un mélange de poudres précurseurs du BAS (BaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Après passage au mortier de la poudre obtenue post traitement thermique, une mesure de sa granulométrie est réalisée (**figure IV.1 (a)**). Celle-ci apparait sous la forme de trois populations distinctes : une première population fine avec des particules de tailles comprises entre 500 nm et quelques microns, une seconde composée de particules de tailles proche de la dizaine de microns et une troisième beaucoup plus grossière, centrée sur 70 – 80 μm avec des particules pouvant aller jusqu'à plus de 100 μm.

Afin de favoriser le frittage du BAS ainsi que l'imprégnation des tissus de fibres pour l'élaboration du composite, il est nécessaire de réduire la taille de cette poudre de BAS. Une étude de broyage au broyeur planétaire a alors été réalisée. Finalement, un broyage pendant 380 cycles de 2 minutes de rotations et 1 minute de pause à 500 rotations par minute a permis de réduire la taille de la poudre à un d<sub>50</sub> de 1 μm avec des particules de 3 à 4 μm au plus gros (d<sub>90</sub> = 2,0 μm) (**figure IV.1 (b)**). L'analyse par DRX de cette poudre montre une composition de 90 %<sub>massique</sub> de BAS hexagonal et 10 %<sub>massique</sub> d'alumine. Cette augmentation de la quantité d'alumine provient de la pollution liée au broyage. Cependant, ceci n'est pas un problème puisque les renforts fibreux choisis pour le matériau final sont des fibres d'alumine.

Cette poudre broyée sera utilisée pour la suite des essais réalisés par voie classique.

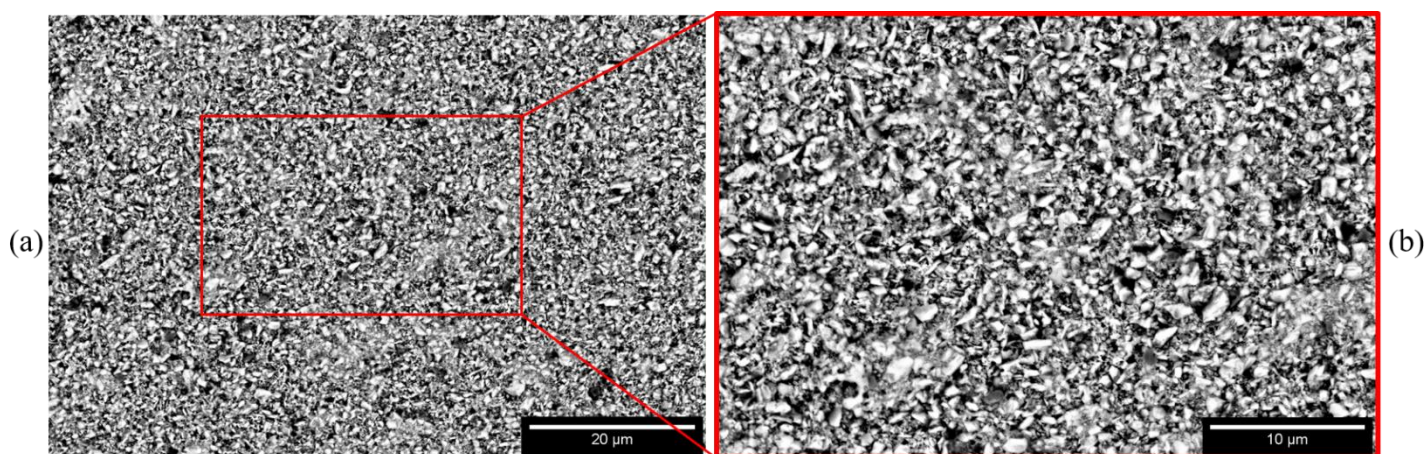


**Figure IV.1** : Mesures granulométriques de la poudre de BAS hexagonal avant (a) et après broyage planétaire pendant 380 cycles (b)

## II.2. Frittages classiques du BAS monolithique

Tout d'abord, un premier essai de frittage d'une pastille de poudre de BAS monolithique est réalisé en four conventionnel. La compacité de la pastille avant frittage est de 50 %. Le traitement thermique est composé d'une rampe en température de 10 °C/min, d'un palier d'une heure à 1200 °C et d'une descente en température lente selon l'inertie du four (plusieurs heures). L'échantillon obtenu est alors caractérisé par pesée hydrostatique, DRX et MEB (**figure IV.2**).

La pastille frittée possède une porosité ouverte de  $42 \pm 1$  % et une densité relative de 59 %. L'analyse DRX ne montre aucune trace de phase monoclinique dans l'échantillon. Aucune variation de composition n'est observée.



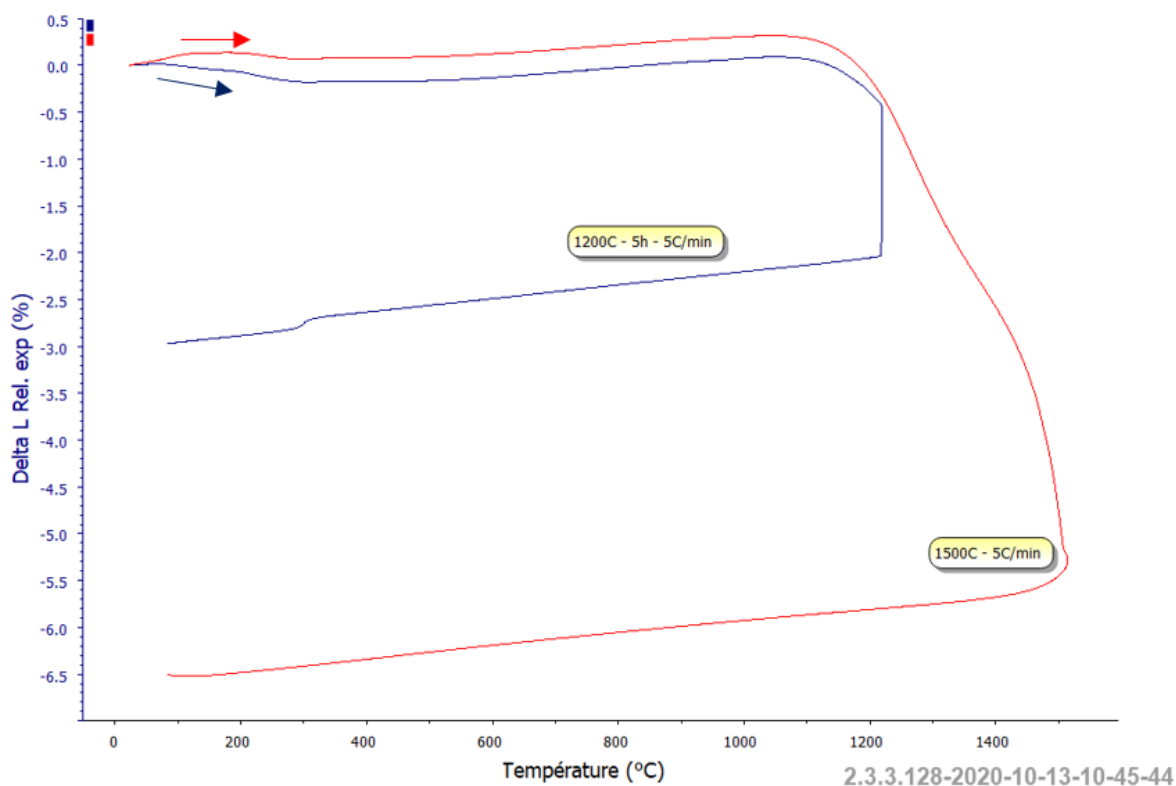
**Figure IV.2** : Micrographies MEB d'une pastille de BAS monolithique frittée à 1200 °C/1h en four à partir d'une poudre de BAS ( $\times 1600$  (a) et  $\times 3000$  (b))

Les micrographies MEB en **figure IV.2** montrent que l'échantillon n'est pas fritté. Ce traitement thermique à 1200 °C pendant une heure est donc insuffisant pour fritter le BAS. Afin de déterminer la température réelle de frittage de cette poudre, une étude dilatométrique est réalisée.

Une première pastille crue est chauffée jusqu'à 1500 °C avec une rampe en température de 5°C/min. La descente en température se fait à la même vitesse. Une seconde pastille crue est chauffée à 1200 °C pendant 5 heures avec les mêmes rampes en température. Ces deux pastilles possédaient un taux de compaction à cru de 50 %.

Les relevés de variations linéiques obtenus montrent que la température de début de densification du BAS est comprise entre 1100 °C et 1200 °C (**figure IV.3**). En fin de traitement thermique, les relevés rapportent une diminution de 3% de la hauteur initiale de la pastille traitée thermiquement à 1200 °C pendant 5 heures contre 6,5 % pour la pastille traitée à 1500 °C sans palier. Les densités relatives des pastilles obtenues sont respectivement de 60 % et 80 %. Une autre observation intéressante est la présence d'une variation linéique de 0,1 % à 300 °C lors de

la descente en température de l'échantillon traité à 1200 °C. Celle-ci n'est pas visible pour l'échantillon chauffé à 1500 °C.



**Figure IV.3 :** Relevés des variations linéiques en fonction de la température de pastilles de BAS hexagonal monolithique à 1500 °C (rouge) et 1200 °C/5h (bleu)

D'après la bibliographie, cette variation linéique à 300 °C provient de la transformation de la phase hexagonale en phase orthorhombique du BAS [106]–[108], [223]. Ceci ne peut tout de même pas être vérifié par analyse DRX du fait de la similarité des pics produits par les deux phases. Cette variation engendre une variation volumique de 3 %. Celle-ci représente un risque de fissuration / ruine du matériau lors de son élaboration. Cependant, ces comportements ne sont pas observés sur la pastille. De plus, il semblerait que cette transformation ne se produise pas systématiquement comme le montre le relevé de la pastille traité à 1500 °C.

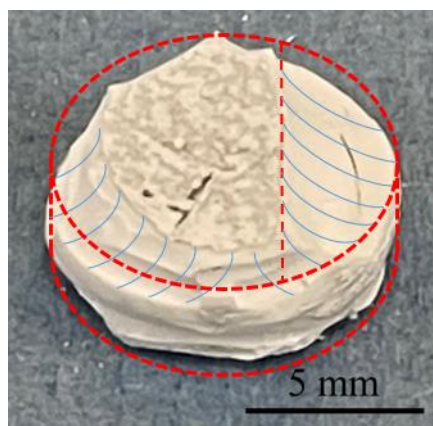
Les résultats obtenus à 1200 °C montrent une très faible densification de la pastille (passage d'une compacité à cru de 50 % à une densité relative de 60 %), et ce, malgré un palier long de 5h à 1200 °C. A contrario, une température plus élevée favorise la densification. En effet, la pastille traitée thermiquement à 1500 °C présente une densité relative beaucoup plus importante (80 %) malgré l'absence de palier. En comparant les deux courbes, il semblerait qu'en termes de densification de la pastille, le traitement à 1200 °C pendant 5 heures soit équivalent à un traitement thermique sans palier à 1300 °C.

Les résultats montrent donc que la température de 1200 °C permet seulement d'amorcer la densification du matériau mais pas de le fritter en four conventionnel. En effet, il est mis en lumière ici, qu'une augmentation de la température de frittage ou l'application d'une pression sur l'échantillon est nécessaire pour pouvoir le fritter en voie classique.

Cependant, pour le frittage du composite, la température de frittage est limitée par la température à partir de laquelle les fibres sont endommagées, soit 1200 °C (**figure I.1**). L'augmentation de la température de frittage n'est donc pas envisageable. D'autres solutions ont donc été envisagées avec l'application d'une pression sur l'échantillon pendant le frittage ou encore une augmentation considérable des vitesses de montées en température.

Pour étudier l'effet de ces deux paramètres sur le frittage du BAS, des essais en UFPS, SPS et HP sont réalisés. Pour l'UFPS, la rampe de montée en température est de 100 °C/min et la descente selon l'inertie du four (similaire à celle du four conventionnel : plusieurs heures). Le HP, comme le four conventionnel, comporte une rampe de 10 °C/min et une descente selon son inertie (équivalente à celle du four et de l'UFPS). La pression appliquée est fixée à 70 MPa. Il s'agit de la pression minimale en HP pour ce type de matrice. Les essais SPS sont quant à eux, réalisés avec une rampe en température de 100 °C/min et une descente selon son inertie (beaucoup plus rapide que les 3 autres : quelques minutes). Des essais à plusieurs pressions appliquées sont faits afin d'observer l'effet de la pression sur la densification. Les pressions : minimale de l'appareil 40 MPa, intermédiaire 70 MPa et maximale 100 MPa pour ce type de matrices sont utilisées.

Les échantillons produits sont des pastilles blanches. Aucune trace de couche noire n'est visible pour les échantillons frittés sous atmosphère réductrice. Cependant, les pastilles obtenues par SPS ont présentées des signes de fracture aux extrémités quelques minutes après avoir été retirées des matrices en carbone (**figure IV.4**).



**Figure IV.4 :** Photographie d'une pastille de BAS monolithique frittée par SPS

Ce phénomène n'a pas été observé avec les pastilles produites à l'aide des autres technologies de frittage.

Les pastilles frittées sont caractérisées par pesée hydrostatique, DRX et MEB (tableau IV.1, figures IV.5 et IV.6).

		Porosité ouverte (%)	Densité relative (%)
Four		42 ± 1	59
UFPS		43 ± 1	57
SPS	40 MPa	26 ± 1	74
	70 MPa	21 ± 1	79
	100 MPa	16 ± 1	84
HP 70 MPa		26 ± 1	74

Tableau IV.1 : Porosité et densité relative des échantillons de BAS monolithique frittés à partir de la poudre de BAS

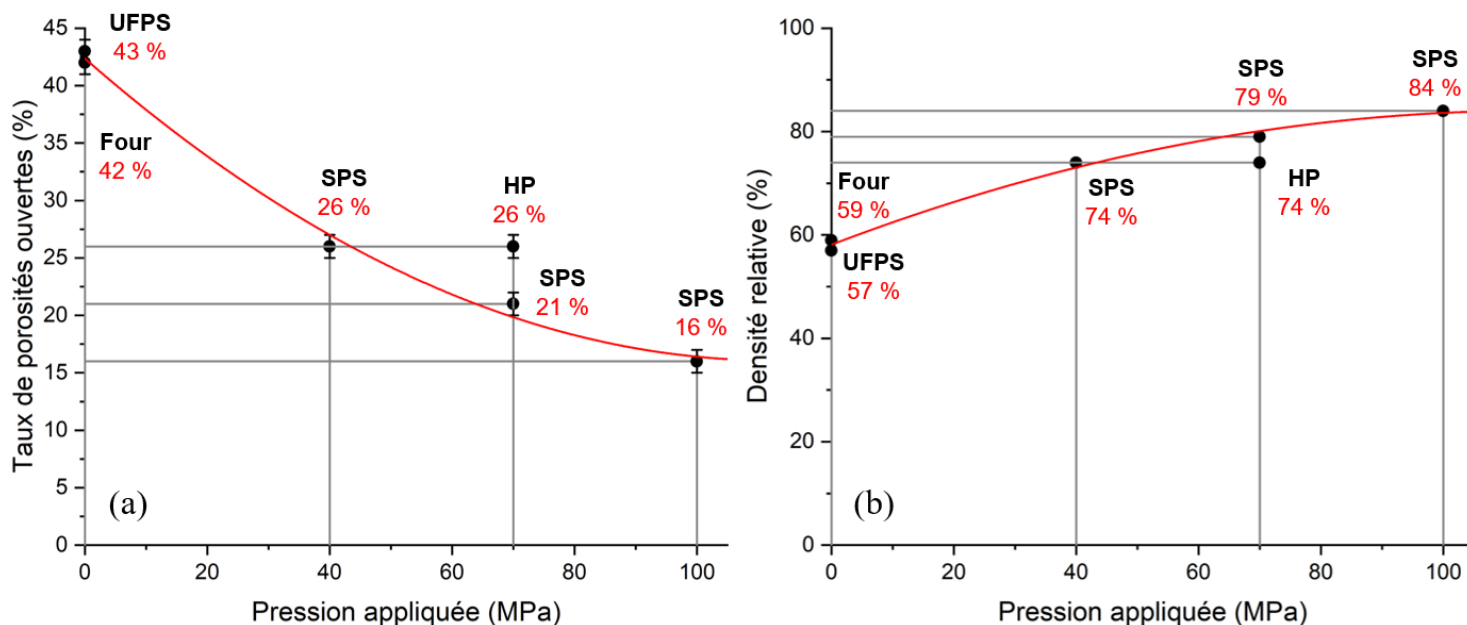
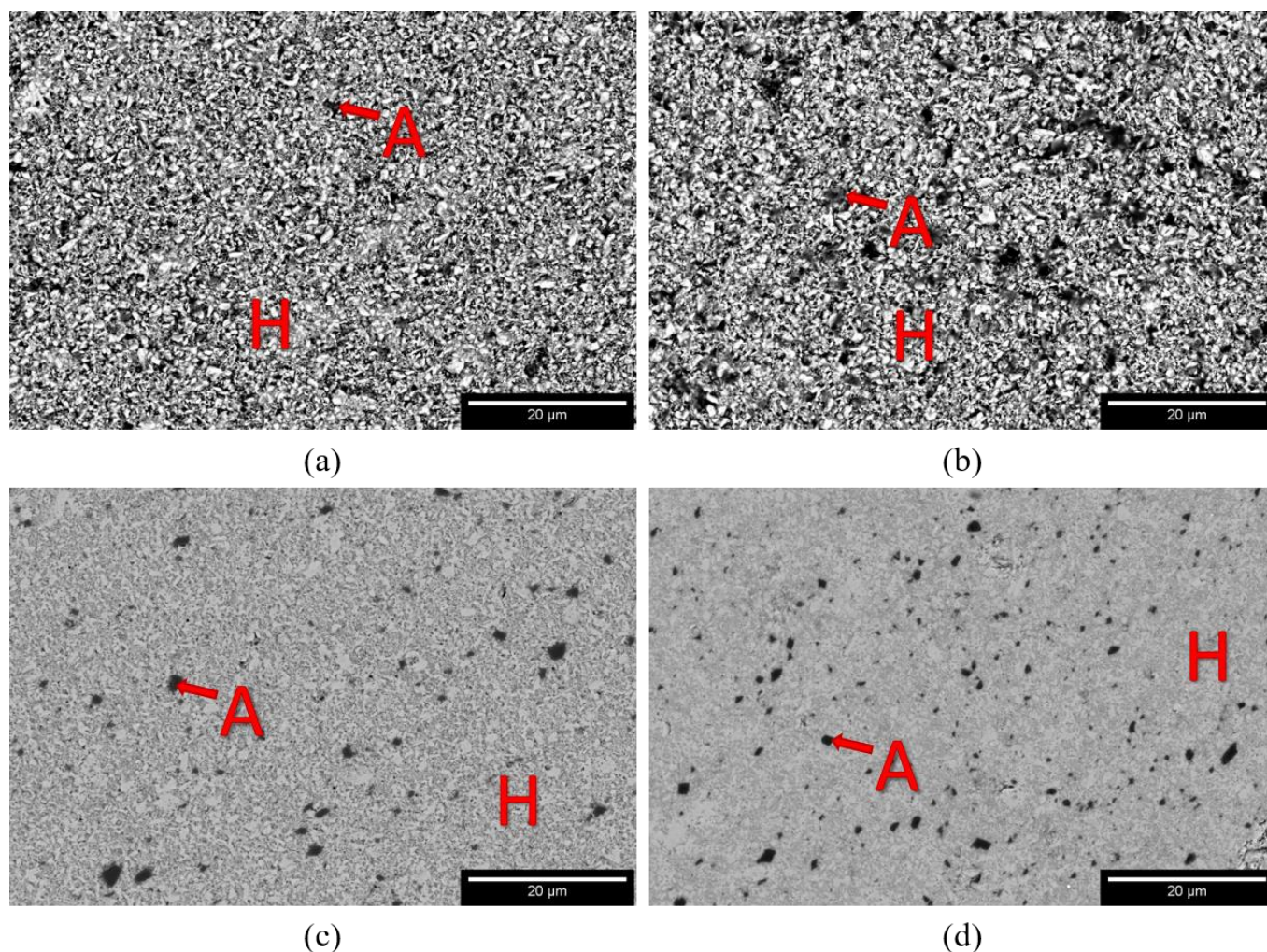


Figure IV.5 : Porosité ouverte (a) et densité relative (b) des échantillons frittés à 1200 °C pendant 1h en fonction de la pression appliquée



**Figure IV.6 :** Micrographies MEB des échantillons frittés en four conventionnel (a), par UFPS (b), par HP (70 MPa) (c) et par SPS (100 MPa) (d) à 1200 °C pendant 1h (H = BAS hexagonal, A = alumine) (x 1600)

Les analyses DRX montrent que la forme hexagonale du BAS n'est pas déstabilisée en forme monoclinique, et ce, quelle que soit la technologie de frittage utilisée.

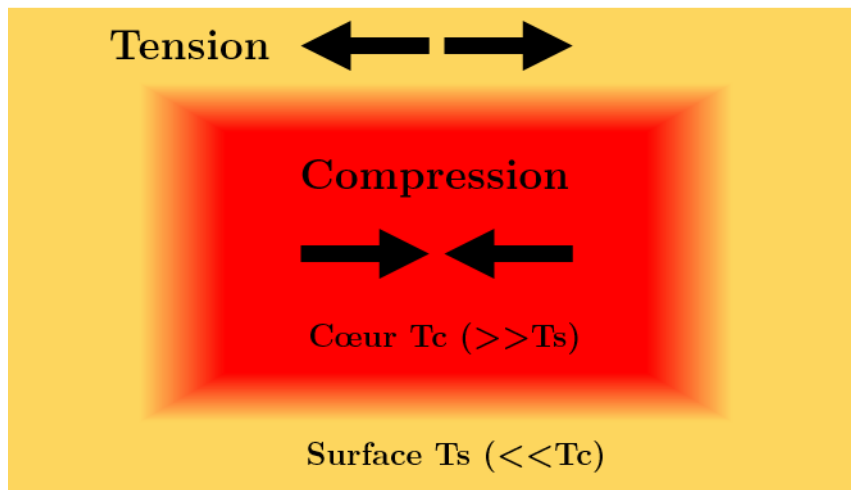
La comparaison des résultats de pesée hydrostatique et des micrographies MEB des échantillons obtenus en four conventionnel et par UFPS montre que l'utilisation d'une rampe en température rapide ne permet pas d'améliorer la microstructure du matériau fritté.

A l'inverse, un réel apport de l'application d'une pression sur l'échantillon au cours du frittage est visible d'après les caractérisations des échantillons frittés en HP et par SPS. Les graphiques en **figure IV.5** montrent une diminution de la porosité ouverte et une augmentation de la densification avec la pression appliquée. Ceci est également visible sur les micrographies MEB en **figure IV.6** en comparant les microstructures des échantillons frittés sans pression appliquée (a et b) avec celles des échantillons frittés avec une pression appliquée (c et d). Toutefois, les échantillons obtenus ne sont pas complètement denses.



Une observation réalisable est le fait qu'un frittage par HP à 70 MPa permet d'obtenir des résultats équivalents à ceux obtenus par SPS à 40 MPa. En effet, à pressions égales (70 MPa), l'échantillon fritté par SPS possède une porosité ouverte plus faible que celui fritté par HP ( $21 \pm 1 \%$  contre  $26 \pm 1 \%$ ) et une densité relative plus importante (79 % contre 74 %). Il semblerait donc que la vitesse rapide de montée en température soit bénéfique à la densification du matériau lorsqu'elle est couplée à une pression appliquée sur l'échantillon. Ceci constitue un avantage certain pour le frittage du BAS monolithique en voie classique.

Cependant, une rupture aux extrémités des matériaux frittés par SPS est observée (**figure IV.4**). Ceci pourrait provenir d'une descente en température trop rapide. En effet, une différence importante entre le SPS et les trois autres technologies de frittage est la vitesse de descente en température. En SPS, l'échantillon descend beaucoup plus rapidement en température. Ceci pourrait engendrer des gradients thermiques au sein de la pastille. Lors de la descente en température, les parties externes pourraient descendre plus rapidement en température que le cœur (ceci étant accentué par le caractère isolant thermique du BAS). Le cœur serait donc plus dilaté que les extrémités ce qui engendrerait des contraintes dans le matériau. En effet, les extrémités seraient en tension tandis que le cœur serait, quant à lui, en compression (**figure IV.7**). Ces contraintes provoqueraient alors la fissuration du matériau. Puis, une fois que la pastille est retirée de la matrice, la relaxation de ces contraintes provoquerait la rupture du matériau depuis la surface comme le montre la photographie en **figure IV.4**.



**Figure IV.7 :** Schéma en coupe d'une pastille de BAS lors de sa descente rapide en température ( $T_c$  = température cœur et  $T_s$  = température surface)

Afin d'éviter ce phénomène et donc de limiter les risques de fissuration et rupture du matériau, un ralentissement de la descente en température semble nécessaire au SPS.

Une autre possibilité pour expliquer cette rupture des pastilles est l'apparition de contraintes volumiques liées à la transformation de la phase hexagonale en phase orthorhombique.

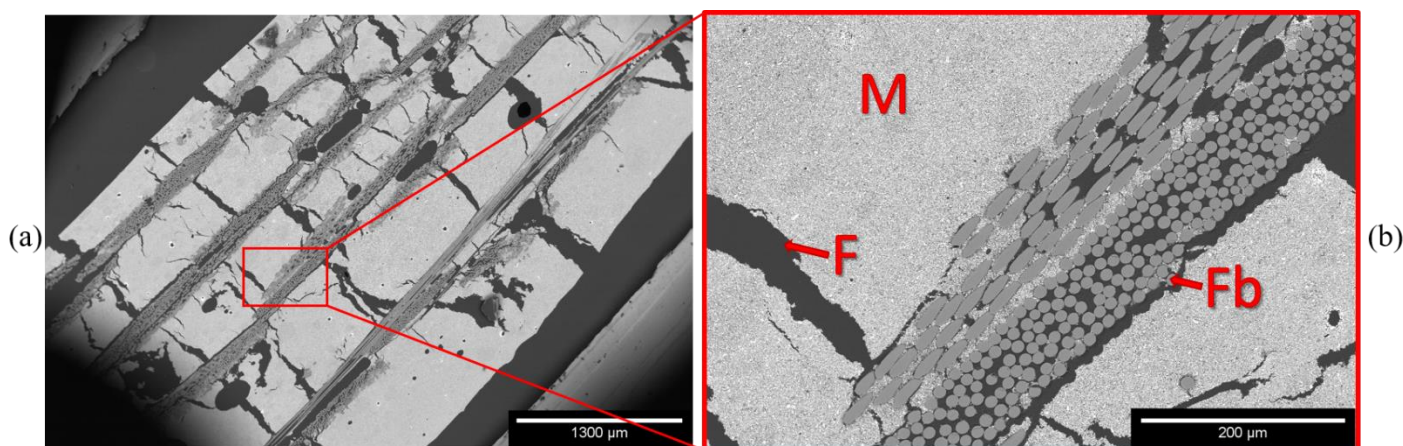
En effet, la variation de volume engendrée par cette transformation pourrait également provoquer cette rupture du matériau. Pour éviter cela, une stabilisation de la phase hexagonale est nécessaire (cf. étude de Romain Billard en partie II.2.2 du chapitre I). Néanmoins, cette possibilité reste tout de même moins probable étant donné que cela aurait pu provoquer la rupture des pastilles frittées avec chacune des technologies de frittage (ce qui n'a pas été le cas).

### II.3. Frittages classiques du composite BAS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

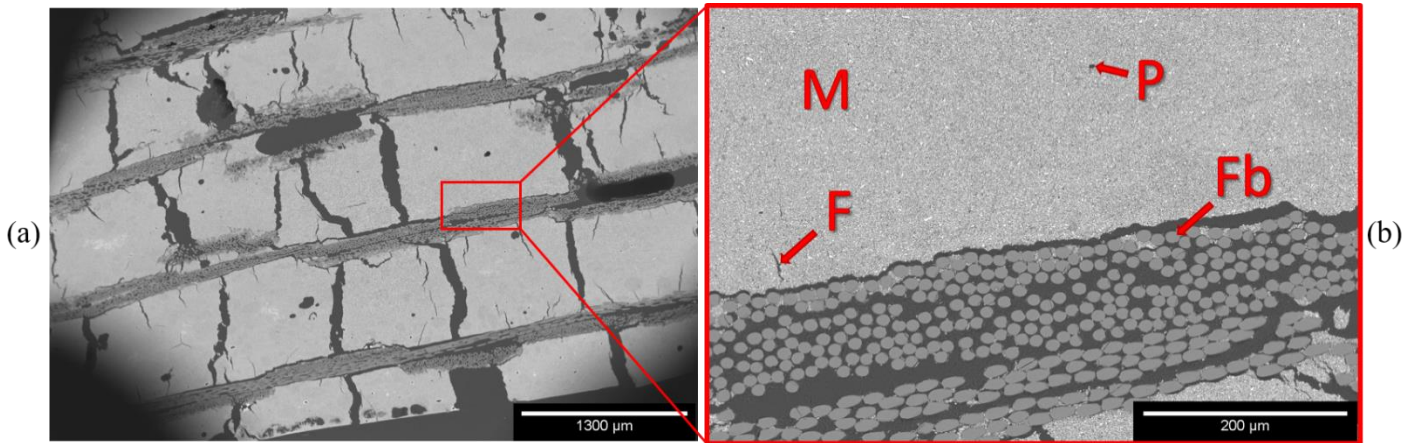
La poudre de BAS a également pu être utilisée pour réaliser des composites à matrice BAS et fibres alumine par frittage conventionnel. Pour cela, elle est mise en suspension pour imprégner manuellement les tissus de fibres (cf. partie I.3 du chapitre II). Pour ce qui est du traitement thermique, les températures de palier sont fixées à 1200 °C afin d'éviter d'endommager les fibres (**figure I.1**).

Tout d'abord, des composites sont frittés à 1200 °C pendant 1 heure en four conventionnel et par UFPS. Le four conventionnel réalise une rampe en température lente (10 °C/min) et l'UFPS une rampe en température rapide (100 °C/min). Ces deux procédés sont sans pression appliquée.

Les matériaux obtenus ne sont pas caractérisables par DRX et pesée hydrostatique de par leur friabilité. Ils sont donc uniquement observés au MEB suite à un double enrobage (**figures IV.8 et IV.9**).



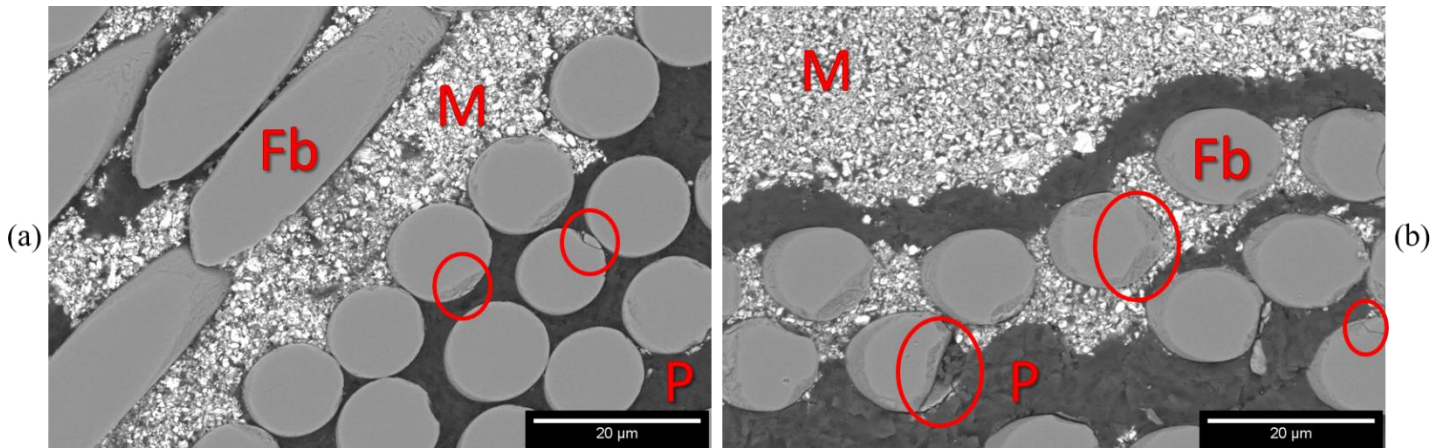
**Figure IV.8 :** Micrographies MEB d'un composite fritté en four conventionnel à 1200 °C pendant 1h (*M = matrice, Fb = fibre et F = fissure*) (*x25 (a) et x200 (b)*)



**Figure IV.9 :** Micrographies MEB d'un composite fritté par UFPS à 1200 °C pendant 1h (*M = matrice, Fb = fibre, F = fissure et P = porosité*) (*x25 (a) et x200 (b)*)

Les microstructures des deux composites sont similaires. Elles présentent toutes les deux de larges fissures au niveau de la matrice (**figures IV.8 (a) et IV.9 (a)**). De plus, les tissus de fibres ne sont pas imprégnés par la matrice. Au niveau de la microstructure de la matrice, celle-ci semble similaire à celle obtenue dans la partie précédente lors de l'élaboration de pastille de BAS monolithique (**figure IV.2**). Elle n'est pas frittée.

Les fibres, quant à elles, ne semblent pas avoir subi de croissance granulaire (**figure IV.10**) comme il est possible de le voir dans les publications de Schmäcker sur le sujet [31], [222]. Seuls quelques endommagements entourés en rouge sont visibles aux bords de certaines fibres.



**Figure IV.10 :** Micrographies MEB des composite frittés en four conventionnel (a) et UFPS (b) à 1200 °C pendant 1h (*M = matrice, Fb = fibre et P = porosité*) (*x1600*)

L'absence de croissance granulaire montre que le traitement thermique à 1200 °C semble convenir pour limiter l'endommagement des fibres. Afin de confirmer cela, des tests mécaniques seraient tout de même à réaliser. Les endommagements aux bords des fibres, entourés en rouge, sont quant à eux, certainement liés à la préparation des échantillons pour l'observation au MEB

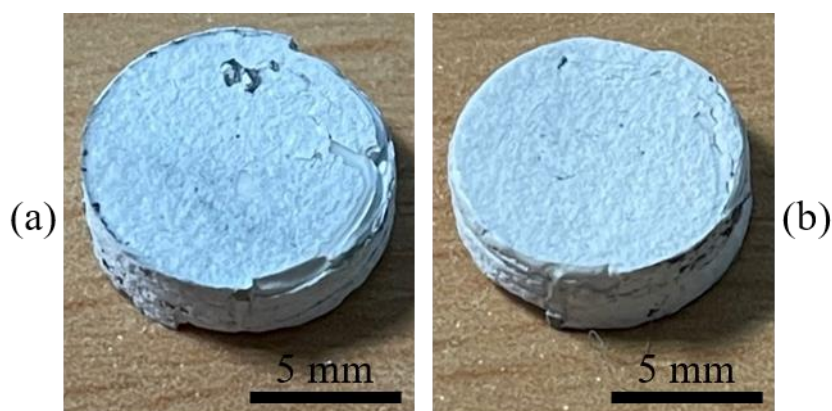
(découpe et polissage). Le fait que les échantillons présentent des microstructures similaires montrent que l'augmentation de la vitesse de montée en température n'engendre aucune amélioration.

Les larges fissures observées dans la matrice sur les micrographies MEB au grossissement x25 proviennent du retrait après séchage du composite cru post imprégnation. Pour éviter cela, réaliser l'imprégnation en plusieurs fois avec des étapes de séchages intermédiaires semble nécessaire.

Enfin, des difficultés d'imprégnation sont observables malgré le fait que les particules de poudres soient plus fines que les interstices entre fibres. Il semblerait que ce problème vienne du procédé d'imprégnation. L'imprégnation manuelle ne paraît pas adaptée pour l'élaboration de composites frittés sans pression appliquée. Cependant, une possibilité pour favoriser la pénétration de la matrice dans les tissus de fibres est de fritter les composites avec un procédé comportant une pression appliquée. Cette pression appliquée devrait également favoriser le frittage de la matrice au vu des résultats obtenus pour le frittage du BAS monolithique.

Des composites sont donc frittés à 1200 °C pendant 1 heure par HP et SPS. Le HP réalise une rampe en température lente (10 °C/min) et le SPS une rampe en température rapide (100 °C/min). Deux essais pour chaque technologie de frittage sont réalisés : à la pression minimale de l'appareil (70 MPa pour le HP et 40 MPa pour le SPS) et à la pression maximale pour ce type de matrices (100 MPa pour les deux procédés).

Une remarque importante est l'état général des composites frittés par SPS (**figure IV.11**). En effet, aucune rupture des extrémités de la pastille n'est observée quelques minutes après son extraction de la matrice carbone comme c'était le cas pour les pastilles de BAS monolithique (**figure IV.4**). Un léger impact en extrême surface au coin de la pastille est tout de même observable sur la photographie **IV.11 (a)**.



**Figure IV.11** : Photographie d'un composite fritté par SPS à 1200 °C/1h (vue de dessus (a) et vue de dessous (b))

Les échantillons obtenus sont caractérisés par pesée hydrostatique, DRX et MEB (tableau IV.2, figures IV.12, IV.13 et IV.14).

		Porosité ouverte (%)
HP	70 MPa	21 ± 1
	100 MPa	16 ± 1
SPS	40 MPa	23 ± 1
	100 MPa	13 ± 1

Tableau IV.2 : Porosité des composites frittés par HP et SPS à 1200 °C pendant 1h

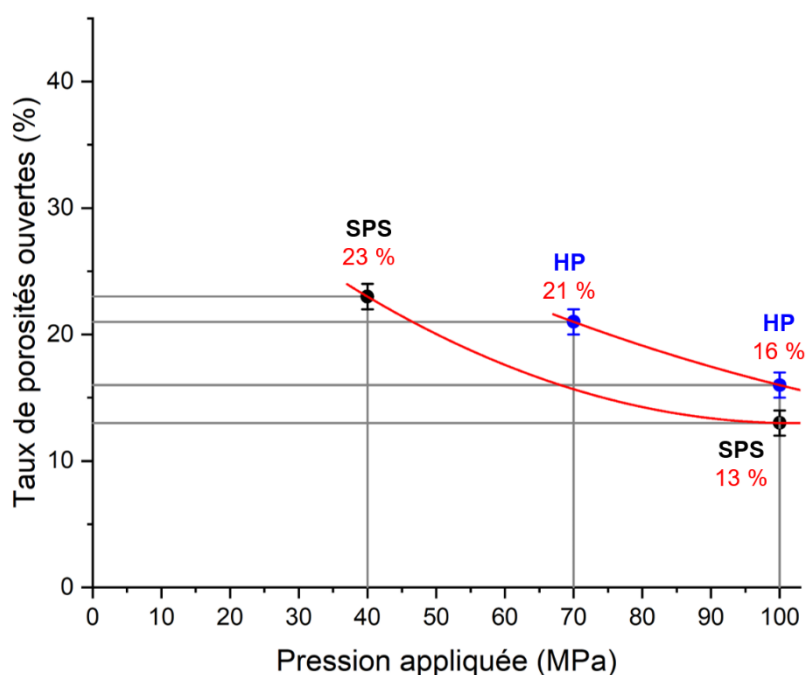
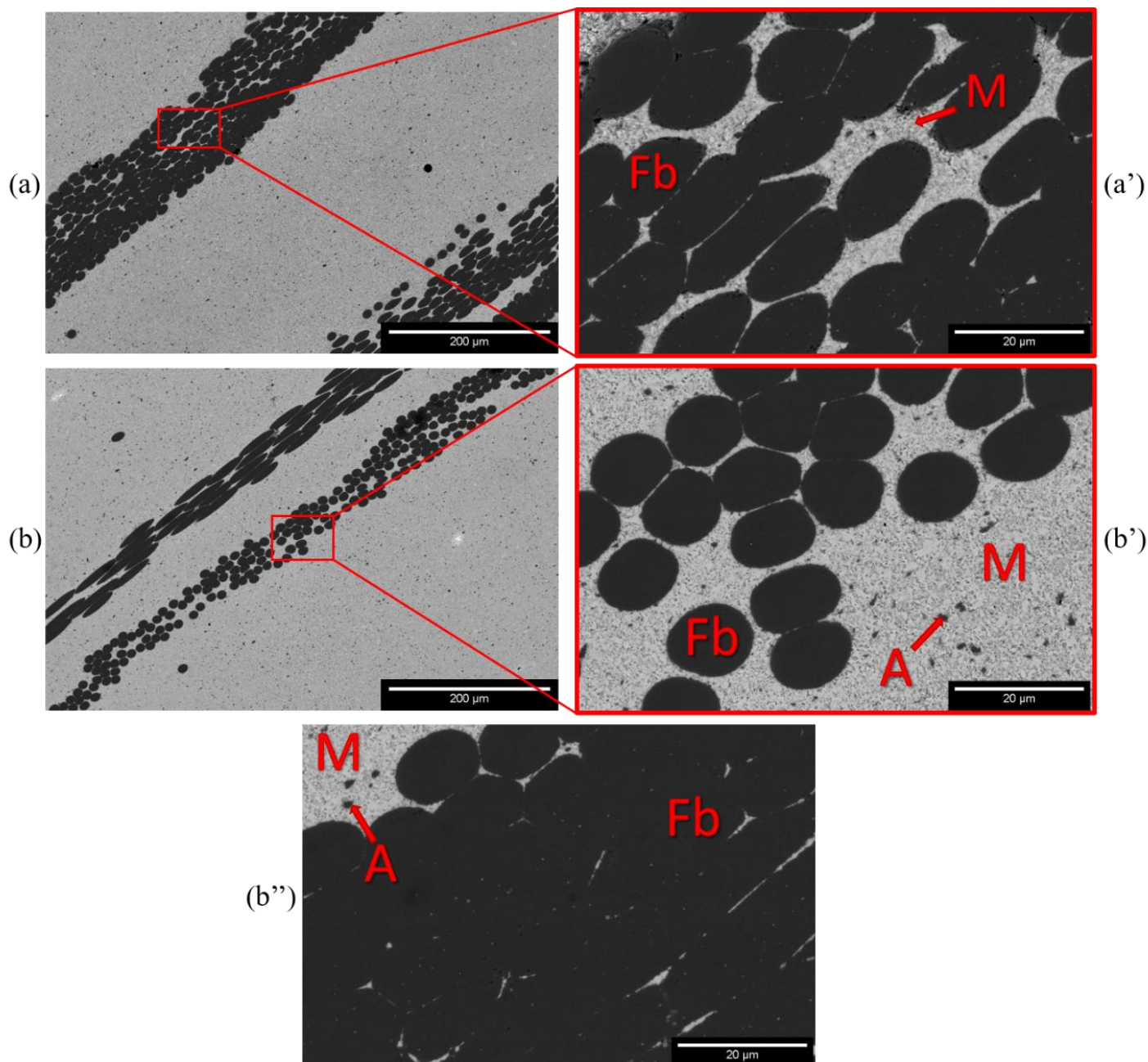


Figure IV.12 : Porosité ouverte des composites frittés par HP et SPS à 1200 °C pendant 1h en fonction de la pression appliquée

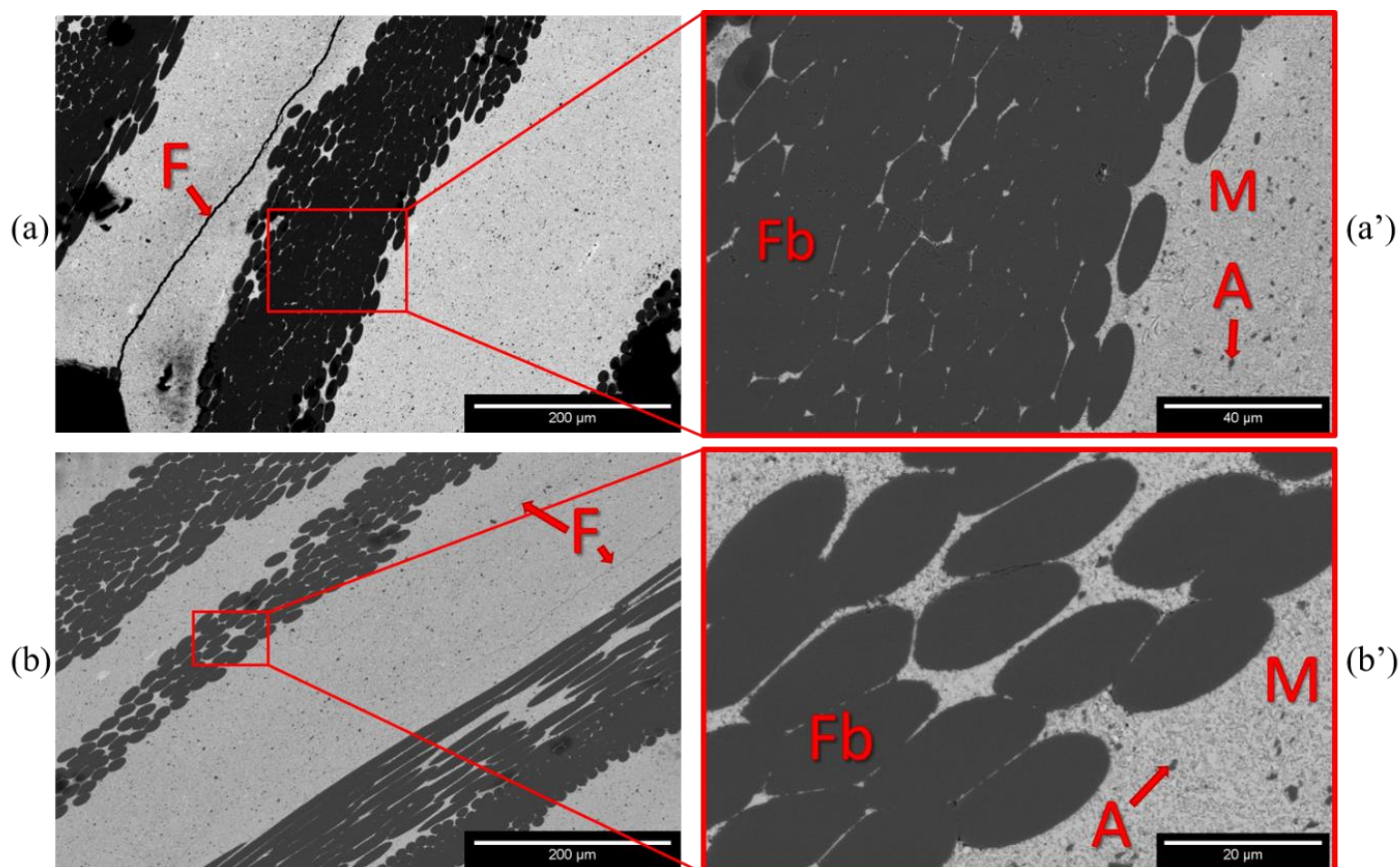
Les porosités ouvertes montrent des résultats proches de ceux obtenus lors des frittages des pastilles de BAS monolithique à pression équivalente. Ils sont tout de même plus faibles par frittage SPS qu'en HP.



**Figure IV.13** : Micrographies MEB des composites frittés par HP à 70 MPa ( $x200$  (a) et  $x1600$  (a')) et 100 MPa ( $x200$  (b) et  $x1600$  (b') et (b'')) à 1200 °C pendant 1h  
(M = matrice, Fb = fibre et A = alumine)

Pour les frittages HP, aucune fissure matricielle n'est observée. La microstructure de la matrice est similaire à celle du BAS monolithique fritté à la même pression. Pour ce qui est de l'imprégnation, certains tissus sont imprégnés comme le montrent les micrographies MEB (a') et (b') de la **figure IV.13**. Pour d'autres, il ne semble pas y avoir de matrice autour des fibres (micrographies (a) et (b')). Pour ces tissus, il est difficile de discerner les fibres. De plus, au niveau des tissus, une déformation des fibres est observable. En effet, celles-ci ne sont plus

circulaires lorsqu'il y a très peu de matrice entre les fibres comme le montre les micrographies (a') et (b'). L'augmentation de la pression appliquée ne semble pas accentuer la déformation.



**Figure IV.14** : Micrographies MEB des composites frittés par SPS à 40 MPa ( $x200$  (a) et  $x800$  (a')) et 100 MPa ( $x200$  (b) et  $x1600$  (b')) à 1200 °C pendant 1h  
(M = matrice, Fb = fibre, A = alumine et F = fissure)

Pour les frittages SPS, des fissures matricielles sont observées. Cependant, la microstructure de la matrice est équivalente à celle du BAS monolithique fritté dans les mêmes conditions. Pour ce qui est de l'imprégnation des tissus et de l'apparence des fibres, des observations identiques à celles préalablement réalisées sur les frittages HP sont faites.

Enfin, comme pour les frittages du BAS monolithique, les analyses DRX des échantillons issus des deux techniques montrent que la forme hexagonale du BAS n'est pas déstabilisée en forme monoclinique.

D'après la photographie en **figure IV.11**, aucune rupture en extrémité de la pastille de composite fritté par SPS n'est observée. Cependant, les micrographies MEB en **figure IV.14** montrent la présence de fissures matricielles. Ces fissures pourraient provenir des contraintes thermiques engendrées par la descente en température du matériau comme expliqué dans la partie précédente. Il semblerait tout de même, que malgré la fissuration, le matériau ne se casse pas

grâce aux fibres. Leur présence maintient le matériau. Malgré cela, une diminution de la vitesse de descente en température au SPS devrait être envisagée pour limiter cette fissuration.

Comme pour le frittage du BAS monolithique, les résultats montrent une amélioration de la densification avec la pression appliquée. Il semblerait également que la vitesse rapide de montée en température couplée à la pression appliquée permette d'améliorer la densification du matériau pour un même palier thermique. En effet, ici aussi, la porosité ouverte est plus faible pour le frittage par SPS que pour le frittage HP pendant 1 heure à 1200 °C. Les matériaux ne sont tout de même pas complètement denses.

Pour ce qui est de l'imprégnation des tissus, celle-ci semble être favorisée par la pression appliquée. Cependant, il semblerait qu'elle soit aléatoire. Certains tissus sont très bien imprégnés tandis que d'autres ne le sont pas du tout. Après frittage, les tissus non imprégnés apparaissent totalement comprimés sous forme d'amas. Il y a un effet de « sandwich ». Les fibres ne sont plus discernables. Ceci pourrait poser problème au niveau de la cohésion du matériau composite.

De plus, des déformations des fibres sont observées. En effet, un grand nombre d'entre elles ne sont plus circulaires lorsqu'elles ne sont pas entourées de matrice en comparaison avec celles observables sur les micrographies MEB des composites frittées en four conventionnel et par UFPS (**figure IV.10**). Il semblerait que lorsque la pression appliquée ne permet pas la pénétration de la matrice dans les interstices, les tissus de fibres ainsi que les fibres se déforment pour combler la porosité. Cette observation est identique quelle que soit la pression appliquée (40, 70 ou 100 MPa). Cette déformation pourrait engendrer un endommagement des fibres menant à une diminution de leurs propriétés mécaniques malgré que le frittage soit réalisé à température modérée. Une amélioration de l'imprégnation des tissus semble donc nécessaire pour éviter cela.

### **II.4. Conclusions et perspectives sur les frittages par voie classique**

Il a été présenté dans cette partie, l'étude du frittage classique du BAS hexagonal sous forme monolithique et en tant que matrice dans un composite BAS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Afin de favoriser son frittage ainsi que son imprégnation dans les tissus de fibres d'alumine, la poudre de BAS hexagonal a été broyée de manière à obtenir un  $d_{50}$  de 1  $\mu\text{m}$ . Pour limiter l'endommagement des fibres lors du frittage du composite, cette étude s'est limitée au frittage des matériaux pendant 1 heure à 1200 °C. Les paramètres expérimentaux étaient les vitesses de rampes en température et la présence ou non d'une pression appliquée. Des variations de cette pression ont également été réalisées.

Aucune déstabilisation de la phase hexagonale du BAS n'est observée, que ce soit lors du frittage du monolithique ou du composite et quel que soit le procédé ou les conditions de frittage.



Il est impossible de fritter à 1200 °C le BAS hexagonal sans pression appliquée. A cette température, il s'agit seulement du début de la densification. Cependant, une densification accrue est observée avec l'application d'une pression sur l'échantillon au cours du frittage. Le taux de densification est d'autant plus important que la pression appliquée augmente. Une attention particulière est tout même à apporter au niveau de la vitesse de descente en température. En effet, une descente en température trop rapide comme en SPS semble engendrer des contraintes dans le matériau provoquant sa fissuration voire sa rupture pour le monolithique. Pour le frittage du BAS monolithique sans pression appliquée, une solution envisageable pour favoriser la densification est l'optimisation du cycle thermique de frittage. En effet, une augmentation de la température ainsi que du temps de palier semble fonctionner d'après les résultats observés en dilatométrie (**figure IV.3**). Il sera tout de même important de faire attention à ne pas déstabiliser la phase hexagonale.

Pour ce qui est plus particulièrement du composite, la pression appliquée permet de favoriser l'imprégnation des tissus de fibres par la matrice même si cela reste incomplet. Cependant, il semblerait que lors de l'élaboration de composite 2D, cette pression appliquée provoque la déformation des fibres mal imprégnées, pouvant engendrer potentiellement leur endommagement. Afin d'éviter cela, il semble nécessaire d'optimiser le procédé d'imprégnation des tissus de fibres. Cette optimisation serait également bénéfique pour le frittage de composite sans pression appliquée. Pour le procédé d'imprégnation manuelle, plusieurs possibilités sont envisageables. Une diminution plus importante de la taille de la poudre de BAS afin de favoriser la pénétration dans les tissus, réaliser des imprégnations successives avec des étapes de séchage intermédiaires ou encore modifier la viscosité de la suspension de poudre sont des solutions potentielles. Une autre possibilité est de changer de procédé en passant à l'Aspiration de Poudres Submicroniques (APS) par exemple (**figure I.3**).

Dans le cadre de l'élaboration de composites plus complexes tels que les 3D, l'utilisation d'une pression appliquée au cours du frittage est proscrite. Pour cela, en plus d'une optimisation du procédé d'imprégnation, une amélioration de la densification de la matrice sans l'utilisation de pression est requise.

Il existe pour cela différentes possibilités comme modifier les conditions de frittages ou utiliser des éléments dopants [224].

Pour les conditions de frittages, l'atmosphère de frittage est un paramètre qui peut être déterminant. En effet, pour le frittage d'un oxyde dont le facteur limitant est la diffusion de l'oxygène, l'utilisation d'une atmosphère réductrice serait bénéfique par exemple [224]. De plus, le gaz utilisé doit être soluble dans le solide afin qu'il puisse diffuser et être éliminé de la porosité fermée. Par exemple, l'alumine fritte mieux sous oxygène que sous air car la diffusion dans le solide de l'azote présent dans l'air est difficile [224]. Jouer sur l'atmosphère de frittage est donc envisageable pour favoriser le frittage du BAS à basse température.

Au niveau des éléments dopants, leur choix dépend du facteur limitant du frittage de l'oxyde. Si le frittage est limité par la diffusion de l'oxygène, un ajout permettant de créer des lacunes d'oxygène sera favorable au frittage (un cation de valence inférieure au cation de l'oxyde) [224]. L'utilisation du rubidium Rb<sup>+</sup> (de valence inférieure au baryum Ba<sup>2+</sup>) permettrait d'une part de stabiliser la phase hexagonale du BAS (comme le montre les travaux de Romain Billard [44]) mais également de favoriser le frittage. Cependant, si le frittage est limité par la diffusion du cation, l'ajout d'un cation de valence supérieure est nécessaire pour favoriser le frittage [224], [225]. Or, les cations de valence supérieur au Ba<sup>2+</sup> sont généralement plus petits, ce qui pourrait provoquer la déstabilisation de la phase hexagonale.

Enfin, l'ajout d'une faible quantité de silicate de baryum dans le système pourrait former une phase liquide lors du frittage à basse température (dû à la vallée eutectique entre 1200 °C et 1300 °C avec le BAS), ce qui pourrait modifier fortement la cinétique de frittage [224].

Toutefois, une augmentation drastique du taux de densification de la matrice BAS hexagonal n'est pas forcément nécessaire. En effet, dans le cadre d'un composite oxyde/oxyde à matrice faible (WMC, **figure I.2 (b)**), une porosité matricielle de 30 % à 40 % est suffisant pour que la configuration soit efficace (cf. partie I.2 du chapitre I) [18], [27], [43], [47].

### III. Élaborations par voie réactive

Cette voie d'élaboration consiste à produire directement des pièces de BAS monolithique ou de composites BAS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à partir du frittage de trois poudres précurseurs du BAS : BaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Au cours du traitement thermique, les poudres réagissent pour former le BAS et se densifient.

#### III.1. Frittages réactifs du BAS hexagonal monolithique

Il a été montré au chapitre précédent qu'il était possible de fritter du BAS hexagonal monolithique sous forme de pastilles de diamètre 10 mm à l'aide de quatre technologies de frittages : four conventionnel, UFPS, SPS et HP. L'objectif ici est de fritter de grandes pièces ( $\phi$  50 mm et h 10 mm) en BAS monolithique.

### III.1.1. Elaboration de grandes pièces en BAS hexagonal

#### III.1.1.1. Contexte de l'étude

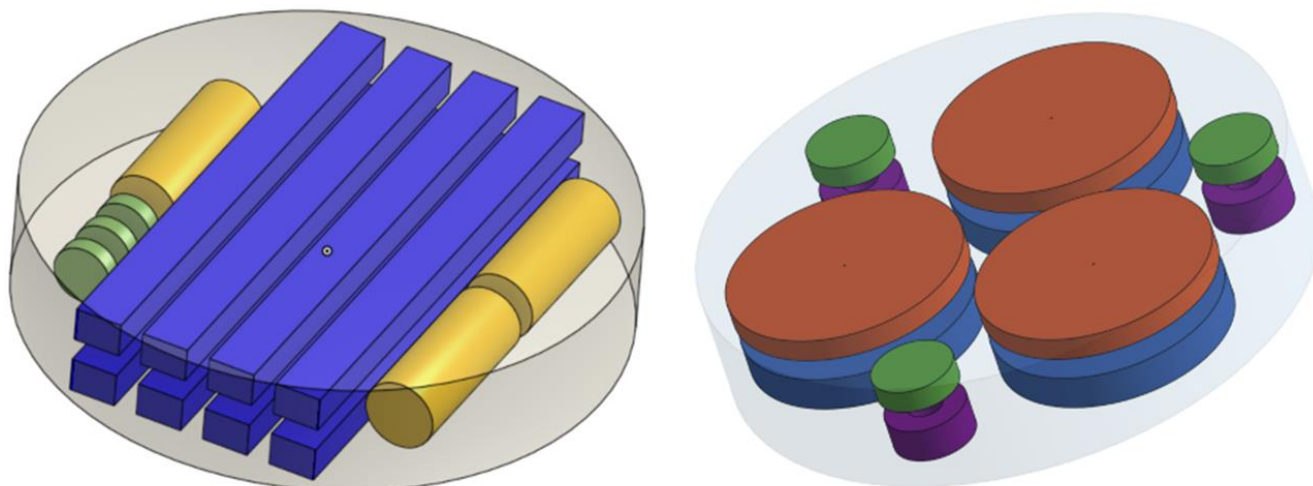
Dans le cadre d'un partenariat avec le CEA Le Ripault, une caractérisation la plus exhaustive possible du BAS hexagonal est recherchée. Cette caractérisation est composée d'analyses par DRX, de DRX en température, de mesures de diffusivité thermique, d'émissivité, du coefficient de dilatation thermique, du Cp ainsi que de la permittivité diélectrique. Mais également de tests mécaniques (flexion trois points), de résistance aux chocs thermiques et à la torche plasma. Il est donc nécessaire de réaliser un grand nombre de pièces de différentes tailles et géométries, les trois dernières caractérisations citées étant très demandeuses de matière (**tableau IV.3**).

Pour cela, les échantillons seront usinés dans 6 disques de diamètre 50 mm avec une hauteur comprise entre 11 et 15 mm en BAS hexagonal monolithique (**figure IV.15**).

Au vu des résultats obtenus au chapitre précédent sur l'élaboration de BAS monolithique et des conclusions effectuées, il a été choisi de produire ces disques de grandes dimensions par frittage réactif d'un mélange de poudres précurseurs BaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub><sub>cris.</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La technologie de frittage employée est le Hot Pressing (HP) car c'est celle qui permettait d'obtenir les meilleurs résultats (cf. partie III.3.2 du chapitre III).

Géométrie (mm)	Nombre de pièces	Caractérisation
$\phi$ 20 h 2	2	DRX / DRX - HT
$\phi$ 20 h 3	3	Diffusivité / Emissivité th.
$\phi$ 6 h 25	3	Dilatométrie
$\phi$ 7 h 2	3	Chocs thermiques
45 * 4 * 3	16	Essais mécaniques
Tore $\phi$ 7 h 2	6	Permittivité
$\phi$ 50 h 10	3	Torche plasma

**Tableau IV.3** : Détails des pièces à réaliser pour la caractérisation complète du BAS hexagonal ( $\phi$  = diamètre (mm) et h = hauteur (mm))



**Figure IV.15** : Plans de découpe des disques de 50 mm de diamètre pour les caractérisations physico – chimiques [plans CEA/LR]

### III.1.1.2. Premiers essais de frittage réactionnel de grandes pièces en BAS

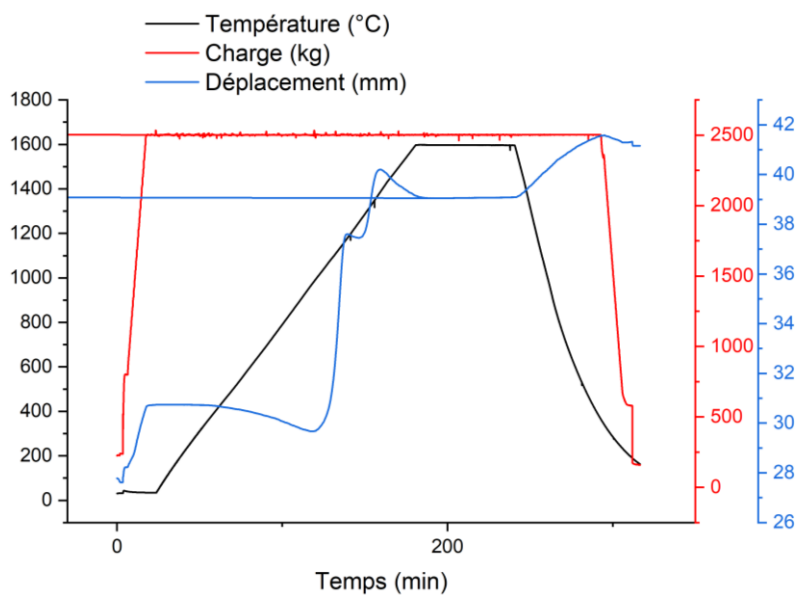
Tout d'abord, des essais « tests » sont frittés et caractérisés (**Annexe III**). Un premier essai est réalisé avec les mêmes conditions de frittage que l'échantillon de diamètre 10 mm frittés auparavant (rampe de 10 °C/min, palier à 1600 °C pendant 1 heure). La pression appliquée est la pression maximale produite par l'appareil sur ce genre de matrice : 12,5 MPa (force maximale de 2,5 T pour le HP). Une quantité de 102g de mélange de poudres est utilisée (calculée pour obtenir une pastille de 15 mm d'épaisseur). La descente en température se fait selon l'inertie du four et la pression appliquée est relâchée lorsque l'échantillon est redescendu à température ambiante (**figure IV.16**).

La pastille obtenue possède la géométrie requise (épaisseur suffisante : 14,74 mm), une porosité ouverte très faible (inférieure à 1 %) et une densité relative d'environ 95 %. Après l'avoir coupé en deux, une couche noire en surface d'environ 1 mm d'épais est observable (**figure IV.17**). Il apparaît également sur les photographies et les micrographies MEB que la pastille est fissurée (**figures IV.17 et IV.18**). L'analyse DRX, quant à elle, montre que l'échantillon est composé à plus de 90 % de BAS hexagonal.

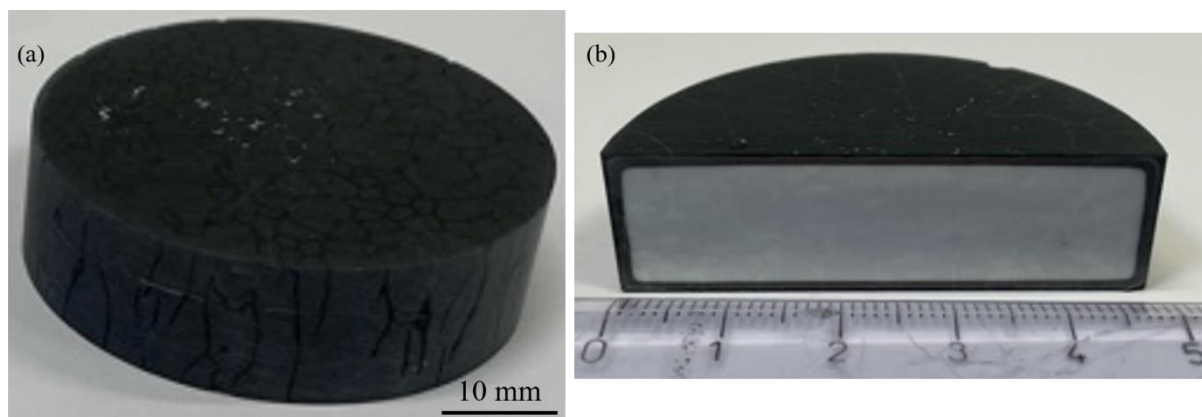
Afin de confirmer que la couche noire est bien liée à une sous-stœchiométrie en oxygène, un essai de caractérisation par microsonde de Castaing (microsonde à spectrométrie X) est réalisé au CEA Le Ripault. L'appareil utilisé est une microsonde de Castaing JEOL JXA – 8530F+ haute résolution. Elle est composée de quatre analyseurs par sélections de longueur d'onde WDS et d'un super spectromètre SXES (Soft X-ray Electron Spectrometer).

Malgré sa résolution 5 à 10 fois supérieure à celle d'un analyseur EDS, il n'a pas été possible de doser cette sous-stœchiométrie en oxygène dans la couche noire. Celle-ci est

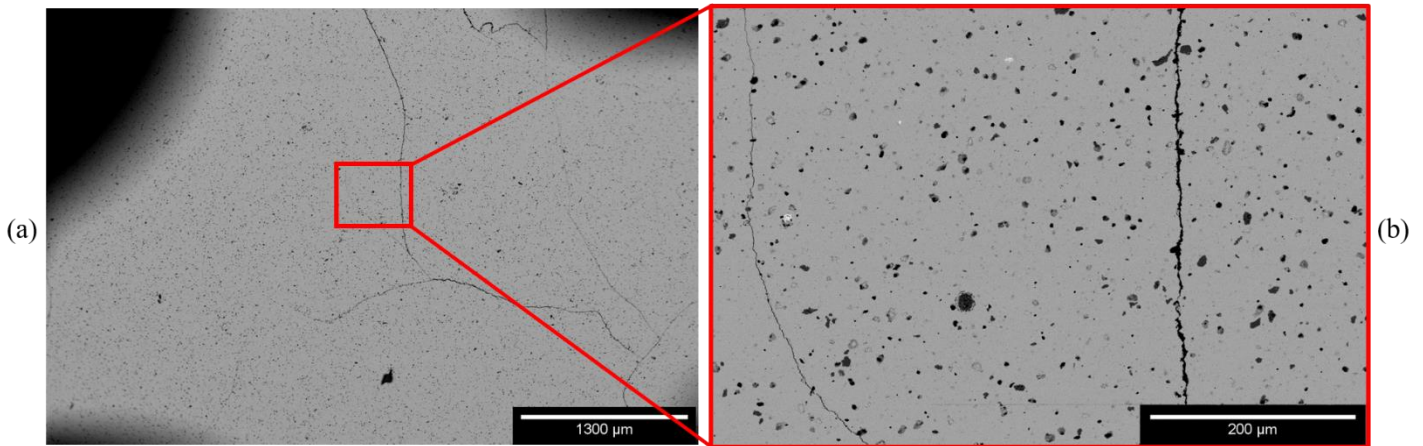
certainement trop faible pour être visible (**Annexe IV**). Aucune trace de carbone n'est également visible.



**Figure IV.16** : Relevés de charge appliquée, température et déplacement en fonction du temps pour l'essai de frittage à 1600 °C pendant 1h



**Figure IV.17** : Photographies d'une pastille ( $\phi$  50 mm) frittée par HP à 1600 °C pendant 1h (vue de dessus (a) et après découpe (b))



**Figure IV.18** : Micrographies MEB d'une pastille ( $\phi$  50 mm) frittée par HP à 1600 °C pendant 1h ( $\times 25$  (a) et  $\times 200$  (b))

La densité relative de l'échantillon ainsi que les micrographies MEB montrent la présence de porosités fermées dans l'échantillon (puisque la porosité ouverte est très faible). Cette porosité n'était pas présente lors de l'élaboration des pastilles de diamètre 10 mm. Ceci est certainement dû au fait que la pression appliquée sur l'échantillon de 50 mm est beaucoup plus faible que celle appliquée sur l'échantillon de 10 mm (12,5 MPa contre 70 MPa).

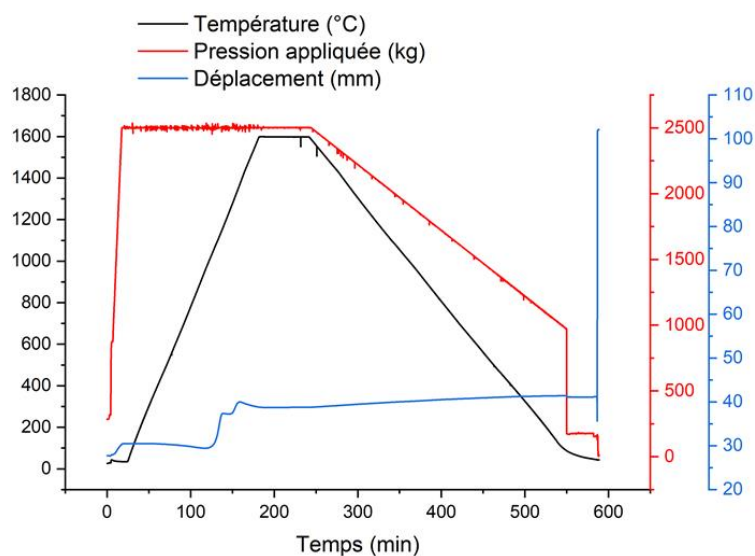
Pour ce qui est de la couche noire, comme expliqué dans le chapitre précédent, celle-ci semble provenir d'une sous-stœchiométrie en oxygène induite par une carboréduction lors du frittage du BAS.

Enfin, la fissuration pourrait provenir d'une descente en température trop rapide de l'échantillon. En effet, comme pour la pastille de BAS monolithique frittée par SPS en voie classique, une descente trop rapide en température pourrait créer un gradient thermique entre le cœur et la surface de la pastille (**figure IV.7**). Ceci engendrant des contraintes et même la fissuration du matériau.

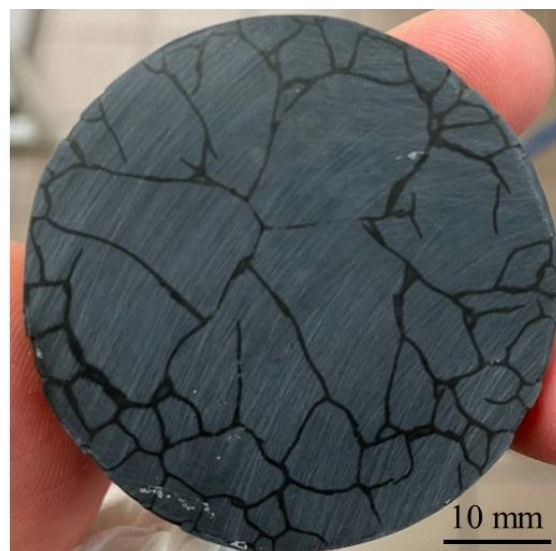
### III.1.1.3. Optimisations des conditions d'élaboration des pièces $\phi$ 50 mm

Dans le but d'éviter cette fissuration des pastilles, une optimisation des conditions de frittage est envisagée. La descente en température, le relâchement de la pression appliquée ainsi que la quantité de poudres à fritter sont à étudier.

Tout d'abord, un essai avec une descente en température plus lente : 5 °C/min est réalisé (**figure IV.19 (a)**). De plus, afin de limiter les contraintes sur le matériau pendant cette redescende en température, la pression appliquée est relâchée progressivement en température. La photographie de la pastille obtenue montre que celle-ci ressort tout de même fissurée (**figure IV.19 (b)**).



(a)



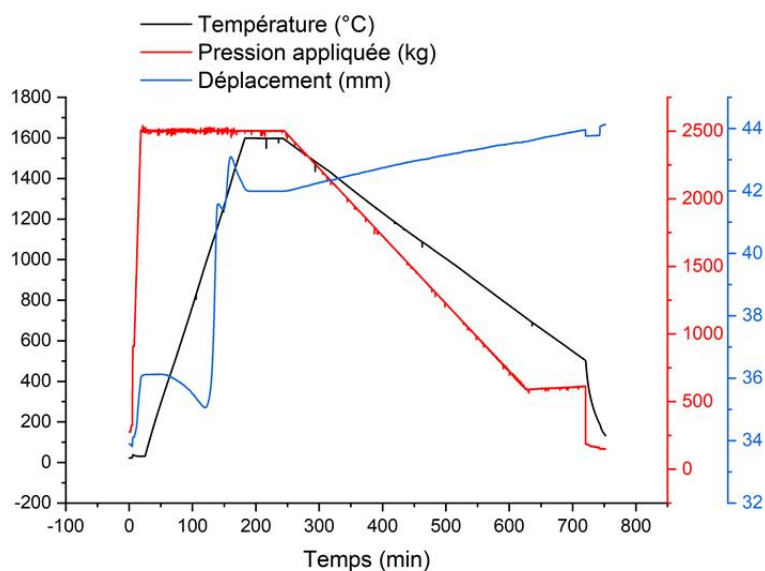
(b)

**Figure IV.19 :** Relevés de charge appliquée, température et déplacement en fonction du temps (a) et photographie de la pastille ( $\phi$  50 mm) (b) frittée par HP à 1600 °C pendant 1h avec redescente à 5 °C/min

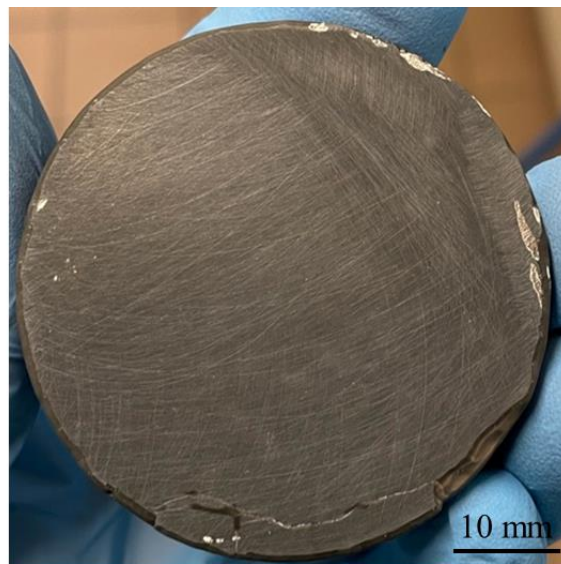
Ceci n'étant pas suffisant, un nouveau frittage est réalisé sur une quantité de poudre plus faible : 80 g (suffisant pour avoir 11 mm d'épaisseur de pastille). Le cycle thermique est composé cette fois-ci, d'une descente en température lente jusqu'à 500 °C (2,3 °C/min) puis brutale jusqu'à température ambiante (la plus rapide possible selon l'inertie du four) (**figure IV.20 (a)**). L'objectif étant de limiter au maximum les contraintes thermiques dans le matériau à haute température et de limiter la transformation de la phase hexagonale vers orthorhombique qui engendre une variation de volume. En effet, cette transformation réversible pouvant avoir lieu à 300 °C n'est pas détectable par DRX mais elle engendre une légère variation volumique. Ceci pourrait donc induire des contraintes dans le matériau et sa fissuration. La rampe de 2,3 °C/min est déterminée de manière à maximiser le temps de descente en température avant les 500 °C sur une journée d'expérimentation.

La photographie en **figure IV.20 (b)** montre que la pastille résultante n'est pas fissurée. Seul un petit éclat en extrémité de la pastille (en bas de la photographie) est visible.

Il semblerait donc que les optimisations de la descente en température et du relâchement de la pression soient suffisantes pour éviter la fissuration du matériau. Néanmoins, avant de pouvoir usiner les pièces dans ce disque, l'élimination de la couche noire est à prévoir.



(a)



(b)

**Figure IV.20 :** Relevés de charge appliquée, température et déplacement en fonction du temps (a) et photographie de la pastille ( $\phi$  50 mm) (b) frittée par HP à 1600 °C pendant 1h avec redescente à 2,3 °C/min

#### III.1.1.4. Élimination de la couche noire en surface

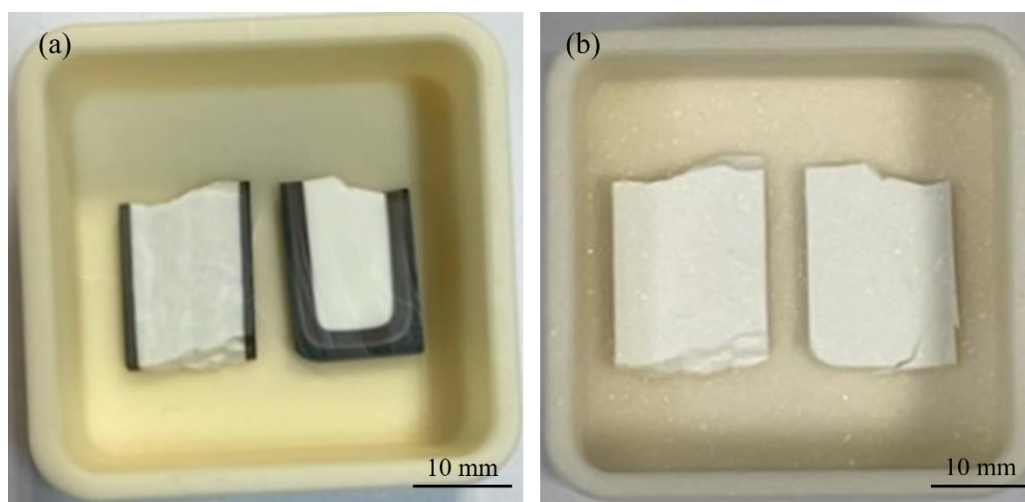
Afin d'éliminer cette couche noire, un traitement thermique sous air après frittage est envisagé. Cependant, celui-ci ne devra pas entraîner la déstabilisation de la phase hexagonale ou la fissuration du matériau.

Tout d'abord, afin de déterminer un cycle adéquat pour ré-oxyder cette couche, des essais sont réalisés sur des bouts de pastilles provenant des premiers essais de frittage fissurés. Les cycles testés comportent une rampe en température de 10 °C/min et d'une descente en température à la même vitesse. Les paliers vont, quant à eux, de 1200 °C à 1600 °C pendant 5 minutes à 2 heures.

Après retraitement thermique, l'élimination de la couche noire a pu être observée. La ré-oxydation de la phase comportant des lacunes d'oxygène semble avoir eu lieu. Pour ce qui est des cycles thermiques, seuls les cycles thermiques à 1600 °C pendant 5 minutes et à 1500 °C pendant 30 minutes ont permis d'éliminer totalement la couche noire (**figure IV.21** et **Annexe V**).

Afin de s'assurer que le BAS hexagonal n'a pas été déstabilisé, les échantillons ré-oxydés sont analysés par DRX. Les résultats montrent que les échantillons sont toujours composés majoritairement de BAS hexagonal. Aucune trace de BAS monoclinique n'est détectée.

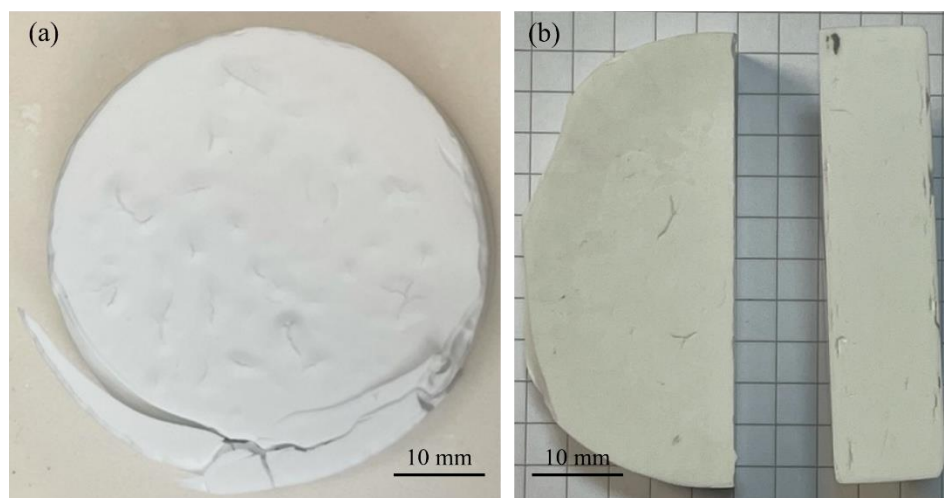




**Figure IV.21** : Photographies de bouts d'échantillons avant le post traitement thermique (a) et après (1600 °C pendant 5 minutes) (b)

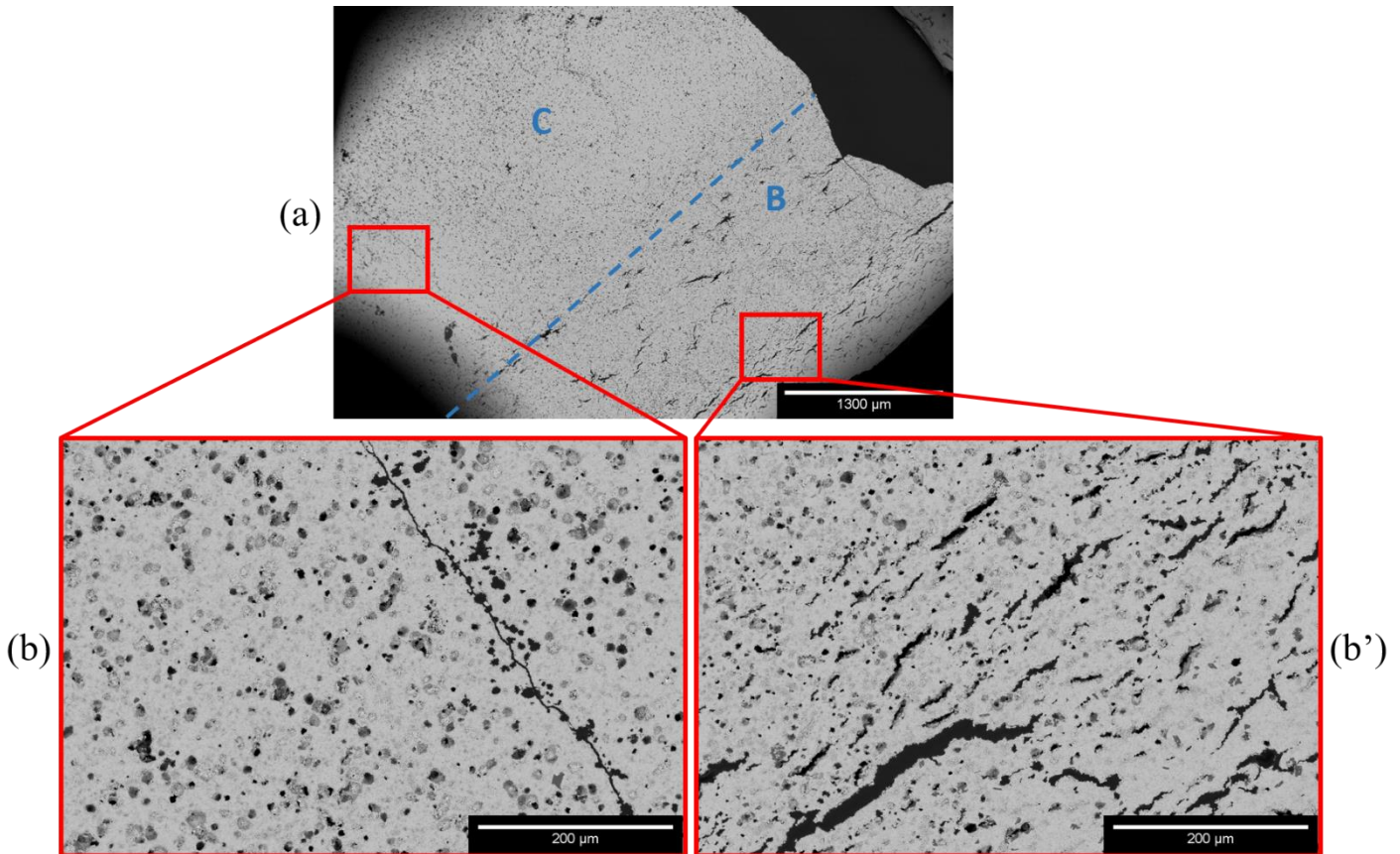
Néanmoins, les échantillons ré-oxydés apparaissent fragilisés et fissurés. La descente en température de 10 °C/min semble induire des contraintes dans le matériau comme lors du frittage réactif par HP des grandes pièces, et ceci, même sans la présence de la pression appliquée sur l'échantillon. Cette descente en température plus rapide que celle du frittage réactif avait été fixée pour limiter les risques de déstabilisation de la phase hexagonale du BAS. Mais il semblerait qu'une descente en température plus lente soit nécessaire pour ce retraitement thermique.

Suite à ces résultats, un nouvel essai de retraitement thermique est réalisé sur la pastille non fissurée. Ce cycle thermique est composé d'une rampe en température de 10 °C/min, d'un palier de 30 minutes à 1500 °C et d'une descente en température très lente de 2 °C/min. Les photographies de la pastille montrent que ce traitement thermique permet d'éliminer la couche noire (**figure IV.22**).



**Figure IV.22** : Photographies de la pastille frittée à 1600 °C/1h par HP (descente en température lente) non fissurée après traitement thermique à 1500 °C pendant 30 minutes vue de dessus (a) et après découpe (b)

Les analyses DRX de cette pastille montrent aucune trace de déstabilisation de la forme hexagonale du BAS et ce malgré la forte diminution de la vitesse de descente en température. Cependant, la pastille est fissurée (**figure IV.22**). En effet, l'éclat en extrémité de la pastille, présent avant ce retraitement thermique apparait ici plus important. Des fissures sont maintenant visibles au niveau de l'ancienne couche noire. L'observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) met en évidence la présence de grosses fissures en bordures de l'échantillon mais également de fissures plus fines au cœur de l'échantillon (**figure IV.23**).



**Figure IV.23** : Micrographies MEB d'un bout de pastille post traitement thermique à 1500°C/30min (descente en température 2 °C/min) (C = cœur de la pastille et B = bord de la pastille) (x25 (a) et x200 (b) et (b'))

En effet, la partie marquée d'un B sur la micrographie MEB (a) représentent la partie de coloration noire avant le traitement thermique. C'est au niveau de cette couche que les grosses fissures sont apparues après le traitement thermique. Les fissures plus fines, présentes au cœur de l'échantillon (partie C sur la **figure IV.23**) pourraient venir de contraintes thermiques ou de contraintes liées à la variation de volume lors de la transformation d'une partie du matériau en BAS orthorhombique. La descente en température plus rapide à partir de 500 °C comme lors du frittage réactif pourrait être envisagée pour ce retraitement thermique. Cependant, les grosses

fissures apparues au sein de l'ancienne couche noire ne semblent pas provenir de ce type de contrainte.

Suite à l'apparition de nombreuses fissures, l'option du traitement thermique pour éliminer la couche noire en surface des échantillons n'est pas envisageable. En effet, les risques d'ajouter de nouvelles contraintes dans le matériau (thermiques ou liées à une transformation de phase induisant des variations volumiques) sont trop importants.

Afin d'éliminer cette couche noire sans prendre de tels risques, une autre solution est choisie : une rectification au cours de l'usinage.

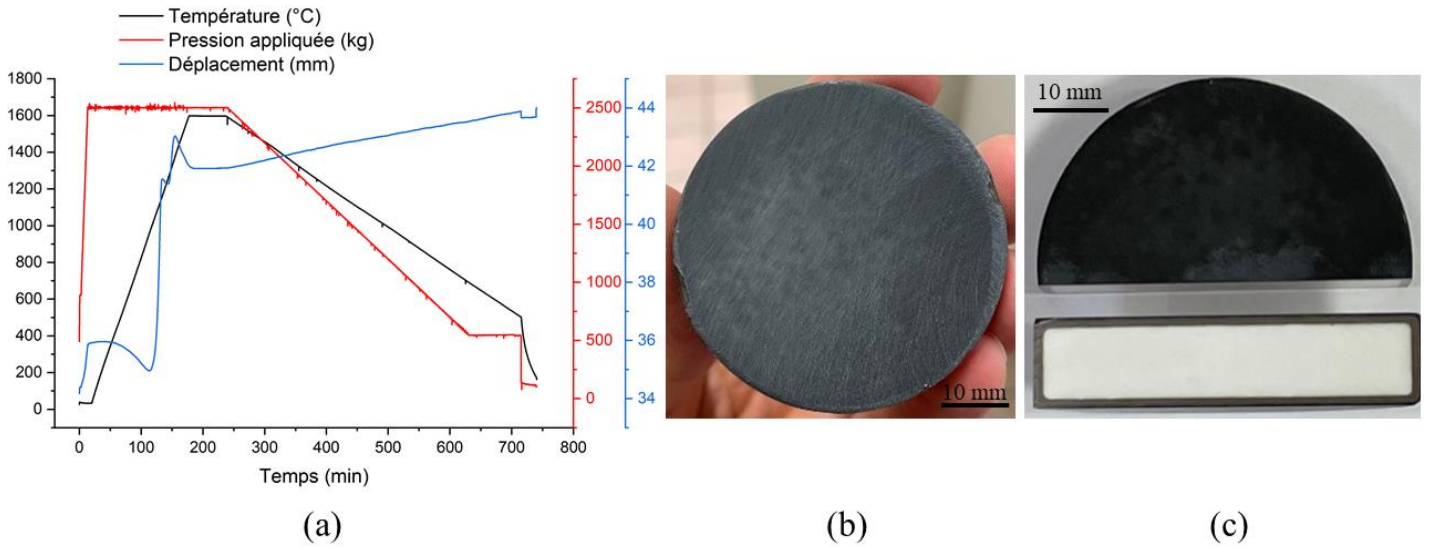
### III.1.1.5. Fabrication des grandes pièces

Avant de lancer l'étape de fabrication des grandes pièces nécessaires pour la caractérisation du BAS, un dernier essai est réalisé afin de s'assurer que le matériau produit soit conforme et de figer le cycle de production.

Les conditions du dernier essai sont conservées : 80 g de mélange de précurseurs sont frittés par HP sous une pression appliquée de 12,5 MPa. Comme le montre la **figure IV.24 (a)**, le cycle thermique est composé d'une rampe en température de 10 °C/min suivi d'un palier d'une heure à 1600 °C puis d'une descente en température de 2,3 °C/min jusqu'à 500 °C. A partir de 500 °C, le système est refroidi selon l'inertie du four. Le relâchement de la pression appliquée se fait de manière progressive pendant la descente en température.

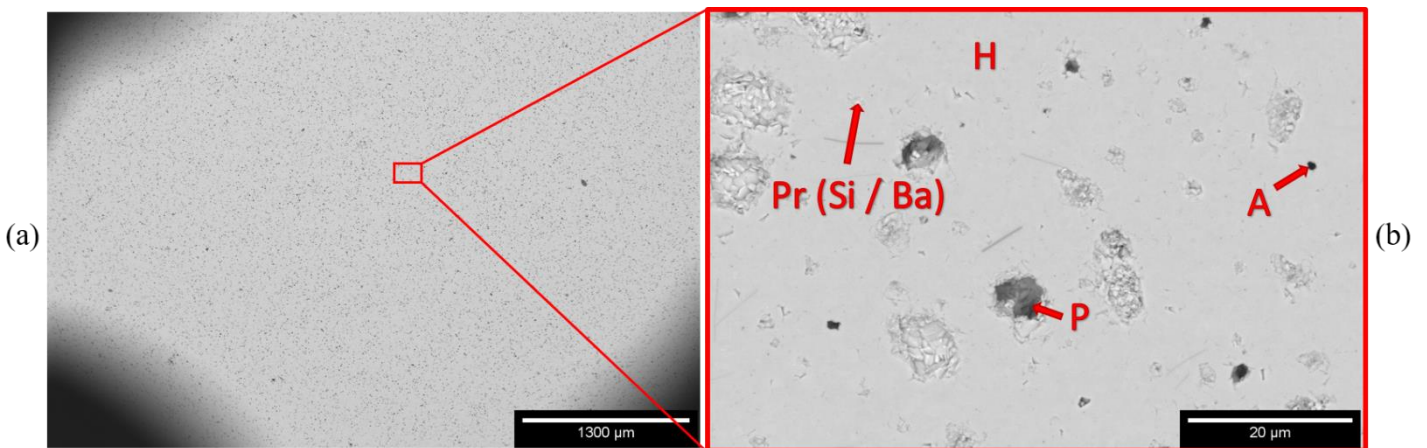
Les **figure IV.24 (b) et (c)** montrent que la pastille produite n'est pas fissurée. Elle présente une couche noire en surface d'environ 1 mm d'épais qui sera rectifiée par la suite lors de l'usinage des échantillons. L'épaisseur de la pastille est de 11,76 mm ce qui est suffisant après rectification pour l'usinage de l'ensemble des échantillons selon le plan de découpes présenté en **figure IV.15**.

Le matériau obtenu est dense puisqu'il présente une porosité ouverte inférieure à 1 %. Il est composé de BAS hexagonal à environ 95 % avec quelques résidus d'alumine et de phase BAS riche en silicium et baryum. Ces résultats sont très proches des résultats obtenus lors de l'élaboration de pastilles de 10 mm de diamètre à 1600 °C pendant 1 heure.



**Figure IV.24 :** Relevés de la charge appliquée, température et déplacement en fonction du temps (a) et photographies de la pastille (vue de dessus (b) et après découpe (c)) frittée par HP à 1600 °C pendant 1h avec redescente à 2,3 °C/min

Une légère différence est observable au niveau de la densité relative. En effet, cette pastille de 50 mm de diamètre possède une densité relative d'environ 93 % contre 99 % pour la pastille de  $\phi$  10 mm. Au vu des micrographies MEB de la grande pièce de BAS (**figure IV.25**), cette différence provient de la présence d'une porosité fermée qui n'apparaît pas sur les micrographies de la pastille de diamètre 10 mm (**figure III.41**). Ceci est dû à la différence de pression appliquée au cours du frittage entre les pastilles de 50 mm (12,5 MPa) et de 10 mm (70 MPa) de diamètre.



**Figure IV.25 :** Micrographies MEB d'une pastille ( $\phi$  50 mm) frittée par HP à 1600 °C pendant 1h avec descente en température à 2,3 °C/min (H = hexacelsian, A = alumine, P = porosité et Pr = phase riche en Si et Ba) (x25 (a) et x1600 (b))

Pour ce qui est de la taille de grains, elle a été déterminée après attaque thermique par analyse d'images. Le diamètre équivalent moyen est de 0,76 µm avec un écart-type de 0,29 µm. Il est légèrement plus petit que celui des grains de l'échantillon fritté à 1600 °C/1h par HP de diamètre 10 mm (le diamètre équivalent moyen de ces grains est de 1,1 µm). Et ceci, malgré une descente en température beaucoup plus lente. La croissance granulaire ne semble pas encore avoir débuté d'après la présence de porosités.

Les résultats obtenus pour ce dernier essai « test » étant conformes, le lancement de la fabrication des 6 pastilles de 50 mm de diamètre est décidé.

Cependant, des fissurations aléatoires ont pu être observées sur les pastilles fabriquées. Des essais supplémentaires sont donc encore à prévoir afin d'éviter ces fissurations.

## III.2. Frittages réactifs du composite

Lors de l'élaboration de composites à matrice BAS hexagonal et fibres longues tissées d'alumine par frittage classique, des difficultés ont été rencontrées. En effet, l'imprégnation des tissus de fibres par la poudre de BAS ainsi que la densification de la matrice à basse température (1200 °C) ont posé problèmes. Ceci, malgré l'utilisation de procédés de frittage incluant une pression appliquée tels que le SPS ou le HP.

Pour tenter de remédier à cela, des essais de frittage réactif du composite ont été réalisés. Des mélanges de poudres précurseurs du BAS (BaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont infiltrés dans les tissus de fibres par imprégnation manuelle (partie I.3.2 du chapitre II) avant d'être traités thermiquement.

### III.2.1. Frittage réactif en four conventionnel du composite

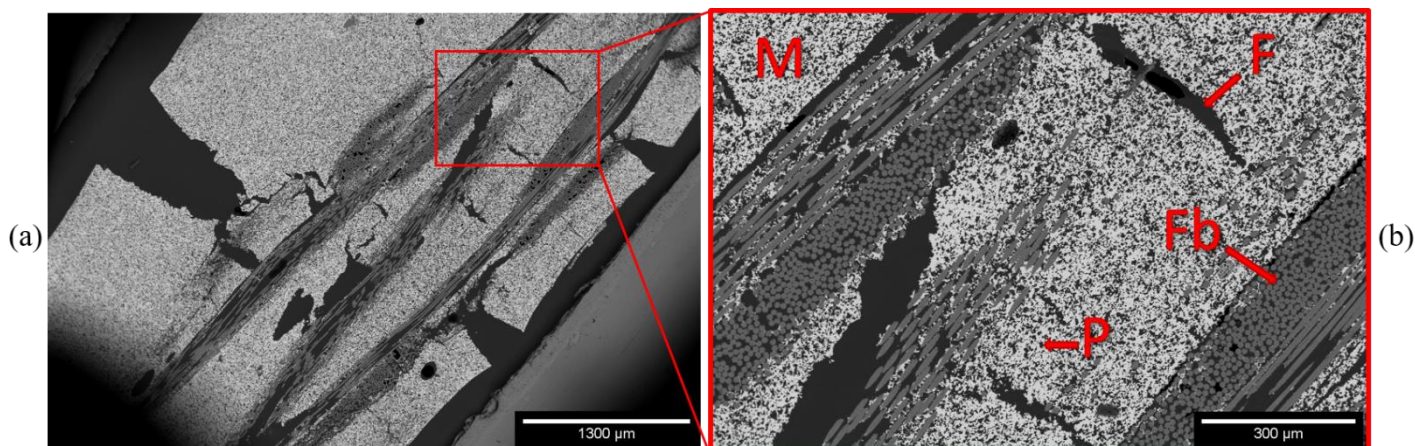
Un composite constitué d'un empilement de deux couches de fibres Nextel™ 610 est fritté en four à 1600 °C pendant 5 min. Le cycle thermique utilisé est celui permettant d'obtenir du BAS hexagonal pour la matrice (rampe en température de 10 °C/min et descente en température selon l'inertie du four).

Le matériau obtenu est friable, il n'est donc pas caractérisable par DRX et pesée hydrostatique. Il est directement observé au MEB après un double enrobage (**figure IV.26**). Plusieurs observations sont réalisables à partir de ces micrographies MEB.

Tout d'abord, d'un point de vue macroscopique, de larges fissures sont observables dans la matrice. De plus, les tissus de fibres ne sont pas imprégnés par la matrice.

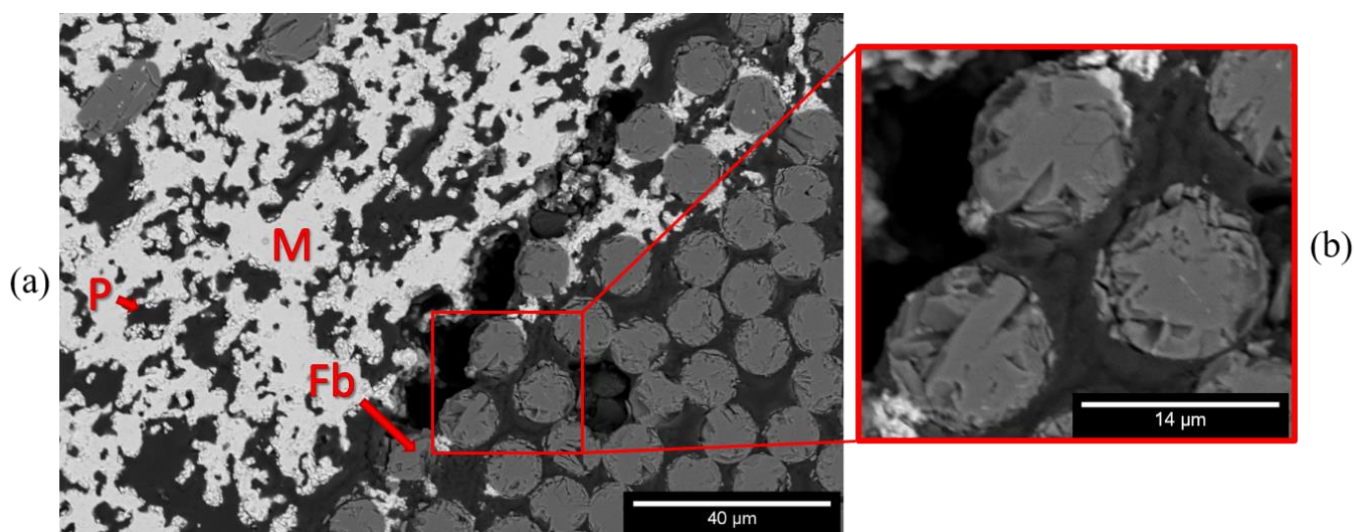
Ensuite, d'un point de vue microscopique, après traitement thermique, la matrice n'est pas frittée. Sur ces micrographies MEB, la porosité matricielle semble beaucoup plus importante que lors du frittage réactif d'une pastille de BAS monolithique en four conventionnel avec le même

cycle thermique (**figure III.37**). Les pointés EDS montrent, quant à eux, que la matrice est composée de BAS.



**Figure IV.26** : Micrographies MEB d'un composite élaboré par frittage réactif en four conventionnel à 1600 °C pendant 5 min (*M* = matrice, *Fb* = fibre, *F* = fissure et *P* = porosité) (*x*25 (a) et *x*100 (b))

Enfin, un fort endommagement des fibres est observable après ce traitement thermique (**figure IV.27**).



**Figure IV.27** : Micrographies MEB d'un composite élaboré par frittage réactif en four conventionnel à 1600 °C pendant 5 min (*M* = matrice, *Fb* = fibre, et *P* = porosité) (*x*800 (a) et *x*2200 (b))

Les micrographies MEB en **figure IV.27**, montrent que l'endommagement des fibres est lié à une croissance granulaire.

Les larges fissures matricielles sont, comme pour les frittages classiques du composite en four conventionnel et par UFPS, issues du séchage du composite cru. La porosité matricielle visiblement supérieure ici que pour le frittage réactif du BAS monolithique en four conventionnel avec le même cycle thermique (cf. chapitre III), est certainement due au fait que pour le monolithique, la pastille est compactée avant frittage, ce qui n'est pas le cas du composite.

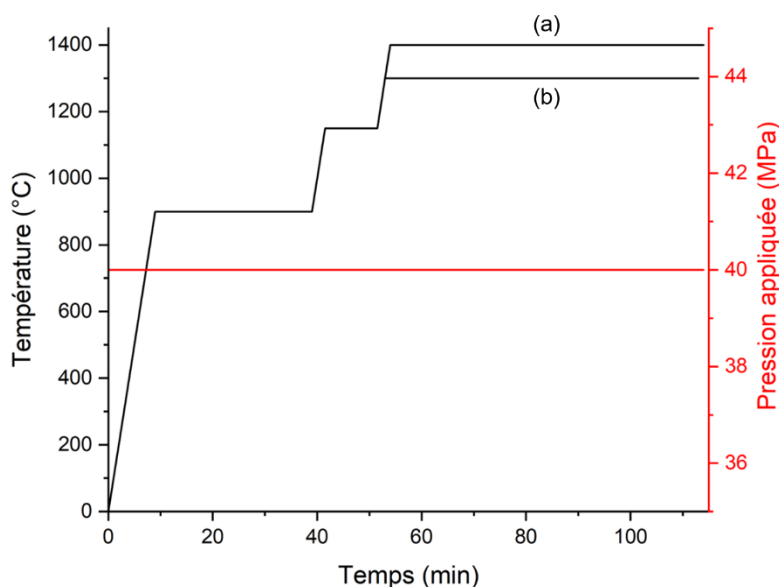
Une possibilité pour remédier à cela est l'application d'une pression sur l'échantillon au cours du traitement thermique de frittage (SPS ou HP). Ceci permettrait également de faire pénétrer la matrice dans les interstices des tissus de fibres.

A ce stade de l'étude, il est donc intéressant d'envisager l'utilisation d'un procédé de frittage avec pression appliquée. Les résultats antérieurs (chapitre III) ont montré qu'il était possible de produire une grande quantité de BAS hexagonal par frittage réactif à des températures inférieures à 1600 °C (90 % de BAS à 1400 °C pendant 1h). De plus, la pression minimale appliquée en SPS est inférieure à celle du HP (40 MPa contre 70 MPa pour le HP). Le frittage SPS a donc été choisi pour ces essais.

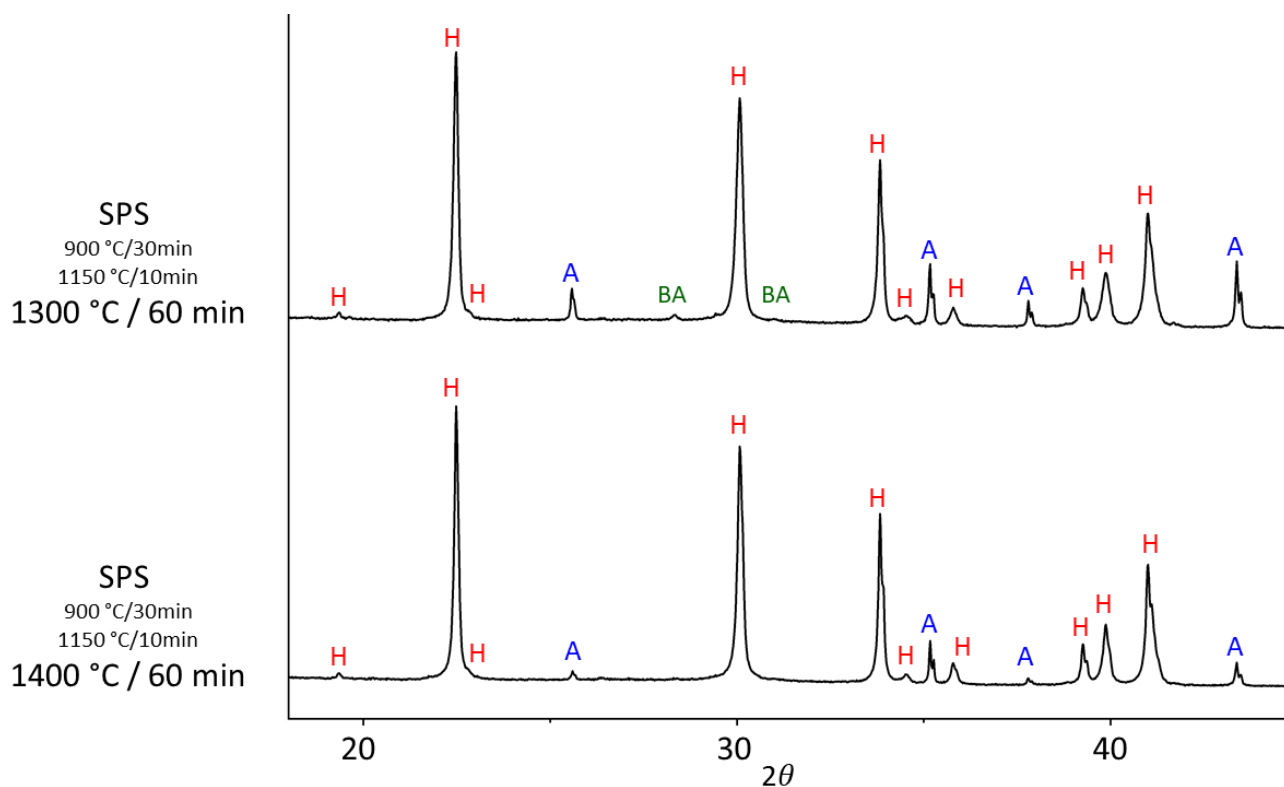
### III.2.2. Frittage réactif par SPS du composite

Deux essais de frittage réactif sont réalisés par SPS à 1400 °C et 1300 °C pendant 1 heure avec le cycle thermique optimisé au chapitre précédent (**figure IV.28**). La pression appliquée est fixée à 40 MPa.

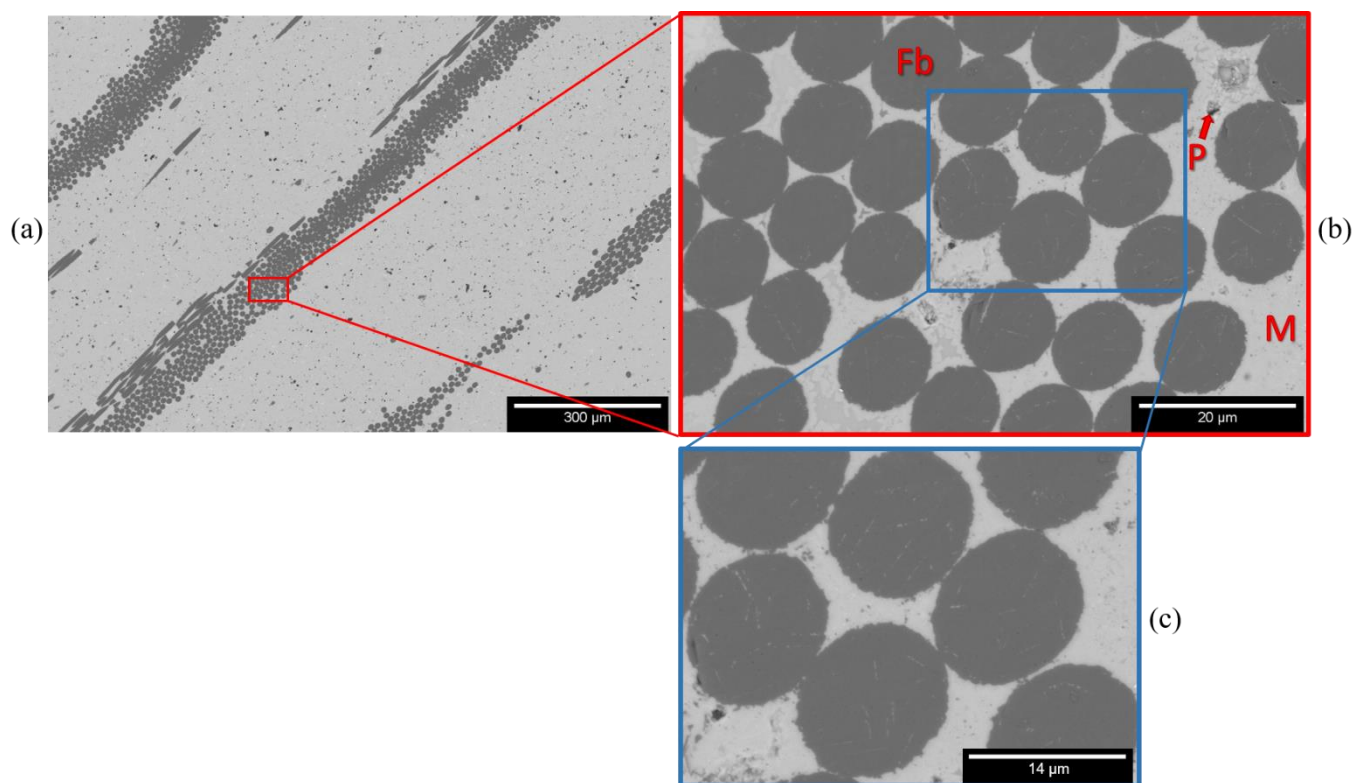
Après frittage, les échantillons se présentent sous forme de pastilles 10 mm de diamètre. Ils sont caractérisés par pesée hydrostatique et DRX puis coupés en deux et observés au MEB (**figures IV.29, IV.30 et IV.31**).



**Figure IV.28** : Cycles thermiques de frittage réactif par SPS des composites à 1400 °C (a) et 1300 °C (b)

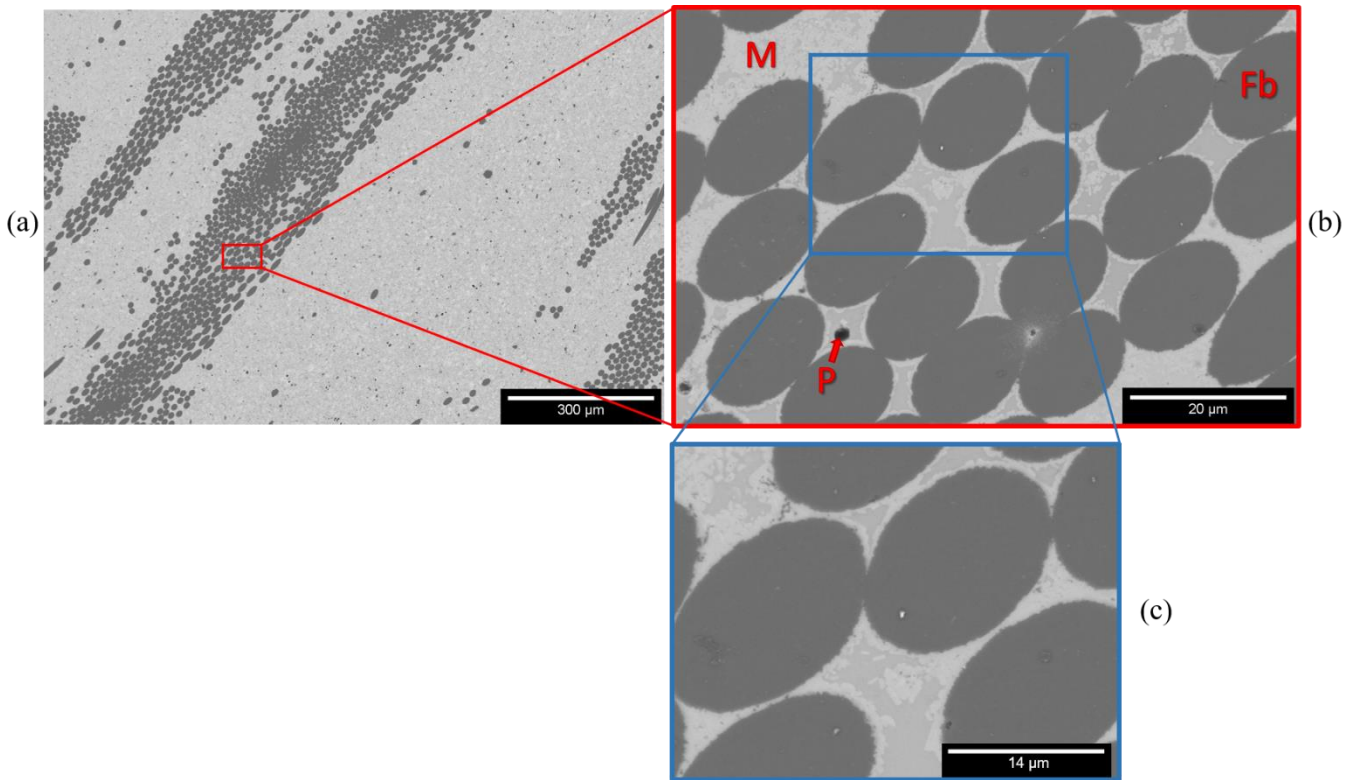


**Figure IV.29 :** Diffractogrammes des RX des composites élaborés par frittage réactif au SPS à 1300 °C et 1400 °C pendant 1h (H = hexacelsian, A = alumine et BA = BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)



**Figure IV.30 :** Micrographies MEB d'un composite élaboré par frittage réactif en SPS à 1400 °C/1h (M = matrice, Fb = fibre, et P = porosité) (x100 (a), x1600 (b) et x 2200 (c))





**Figure IV.31** : Micrographies MEB d'un composite élaboré par frittage réactif en SPS à 1300 °C/1h ( $M =$  matrice,  $Fb =$  fibre, et  $P =$  porosité) ( $\times 100$  (a),  $\times 1600$  (b) et  $\times 2200$  (c))

Les composites obtenus sont denses. En effet, ils présentent une porosité ouverte proche de  $1 \pm 1 \%$ .

Les diffractogrammes montrent principalement du BAS hexagonal pour les deux échantillons (**figure IV.29**). Pour le frittage à 1400 °C, seuls du BAS hexagonal et de l'alumine sont détectés. L'alumine provient principalement des fibres mais peut également provenir en partie d'une phase résiduelle de la matrice comme observé lors de l'optimisation du cycle thermique au SPS au chapitre précédent. Aucune autre phase résiduelle n'est détectée à l'aide de cette analyse par DRX. Pour l'échantillon fritté à 1300 °C, le taux d'alumine présent est plus important. Ceci pourrait venir d'une phase d'alumine résiduelle plus importante après un frittage à 1300 °C qu'à 1400 °C. Une autre phase est également présente : l'aluminate de baryum BA. La matrice semble donc être hétérogène.

Contrairement au frittage en four conventionnel, les micrographies MEB montrent que la matrice est bien frittée (**figures IV.30** et **IV.31**). Aucune fissure n'est visible. Les matériaux produits sont denses. Seules quelques porosités fermées sont présentes en faible quantité. De plus, la matrice a bien imprégné les tissus de fibres. Aucune zone vide n'est observée dans les tissus. Chacun des interstices est comblé par de la matrice. La pression appliquée au cours du frittage permet donc de bien fritter la matrice et semble aider l'imprégnation des tissus par rapport au frittage en four conventionnel. De plus, aucune déformation des fibres n'est observée. Ceci est

certainement lié à la bonne imprégnation des tissus. Ce qui n'était pas le cas pour les frittages classiques sous charge.

Cependant, pour le frittage à 1400 °C, la croissance granulaire au sein des fibres est visible (**figure IV.30 (c)**). Cette température de frittage est donc toujours trop haute pour le frittage réactif du composite. Pour le frittage à 1300 °C, cette croissance granulaire n'est pas observée. Toutefois, la matrice produite par ce traitement thermique est hétérogène. En effet, une quantité non négligeable de résidus d'alumine et d'une phase riche en Si et Ba est observable. Quelques traces d'aluminate de baryum et de silice ont également été identifiées par EDS.

### III.3. Conclusions et perspectives sur les frittages par voie réactive

Il a été présenté dans cette partie, l'étude du frittage réactif du BAS hexagonal sous forme monolithique et en tant que matrice dans un composite BAS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à partir d'un mélange de poudres précurseurs (BaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

L'élaboration par frittage réactif de grandes pièces de BAS hexagonal monolithique était recherchée. Ceci afin de faire une caractérisation exhaustive du BAS hexagonal.

Le frittage HP a été choisi à partir des conclusions réalisées au chapitre précédent. Après des essais « tests », de la fissuration a été observée. Celle-ci pouvant provenir potentiellement de contraintes thermiques ou de contraintes créées par une transition d'une partie de la phase BAS hexagonale en phase orthorhombique. Les contraintes thermiques seraient liées à une descente en température trop rapide induisant des gradients thermiques au sein de la pièce. Pour ce qui est de la transition de phase, les contraintes proviendraient directement de la variation volumique (théoriquement de 3 %) induite par cette transition vers 300 °C.

Afin de pallier ce problème, des optimisations de la quantité de mélange de précurseurs, des conditions de relâchement de la pression appliquée et de la descente en température ont été réalisées. Ceci a permis d'obtenir deux pastilles de diamètre 50 mm en BAS hexagonal non fissurées.

En parallèle, une étude portée sur l'élimination de la couche noire en surface des pastilles a été menée. Après de nombreux essais, l'idée de réaliser un retraitement thermique sur les pastilles après frittage a été écartée du fait de l'apparition de fissures dans le matériau. La rectification lors de l'usinage de cette couche noire a donc été choisie.

Lors du passage à la phase production des pastilles de diamètre 50 mm, la fissuration des pastilles a été observée de nouveau malgré l'optimisation du procédé. Ceci impliquant l'arrêt de la production dans le cadre de ces travaux de thèse.

Des hypothèses peuvent être émises pour expliquer ce phénomène. Une possibilité serait que la descente en température reste trop rapide. Dans ce cas-là, une nouvelle optimisation du cycle thermique est nécessaire. Une autre alternative pour limiter ce gradient thermique au sein de la pièce lors de la descente en température serait de réduire de nouveau la quantité de matière frittée. En effet, en réduisant l'épaisseur de la pastille, l'homogénéisation de la température au sein de la pièce au cours de la descente en température serait plus rapide et donc limiterait les contraintes associées.

Une autre éventualité est que le taux de BAS hexagonal se transformant en BAS orthorhombique soit différent d'un essai à l'autre et donc que pour certains essais, celui-ci soit suffisant pour engendrer des fissurations liées à la variation volumique. Pour pallier cela, une solution envisagée est de bloquer cette transition en stabilisant la phase hexagonale. Une méthode de stabilisation étudiée par Romain Billard au cours de sa thèse est la substitution d'un faible pourcentage de cations Ba<sup>2+</sup> par des cations de rubidium Rb<sup>+</sup> ayant un rayon ionique plus gros [44].

Enfin une autre alternative envisageable pour pallier ce phénomène de fissuration est l'ajout de fibres dans le matériau. En effet, celles-ci pourraient avoir un effet sur la répartition des contraintes dans le matériau et donc limiter la fissuration.

Pour ce qui est du composite, l'imprégnation des tissus de fibres par la matrice semble être améliorée avec la pression appliquée. De plus, elle apparaît bien meilleure que pour le frittage en voie classique. Cette différence pourrait être liée à la taille des poudres. En effet, l'alumine par exemple, possède un d<sub>50</sub> beaucoup plus faible que la poudre de BAS utilisée pour le frittage classique (200 nm contre 1 µm).

De plus, les fibres ne semblent pas réagir avec les poudres précurseurs alors que l'alumine (composant des fibres) en fait partie. Ceci est certainement dû au fait que la réactivité de l'alumine doit être suffisante pour réagir, ce qui est le cas avec cette poudre nanométrique.

Pour les frittages SPS (avec pression appliquée), aucune déformation des fibres n'est observée. Ceci est dû à la bonne imprégnation de la matrice dans les tissus de fibres.

Il vient alors que pour l'élaboration de composite BAS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par frittage réactif, un frittage sous charge est nécessaire mais pas une amélioration du procédé d'imprégnation.

Dans le cadre de cette étude, l'utilisation du SPS a permis de fritter à 1300 °C un composite BAS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec des fibres ne présentant pas de trace de croissance granulaire mais une matrice avec quelques hétérogénéités.

D'après les résultats obtenus, il semblerait que pour le frittage réactif du composite, un compromis en température entre endommagement des fibres et homogénéité de la matrice soit nécessaire.

Il serait intéressant de caractériser ce matériau composite fritté à 1300 °C en tant que matériau composite 2D de première génération (selon le protocole présenté en III.1.1.1 de ce chapitre).



## Conclusions générales et perspectives

Les CMC oxyde/oxyde sont très intéressants pour leur résistance à haute température sous atmosphère oxydante. Certaines céramiques oxydes telles que la silice présentent également des propriétés électromagnétiques très utiles pour des applications spécifiques. L'aluminosilicate de baryum (BAS) est un oxyde ternaire possédant des propriétés électromagnétiques proches de celles de la silice tout en étant légèrement plus réfractaire et possédant une meilleure tenue au fluage à haute température. Il est donc très attrayant pour des applications similaires à plus haute température. Pour cela, l'utilisation de sa forme stable à haute température (la forme hexagonale) ainsi que son renforcement par une structure fibreuse sont nécessaires.

Lors de travaux de thèse précédents, réalisés au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS) par Romain Billard, des échantillons de petites dimensions (10 mm de diamètre) composés de 80 %<sub>massique</sub> de BAS hexagonal avec des résidus d'alumine et d'aluminate de baryum ont été produits par frittage réactif au SPS. Des essais de frittage de plus grandes pièces telles que des barrettes de flexion (55 x 5 x 5 mm<sup>3</sup>) ou des disques de 60 mm de diamètre ont également été réalisés. Cependant, une fusion du matériau avait été observée au cours du frittage par SPS. Des barrettes de flexion composées de BAS hexagonal à 90 %<sub>massique</sub> ont néanmoins été produites avec succès un peu plus tard lors du stage de Clémence Besnard au LCTS par UFPS. Dans le cadre de la thèse de Romain Billard, des composites BAS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à fibres courtes ont également été réalisés.

Les objectifs de ces nouveaux travaux de thèse étaient de maîtriser l'élaboration de la matrice en BAS hexagonal pur et de trouver une voie d'élaboration adaptée pour le composite en BAS hexagonal renforcé par des tissus de fibres d'alumine (fibres longues).

Dans le cadre de la maîtrise de l'élaboration du BAS hexagonal, suite à la synthèse bibliographique présentée au chapitre I, il a été décidé d'étudier l'élaboration par réactions en voie solide à partir de trois poudres précurseurs (BaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>).

Dans un premier temps, la compréhension des chemins réactionnels empruntés par les différents composés au cours de la synthèse réactive du BAS était recherchée. En s'appuyant sur la bibliographie et des essais expérimentaux, une schématisation du cheminement réactionnel composé de deux voies : la voie « silicate » et la voie « aluminate » a pu être établie.

Dans un second temps, dans le but de tendre vers l'élaboration d'un matériau composé uniquement de BAS hexagonal, les expérimentations se sont focalisées sur l'étude des réactivités des précurseurs lors de la synthèse réactive du BAS à l'aide de quatre technologies de frittage : le SPS, l'UFPS, le four conventionnel et le HP. L'utilisation de ces quatre techniques permettait d'étudier l'influence sur les réactivités des précurseurs de la vitesse de montée en température,

de la présence ou non d'une pression appliquée au cours du cycle thermique et de la nature de l'atmosphère.

Lors de cette étude, la maîtrise des chemins réactionnels empruntés par le système a permis d'optimiser les cycles thermiques de chacun des procédés pour synthétiser le BAS. Finalement, les quatre techniques ont permis de produire du BAS hexagonal, sous forme de pastille de 10 mm de diamètre, à 95 %<sub>massique</sub> avec des traces d'alumine et d'une phase riche en silicium et baryum. De la poudre de même composition a également pu être synthétisée en four conventionnel.

Au niveau des paramètres de synthèse, la vitesse de rampe en température n'a pas eu d'influence sur l'état des matériaux produits. La pression appliquée quant à elle, a permis de réduire la porosité des pastilles. Cependant, la nécessité d'utiliser une enceinte carbone (matrice et pistons) et de se placer sous atmosphère réductrice pour les procédés sous charge a entraîné la présence d'une couche noire en surface des matériaux pouvant altérer leurs propriétés.

Lors de l'optimisation des cycles thermiques pour les procédés ultra-rapides (SPS et UFPS), une évaluation de la différence entre la température lue par le pyromètre et la température réelle de l'échantillon en SPS a pu être faite. A haute température (>1500 °C), cette différence semblait être d'environ 50 °C et non de 200 °C comme le pensait Romain Billard au cours de sa thèse. Une étude complémentaire au banc de mouillage a également permis de comprendre la fusion du matériau à plus basse température sous atmosphère réductrice.

Finalement, les résultats obtenus lors de cette première partie expérimentale ont permis de statuer sur l'efficacité des procédés pour la synthèse du BAS hexagonal en fonction du matériau recherché (poudre, monolithique de petite dimension, monolithique de grande dimension, composite).

Lors de la deuxième partie expérimentale, les frittages du BAS hexagonal monolithique et du composite BAS/alumine étaient visés. Pour cela, deux voies de frittages ont été empruntées : le frittage conventionnel à partir d'une poudre de BAS et le frittage réactif à partir des trois poudres précurseurs du BAS. Les quatre technologies de frittage (SPS, UFPS, four conventionnel et HP) ont été utilisées pour cette étude.

Pour le frittage en voie classique, une poudre de BAS hexagonal broyée ( $d_{50} = 1 \mu\text{m}$ ) produite au préalable est utilisée. Afin de limiter l'endommagement des fibres lors du frittage du composite, l'étude s'est limitée au frittage pendant 1 heure à 1200 °C. Les paramètres expérimentaux étaient les vitesses de rampes en température et la pression appliquée.

Aucune déstabilisation de la phase hexagonale n'a été observée. De plus, le frittage à 1200 °C a été impossible sans pression appliquée. Le taux de densification était d'autant plus important que la pression appliquée augmentait. Une descente en température trop rapide comme en SPS

semblait engendrer des contraintes dans le matériau provoquant sa fissuration. Pour éviter cela, une descente en température plus lente semble nécessaire.

Pour le composite, la pression appliquée semble aider l'imprégnation des tissus mais ceci reste insuffisant. Certains tissus n'étaient pas imprégnés et se déformaient sous l'effet de la pression lors du frittage. Une optimisation du procédé d'imprégnation à cru semble nécessaire. Pour cela, une diminution de la taille de la poudre, la réalisation d'imprégnations successives, une modification de la viscosité de la suspension ou encore un changement de procédé d'imprégnation sont envisageables.

Pour ce qui est de l'amélioration du frittage, il est possible de jouer sur le couple de traitement thermique, temps/température, pour pouvoir fritter le BAS monolithique. Cependant, dans le cadre du frittage du composite (limité en température par l'endommagement des fibres), d'autres solutions sont envisageables telles que : modifier les atmosphères de frittage ou utiliser des éléments dopants (comme le rubidium, la magnésie ou encore des silicates de baryum en faibles quantités par exemple).

Pour le frittage en voie réactive, les résultats du frittage du BAS monolithique sous forme de pastilles de petites dimensions (10 mm de diamètre) ont été obtenus dans la première partie expérimentale (chapitre III). Lors de cette deuxième partie expérimentale (chapitre IV), l'élaboration par frittage réactif de grandes pièces de BAS hexagonal monolithique était recherchée (disques de 50 mm de diamètre et 10 à 15 mm d'épais). Ceci, dans le cadre d'une caractérisation exhaustive du BAS en partenariat avec le CEA. Le procédé de frittage choisi était le HP.

Différents essais « tests » ont permis d'optimiser les conditions d'élaboration afin de produire deux disques de BAS hexagonal non fissurés. En parallèle, une étude sur l'élimination de la couche noire en surface des échantillons produits a été réalisée à partir de traitements thermiques. Cependant, suite aux difficultés rencontrées, il a été décidé de retirer cette couche noire par usinage afin d'éviter d'endommager le matériau.

Lors du passage à la production des six disques nécessaires à la caractérisation, des fissurations aléatoires ont été observées. Les alternatives envisagées pour éviter cette fissuration sont : réduire la vitesse de descente en température ou la quantité de matière (pour diminuer l'épaisseur de pastille visée) afin de limiter les contraintes thermiques ou encore, bloquer les potentielles contraintes volumiques liées à la transformation de la phase hexagonale en orthorhombique, en substituant une partie des cations de baryum par des cations de rubidium.

Pour le frittage réactif du composite, un compromis en température entre endommagement des fibres et homogénéité de la matrice semble nécessaire. Un composite fritté à 1300 °C par SPS apparaît intéressant à caractériser comme 1<sup>ère</sup> génération d'un composite BAS/alumine 2D.





---

## Références

- [1] A. Allemand, P. Belleville, Y. L. Petitcorps, R. Billard, et M. Dolle, « Procédé de préparation d'un matériau à base d'aluminosilicate, et procédé de préparation d'un matériau composite à matrice en aluminosilicate », EP3247689A1, 29 novembre 2017 Consulté le: 20 avril 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/EP3247689A1/fr>
- [2] K. A. Keller, G. Jefferson, et R. J. Kerans, « Oxide-oxide composites », in *Handbook of Ceramic Composites*, Edited by N. A. Bansal., 2005, p. 377-421.
- [3] M. Schmücker et P. Mechnich, « All-Oxide Ceramic Matrix Composites with Porous Matrices », in *Ceramic Matrix Composites*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, p. 205-229. doi: 10.1002/9783527622412.ch9.
- [4] F. W. Zok, « Developments in Oxide Fiber Composites », *J American Ceramic Society*, vol. 89, n° 11, p. 3309-3324, nov. 2006.
- [5] P. E. Cantonwine, « Strength of thermally exposed alumina fibers Part I Single filament behavior », *Journal of Materials Science*, vol. 38, n° 3, p. 461-470, févr. 2003.
- [6] L. Baggetto *et al.*, « A Process-Structure Investigation of Aluminum Oxide and Oxycarbide Thin Films prepared by Direct Liquid Injection CVD of Dimethylaluminum Isopropoxide (DMAI) », *Chemical Vapor Deposition*, vol. 21, n° 10-11-12, p. 343-351, 2015.
- [7] C. Pflitsch, A. Muhsin, U. Bergmann, et B. Atakan, « Growth of thin aluminium oxide films on stainless steel by MOCVD at ambient pressure and by using a hot-wall CVD-setup », *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, n° 1, p. 73-81, sept. 2006.
- [8] T. Kobayashi, M. Okamura, E. Yamaguchi, Y. Shinoda, et Y. Hirota, « Effect of pyrolytic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition temperature on inversion-mode InP metal-insulator-semiconductor field-effect transistor », *Journal of Applied Physics*, vol. 52, n° 10, p. 6434-6436, oct. 1981.
- [9] B. E. Yoldas, « Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surfaces », *Appl. Opt., AO*, vol. 19, n° 9, p. 1425-1429, mai 1980.
- [10] I. A. Aksay, D. M. Dabbs, et M. Sarikaya, « Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, n° 10, p. 2343-2358, 1991.
- [11] G. N. Shabanova, V. V. Taranenkova, A. N. Korogodskaya, et E. V. Khristich, « Structure of the BaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> System (A Review) », *ChemInform*, vol. 34, n° 47, nov. 2003.
- [12] C. J. Hwang et R. A. Newman, « Silicon nitride ceramics with celsian as an additive », *Journal of Materials Science*, vol. 31, n° 1, p. 150-156, janv. 1996, doi: 10.1007/BF00355139.
- [13] J. A. Zaykoski, I. G. Talmy, et A. Mansour, « Toughening of celsian ceramics for radomes, in: Proceedings of the 16th Conference on Metal Matrix, Carbon and Ceramic Matrix Composites », *NASA Conference Publication No. 3175*, n° Part. 1, p. 237-245, 1992.

- 
- [14] V. S. R. Murthy et M. H. Lewis, « Matrix crystallization and interface structure in SiC–celsian composites », *Br. Ceram. Trans. J.*, vol. 89, n° 5, p. 173-174, 1990.
- [15] J. M. Wright, J. F. Meyers, et E. E. Ritchie, « 16th Conference on Metal Matrix, Carbon, and Ceramic Matrix Composites, Part. 2 », *NASA Conference Publication N° 3175*, p. 845-854, 1992.
- [16] N. P. Bansal, « Strong and Tough Hi-Nicalon Fiber-Reinforced Celsian Matrix Composites », Consulté le: 25 août 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://core.ac.uk/reader/42774770>
- [17] K. N. Lee *et al.*, « Upper Temperature Limit of Environmental Barrier Coatings Based on Mullite and BSAS », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, n° 8, p. 1299-1306, 2003, doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03466.x.
- [18] F. W. Zok et C. G. Levi, « Mechanical Properties of Porous-Matrix Ceramic Composites », *Advanced Engineering Materials*, vol. 3, n° 1-2, p. 15-23, 2001.
- [19] « 3M Company », 2020. <https://www.3m.com/> (consulté le 1 mai 2020).
- [20] D. M. Wilson et L. R. Visser, « High performance oxide fibers for metal and ceramic composites », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. A32, p. 1143-1153, 2001.
- [21] D. M. Wilson, « Statistical tensile strength of Nextel™ 610 and Nextel™ 720 fibres », *Journal of Materials Science*, n° 32, p. 2535-2542, 1997.
- [22] D. D. Johnson, « Nextel 312 Ceramic Fiber From 3M », *Journal of Coated Fabrics*, vol. 11, n° 4, p. 282-296, avr. 1982.
- [23] D. D. Johnson, A. R. Holtz, et M. F. Grether, « Properties of Nextel 480 ceramic fibers », *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, vol. 8, n° 7-8, p. 744-754, 1987, doi: 10.1002/9780470320402.
- [24] A. R. Bunsell et M.-H. Berger, « Fine diameter ceramic fibres », *Journal of the European Ceramic Society*, n° 20, p. 2249-2260, 2000.
- [25] E. Volkmann, K. Tushtev, D. Koch, C. Wilhelmi, J. Göring, et K. Rezwani, « Assessment of three oxide/oxide ceramic matrix composites: Mechanical performance and effects of heat treatments », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 68, p. 19-28, janv. 2015.
- [26] M. Tariq, F. Hanif, et A. Ashraf, « Overview of Nextel™ based structures for Space applications », *Journal of Space Technology*, vol. 1, n° 1, p. 88-94, 2011.
- [27] K. A. Keller, G. Jefferson, et R. J. Kerans, « Oxide-Oxide Composites », in *Ceramic Matrix Composites*, N. P. Bansal et J. Lamon, Éd. 2014, p. 236-272. doi: 10.1002/9781118832998.ch8.
- [28] C. J. Armani, M. B. Ruggles-Wrenn, G. E. Fair, et R. S. Hay, « Creep of Nextel™ 610 Fiber at 1100°C in Air and in Steam », *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 10, n° 2, p. 276-284, mars 2013.
- [29] P. E. Cantonwine, « Strength of thermally exposed alumina fibers Part II bundle behavior », *Journal of Materials Science*, vol. 38, n° 3, p. 471-480, févr. 2003.

- 
- [30] M. Schmücker, F. Flucht, et H. Schneider, « Temperature Stability of 3M Nextel™ 610, 650, and 720 Fibers - A Microstructural Study », in *High Temperature Ceramic Matrix Composites*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006, p. 73-78. doi: 10.1002/3527605622.ch13.
- [31] M. Schmücker, F. Flucht, et P. Mechnich, « Degradation of oxide fibers by thermal overload and environmental effects », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 557, p. 10-16, nov. 2012.
- [32] S. T. Gonczy et J. G. Sikonia, « Nextel™ 312/Silicon Oxycarbide Ceramic Composites », in *Handbook of Ceramic Composites*, N. P. Bansal, Éd. Boston, MA: Springer US, 2005, p. 349-350. doi: 10.1007/0-387-23986-3\_15.
- [33] L. R. Hwang, J. W. Fergus, H. P. Chen, et B. Z. Jang, « Interface compatibility in ceramic-matrix composites », *Composites Science and Technology*, vol. 56, n° 12, p. 1341-1348, janv. 1996.
- [34] A. Yousefpour et M. N. Ghasemi Nejhadi, « Processing and performance of Nicalon/Blackglas and Nextel/Blackglas using cure-on-the-fly filament winding and preceramic polymer pyrolysis with inactive fillers », *Composites Science and Technology*, vol. 61, n° 13, p. 1813-1820, oct. 2001.
- [35] J. B. Davis, D. B. Marshall, K. S. Oka, R. M. Housley, et P. E. D. Morgan, « Ceramic composites for thermal protection systems », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, n° 4, p. 483-488, avr. 1999.
- [36] E. Mouchon et Ph. Colomban, « Oxide ceramic matrix/oxide fibre woven fabric composites exhibiting dissipative fracture behaviour », *Composites*, vol. 26, n° 3, p. 175-182, mars 1995.
- [37] A. Twitty, R. S. Russell-Floyd, R. G. Cooke, et B. Harris, « Thermal shock resistance of nextel/silica—zirconia ceramic-matrix composites manufactured by freeze-gelation », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 15, n° 5, p. 455-461, janv. 1995.
- [38] M. Parlier et M. H. Ritti, « State of the art and perspectives for oxide/oxide composites », *Aerospace Science and Technology*, vol. 7, n° 3, p. 211-221, avr. 2003.
- [39] S. W. Quander, A. Bandyopadhyay, et P. B. Aswath, « Synthesis and properties of in situ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- reinforced BaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> ceramic matrix composites », *handbook*, n° 32, p. 2021-2029, 1997.
- [40] H. Ohnabe, S. Masaki, M. Onozuka, K. Miyahara, et T. Sasa, « Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, n° 4, p. 489-496, avr. 1999.
- [41] O. Sudre, A. G. Razzell, L. Molliex, et M. Holmquist, « Alumina Single-Crystal Fibre Reinforced Alumina Matrix for Combustor Tiles », in *22nd Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, John Wiley & Sons, Ltd, 2010, p. 273-280. doi: 10.1002/9780470294499.ch31.

- 
- [42] H. Schneider, J. Schreuer, et B. Hildmann, « Structure and properties of mullite—A review », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, n° 2, p. 329-344, janv. 2008.
- [43] M. A. Mattoni, J. Y. Yang, C. G. Levi, et F. W. Zok, « Effects of Matrix Porosity on the Mechanical Properties of a Porous-Matrix, All-Oxide Ceramic Composite », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, n° 11, p. 2594-2602, 2001.
- [44] R. Billard, « Mise au point d'un composite à fibre oxyde et matrice d'aluminosilicate de baryum modifiée », Université de Bordeaux, 2015.
- [45] P. E. D. Morgan, D. B. Marshall, et R. M. Housley, « High-temperature stability of monazite-alumina composites », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 195, p. 215-222, juin 1995.
- [46] K. A. Keller, T.-I. Mah, T. A. Parthasarathy, E. E. Boakye, P. Mogilevsky, et M. K. Cinibulk, « Effectiveness of Monazite Coatings in Oxide/Oxide Composites after Long-Term Exposure at High Temperature », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, n° 2, p. 325-332, 2003.
- [47] F. D. Raether, « Ceramic Matrix Composites - an Alternative for Challenging Construction Tasks », 2013.
- [48] M. Parlier, M. H. Ritti, et A. Jankowiak, « Potential and Perspectives for Oxide/Oxide Composites. », *AerospaceLab*, n° 3, p. 1-12, nov. 2011.
- [49] J. J. Haslam, K. E. Berroth, et F. F. Lange, « Processing and properties of an all-oxide composite with a porous matrix », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, n° 5, p. 607-618, mai 2000.
- [50] M. B. Ruggles-Wrenn, S. S. Musil, S. Mall, et K. A. Keller, « Creep behavior of Nextel<sup>TM</sup>610/Monazite/Alumina composite at elevated temperatures », *Composites Science and Technology*, vol. 66, n° 13, p. 2089-2099, oct. 2006.
- [51] D. C. C. Lam et F. F. Lange, « Microstructural Observations on Constrained Densification of Alumina Powder Containing a Periodic Array of Sapphire Fibers », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, n° 7, p. 1976-1978, 1994.
- [52] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*. CRC Press, 2003.
- [53] D. B. Gundel, P. J. Taylor, et F. E. Wawner, « Fabrication of thin oxide coatings on ceramic fibres by a sol-gel technique », *Journal of Materials Science*, vol. 29, n° 7, p. 1795-1800, avr. 1994.
- [54] R. S. Hay et E. E. Hermes, « Sol-Gel Coatings on Continuous Ceramic Fibers », in *14th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, p. 1526-1532. doi: 10.1002/9780470313053.ch29.
- [55] H. Dislich et E. Hussmann, « Amorphous and crystalline dip coatings obtained from organometallic solutions: Procedures, chemical processes and products », *Thin Solid Films*, vol. 77, n° 1, p. 129-140, mars 1981.

- [56] P. D. Jero, F. Rebillat, D. J. Kent, et J. G. Jones, « Crystallization of Lanthanum Hexaluminate from MOCVD Precursors », in *22nd Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, p. 359-360. doi: 10.1002/9780470294482.ch39.
- [57] J. A. Haynes, K. M. Cooley, D. P. Stinton, R. A. Lowden, et W. Y. Lee, « Corrosion-Resistant CVD Mullite Coatings for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> », in *23rd Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, p. 355-362. doi: 10.1002/9780470294574.ch41.
- [58] P. V. Chayka, « Liquid MOCVD Precursors and Their Application to Fiber Interface Coatings », in *Proceedings of the 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures—A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, p. 287-294. doi: 10.1002/9780470294437.ch32.
- [59] K. Nubian, B. Saruhan, B. Kanka, M. Schmücker, H. Schneider, et G. Wahl, « Chemical vapor deposition of ZrO<sub>2</sub> and C/ZrO<sub>2</sub> on mullite fibers for interfaces in mullite/aluminosilicate fiber-reinforced composites », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, n° 5, p. 537-544, mai 2000.
- [60] P. W. Brown, « Electrophoretic deposition of mullite in a continuous fashion utilizing non-aqueous polymeric sols », *Ceramic Transactions*, vol. 56, Art. n° CONF-9501103-, déc. 1995.
- [61] T. J. Illston, C. B. Ponton, P. M. Marquis, et E. G. Butler, « Electrophoretic Deposition of Silica/Alumina Colloids for the Manufacture of CMC's », in *Proceedings of the 18th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials—B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, p. 1052-1059. doi: 10.1002/9780470314555.ch53.
- [62] R. W. Rice, « BN coating of ceramic fibers for ceramic fiber composites », US4642271A, 10 février 1987 Consulté le: 13 mai 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US4642271A/en>
- [63] R. Naslain *et al.*, « Boron Nitride Interphase in Ceramic-Matrix Composites », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, n° 10, p. 2482-2488, 1991.
- [64] C. J. Griffin et R. R. Kieschke, « CVD Processing of Fiber Coatings for CMCs », in *Proceedings of the 19th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures—A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, p. 425-432. doi: 10.1002/9780470314715.ch47.
- [65] T. J. Hwang, M. R. Hendrick, H. Shao, H. G. Hornis, et A. T. Hunt, « Combustion chemical vapor deposition (CCVD) of LaPO<sub>4</sub> monazite and beta-alumina on alumina fibers for ceramic matrix composites », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 244, n° 1, p. 91-96, mars 1998.

- 
- [66] R. J. Kerans, R. S. Hay, T. A. Parthasarathy, et M. K. Cinibulk, « Interface Design for Oxidation-Resistant Ceramic Composites », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, n° 11, p. 2599-2632, déc. 2004.
- [67] E. Boakye, R. S. Hay, et M. D. Petry, « Continuous Coating of Oxide Fiber Tows Using Liquid Precursors: Monazite Coatings on Nextel 720<sup>TM</sup> », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, n° 9, p. 2321-2331, 1999.
- [68] R. S. Hay, « Sol-Gel Coating of Fiber Tows », in *Proceedings of the 15th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, p. 1064-1074. doi: 10.1002/9780470313831.ch12.
- [69] S. G. Malghan, D. B. Minor, P. S. Wang, et C. P. Ostertag, « Coating of Fibers by Colloidal Techniques in Ceramic Composites », in *14th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, p. 1674-1684. doi: 10.1002/9780470313053.ch41.
- [70] T. Garino, « Heterocoagulation as an Inclusion Coating Technique for Ceramic Composite Processing », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, n° 3, p. 514-518, 1992.
- [71] M. K. Cinibulk, « Deposition of Oxide Coatings on Fiber Cloths by Electrostatic Attraction », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, n° 2, p. 453-460, 1997.
- [72] R. A. Jurf et S. C. Butner, « Advances in Oxide-Oxide CMC », *J. Eng. Gas Turbines Power*, vol. 122, n° 2, p. 202-205, avr. 2000.
- [73] C. G. Levi, J. Y. Yang, B. J. Dalgleish, F. W. Zok, et A. G. Evans, « Processing and Performance of an All-Oxide Ceramic Composite », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, n° 8, p. 2077-2086, janv. 2005.
- [74] J. Y. Yang, J. H. Weaver, F. W. Zok, et J. J. Mack, « Processing of Oxide Composites with Three-Dimensional Fiber Architectures », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, n° 5, p. 1087-1092, 2009.
- [75] P.-Y. Lee, M. Imai, et T. Yano, « Effects of Sintering Condition on Mechanical Properties of Monazite-Coated Alumina-Fiber/Alumina-Matrix Composites Fabricated by Hot-Pressing », *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 112, n° 1301, p. 29-34, 2004.
- [76] H. T. Larker et R. Lundberg, « Near net shape production of monolithic and composite high temperature ceramics by hot isostatic pressing (HIP) », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, n° 13, p. 2367-2373, oct. 1999.
- [77] W. Pritzkow, A. Nöth, et A. Rüdinger, « Oxide ceramic matrix composites - manufacturing, machining, properties and industrial applications », *Ceramic Applications*, vol. 3, n° 2, p. 48-54, 2015.
- [78] J. A. DiCarlo et M. van Roode, « Ceramic Composite Development for Gas Turbine Engine Hot Section Components », sept. 2008, p. 221-231.
- [79] A. Szweda *et al.*, « Development and Evaluation of Hybrid Oxide/Oxide Ceramic Matrix Composite Combustor Liners », nov. 2008, p. 315-321.

- [80] M. Gerendás *et al.*, « Improvement of Oxide/Oxide CMC and Development of Combustor and Turbine Components in the HiPOC Program », 2011.
- [81] R. John, L. P. Zawada, et J. L. Kroupa, « Stresses Due to Temperature Gradients in Ceramic-Matrix-Composite Aerospace Components », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, n° 1, p. 161-168, 1999.
- [82] M. L. Hand, B. Chakrabarti, L. L. Lehman, et G. P. Mathur, « Exhaust Washed Structure And Associated Composite Structure And Method Of Fabrication », US20090263627A1, 22 octobre 2009 Consulté le: 26 mai 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US20090263627/en>
- [83] J.-K. Kim, « Handbook of composite reinforcements », *Advanced Materials*, vol. 5, n° 10, p. 776-777, 1993.
- [84] D. J. Kozakoff, *Analysis of radome-enclosed antennas*, 2nd ed. Boston: Artech House, 2010.
- [85] N. A. Toropov, F. Ya. Galakhov, et I. A. Bondar, « The diagram of state of the ternary system BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> », *Russ Chem Bull*, vol. 3, n° 5, p. 647-655, sept. 1954, doi: 10.1007/BF01170102.
- [86] C. E. Semler et W. R. Foster, « Studies in the System BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>: VI, The System Celsian-Silica-Alumina », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 53, n° 11, p. 4, 1970.
- [87] H. C. Lin et W. R. Foster, « Studies in the system BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> I. The polymorphism of celsian », *American Mineralogist*, vol. 53, n° 1-2, p. 134-144, févr. 1968.
- [88] C. E. Semler et W. R. Foster, « Studies in the System BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: IV, The System Celsian-Alumina and the Join Celsian-Mullite », *J American Ceramic Society*, vol. 52, n° 12, p. 679-680, déc. 1969.
- [89] Z. Xu, J. L. Shull, et W. M. Kriven, « Hot-stage Transmission Electron Microscopy Study of Phase Transformations in Hexacelsian (BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) », *J. Mater. Res.*, vol. 17, n° 6, p. 1287-1297, juin 2002.
- [90] A. Allemand, C. Guerin, C. Besnard, R. Billard, et Y. Le Petitcorps, « A comparison between a new Ultra Fast Pressureless Sintering (UFPS) technology and Spark Plasma Sintering (SPS) for Barium AluminoSilicate metastable phase », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, n° 2, p. 1524-1529, févr. 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.054.
- [91] W. E. Lee, M. Chen, et P. F. James, « Crystallization of Celsian (BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) Glass », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, n° 8, p. 2180-2186, 1995.
- [92] H. Drummond, « Crystallization Behavior and Properties of BaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2SiO<sub>2</sub> Glass Matrices », *NASA Contractor Report*, n° 185209, p. 24, 1990.
- [93] N. P. Bansal et M. J. Hyatt, « Crystallization kinetics of BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses », *J. Mater. Res.*, vol. 4, n° 5, p. 1257-1265, oct. 1989.



- [94] M. M. Krzmann, M. Valant, et D. Suvorov, « The synthesis and microwave dielectric properties of  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  and  $\text{Ca}_y\text{Ba}_{1-y}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ceramics », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, n° 2-3, p. 1181-1185, janv. 2007.
- [95] S. M. Allameh et K. H. Sandhage, « Synthesis of Celsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) from Solid Ba-Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  Precursors: I, XRD and SEM/EDX Analyses of Phase Evolution », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, n° 12, p. 3109-3126, janv. 2005.
- [96] B. Hoghooghi, J. McKittrick, E. Helsel, et O. A. Lopez, « Microstructural Development, Densification, and Hot Pressing of Celsian Ceramics from Ion-Exchanged Zeolite Precursors », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, n° 4, p. 845-852, 1998.
- [97] R. A. Mccauley, « Polymorphism and dielectric electric properties of Ba- and Sr-containing feldspars », *Journal of Materials Science*, vol. 35, n° 15, p. 3939-3942, août 2000.
- [98] R. E. Newnham et H. D. Megaw, « The crystal structure of celsian (barium feldspar) », *Acta Cryst*, vol. 13, n° 4, p. 303-312, avr. 1960.
- [99] W. F. Müller, « Phase transitions and associated domains in hexacelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) », *Phys Chem Minerals*, vol. 1, n° 1, p. 71-82, mars 1977.
- [100] D. S. Fox, E. J. Opila, Q. N. Nguyen, D. L. Humphrey, et S. M. Lewton, « Paralineer Oxidation of Silicon Nitride in a Water-Vapor/Oxygen Environment », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, n° 8, p. 1256-1261, août 2003.
- [101] F. Ye, J. C. Gu, Y. Zhou, et M. Iwasa, « Synthesis of  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  glass-ceramic by a sol-gel method and the fabrication of  $\text{SiCp}/\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  composites », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, n° 13, p. 2203-2209, déc. 2003.
- [102] K.-T. Lee, « Studies of hexacelsian and celsian barium aluminosilicates », 1998. Consulté le: 16 juin 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://adsabs.harvard.edu/abs/1998PhDT.....265L>
- [103] H. J. Schmutzler et K. H. Sandhage, « Transformation of Ba-Al-Si precursors to celsian by high-temperature oxidation and annealing », *MMTB*, vol. 26, n° 1, p. 135-148, févr. 1995.
- [104] M. A. Subramanian, D. R. Corbin, et U. Chowdhry, « Better ceramic substrates through zeolites », *Bull. Mater. Sci.*, vol. 16, n° 6, p. 665-678, déc. 1993.
- [105] W. Ostwald, « Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper: 1. Abhandlung: Übersättigung und Überkaltung », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 22U, n° 1, p. 289-330, févr. 1897.
- [106] A. Bandyopadhyay, P. B. Aswath, W. D. Porter, et O. B. Cavin, « The low temperature hexagonal to orthorhombic transformation in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  reinforced BAS matrix composites », *Journal of Materials Research*, vol. 10, n° 5, p. 1256-1263, mai 1995.
- [107] N. P. Bansal, Éd., *Handbook of Ceramic Composites*. Springer US, 2005. doi: 10.1007/b104068.
- [108] B. Yoshiki et K. Matsumoto, « High-Temperature Modification of Barium Feldspar », *J American Ceramic Society*, vol. 34, n° 9, p. 283-286, sept. 1951.

- 
- [109] Y. Takéuchi, « a Detailed Investigation of the Structure of Hexagonal BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> with Reference to its alpha - beta Inversion », *Mineralogical Journal*, vol. 2, p. 311-332, 1958.
- [110] D. Bahat, « Kinetic study on the hexacelsian-celsian phase transformation », *J Mater Sci*, vol. 5, n° 9, p. 805-810, sept. 1970.
- [111] P. Colomban, H. Courret, F. Romain, G. Gouadec, et D. Michel, « Sol-Gel-Prepared Pure and Lithium-Doped Hexacelsian Polymorphs: An Infrared, Raman, and Thermal Expansion Study of the  $\beta$ -Phase Stabilization by Frozen Short-Range Disorder », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, n° 12, p. 2974-2982, 2000.
- [112] I. G. Talmy et D. A. Haught, « Celsian-based (BaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>) ceramics as candidates for radomes », 1990, vol. 3097, p. 239-250.
- [113] K. C. Misra, *Introduction to Geochemistry: Principles and Applications*. Chichester, West Sussex ; Hoboken, NJ: Wiley-Blackwell, 2012.
- [114] B. Hoghooghi, J. McKittrick, C. Butler, et P. Desch, « Synthesis of celsian ceramics from zeolite precursors », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 170, n° 3, p. 303-307, juill. 1994.
- [115] Y. Tabira, R. L. Withers, Y. Takéuchi, et F. Marumo, « Structured diffuse scattering, displacive  $\bar{\nu}$ exibility and polymorphism in Ba-hexacelsian », *Phys. chem. miner.*, vol. 27, n° 3, p. 194-202, 2000.
- [116] X.-D. Zhang, K. H. Sandhage, et H. L. Fraser, « Synthesis of BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> from Solid Ba-Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Precursors: II, TEM Analyses of Phase Evolution », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, n° 11, p. 2983-2997, janv. 2005, doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02724.x.
- [117] R. Bansal, « Solid State Synthesis and Properties of Monoclinic Celsian », *Journal of Materials Science*, vol. 33, p. 4711-4715, 1998.
- [118] I. Lee, S. Ranch, et J. Covino, « Synthesis of monoclinic celsian », vol. US Patent 6,039,929, 2000.
- [119] J. A. Griggs, K. J. Anusavice, et J. J. Mlecholsky Jr, « Devitrification and microstructural coarsening of a fluoride-containing barium aluminosilicate glass », *Journal of materials science*, vol. 37, n° 10, p. 2017-2022, mai 2002, doi: 10.1023/A:1015255300065.
- [120] S. S. Amritphale, A. Anshul, N. Chandra, et N. Ramakrishnan, « Development of celsian ceramics from fly ash useful for X-ray radiation-shielding application », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, n° 16, p. 4639-4647, janv. 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.034.
- [121] C. H. Drummond, « Glass formation and crystallization in high-temperature glass-ceramics and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 123, n° 1, p. 114-128, août 1990, doi: 10.1016/0022-3093(90)90778-K.
- [122] M. Li, X. Yin, L. Chen, M. Han, L. Cheng, et L. Zhang, « Dielectric and electromagnetic wave absorption properties of reduced graphene oxide/barium aluminosilicate glass-

- ceramic composites », *Ceramics International*, vol. 42, janv. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.01.098.
- [123] S. Chen, F. Ye, et Y. Zhou, « Low temperature hot-pressed BAS matrix composites reinforced with in situ grown Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whiskers », *Ceramics International*, vol. 28, n° 1, p. 51-58, janv. 2002, doi: 10.1016/S0272-8842(01)00057-8.
- [124] C. J. Brinker et G. W. Scherer, « Sol-Gel Science: The physics and chemistry of Sol-Gel processing », in *Sol-Gel Science*, C. J. Brinker et G. W. Scherer, Éd. San Diego: Academic Press, 1990, p. xvi-18. doi: 10.1016/B978-0-08-057103-4.50006-4.
- [125] M. Chen, W. E. Lee, et P. F. James, « Preparation and characterisation of alkoxide-derived celsian glass-ceramic », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 130, n° 3, p. 322-325, août 1991, doi: 10.1016/0022-3093(91)90370-L.
- [126] W. K. Tredway et S. H. Risbud, « Gel synthesis of the glass powders in the Ba-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, p. 278-283, 1998.
- [127] W. Winter et J. Phalippou, « Solubility of Ba-Acetate in Mixed Alcoholic Solutions and its Bearing on the Synthesis of Multi-Component Gels », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 9, n° 3, p. 265-272, 1997, doi: 10.1023/A:1018307327591.
- [128] N. Fréty, A. Taylor, et M. H. Lewis, « Microstructure and crystallisation behaviour of sol-gel derived 1/2SrO 1/2BaO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2SiO<sub>2</sub> glass-ceramic », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 195, n° 1, p. 28-37, févr. 1996, doi: 10.1016/0022-3093(95)00519-6.
- [129] I. Lee et J. Covino, « Sol-gel synthesis of monoclinic phase of barium aluminosilicate ceramics », *Materials Research Bulletin*, vol. 29, n° 1, p. 55-62, janv. 1994, doi: 10.1016/0025-5408(94)90105-8.
- [130] C. Liu, S. Komarneni, et R. Roy, « Crystallization and Seeding Effect in BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Gels », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, n° 9, p. 2521-2526, 1995, doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08694.x.
- [131] I. G. Talmy et D. A. Haught, « Method of Preparing Monoclinic BaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub> », Patent Office WASHINGTON DC, déc. 1997. Consulté le: 19 août 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADD018987>
- [132] J. C. Debsikdar, « Gel to glass conversion and crystallization of alkoxy-derived barium aluminosilicate gel », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 144, p. 269-276, janv. 1992, doi: 10.1016/S0022-3093(05)80410-7.
- [133] B. Zhang, L. Zhang, et W. Zhou, « Aqueous Sol-Gel Route to Barium Aluminosilicate Glass-Ceramics », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, n° 1, p. 253-256, 1999, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01756.x.
- [134] S. M. Allameh et K. H. Sandhage, « The oxidative transformation of solid, barium-metal-bearing precursors into monolithic celsian with a retention of shape, dimensions, and relative density », *J. Mater. Res.*, vol. 13, n° 5, p. 1271-1285, mai 1998, doi: 10.1557/JMR.1998.0182.

- [135] X.-D. Zhang, K. H. Sandhage, et H. L. Fraser, « Synthesis of BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> from solid Ba–Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> precursors: Part III. The structure of BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> formed by annealing at ≤650 °C and at 1650 °C », *Journal of Materials Research*, vol. 13, n° 11, p. 3122-3134, nov. 1998, doi: 10.1557/JMR.1998.0425.
- [136] C. Ferone, G. Dell’Agli, M. C. Mascolo, et M. Pansini, « New Insight into the Thermal Transformation of Barium-Exchanged Zeolite A to Celsian », *Chem. Mater.*, vol. 14, n° 2, p. 797-803, févr. 2002, doi: 10.1021/cm0111938.
- [137] G. Dell’Agli, C. Ferone, M. C. Mascolo, et M. Pansini, « Thermal transformation of Ba-exchanged A and X zeolites into monoclinic celsian », *Solid State Ionics*, vol. 127, n° 3, p. 309-317, janv. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(99)00298-2.
- [138] A. Marocco, B. Liguori, G. Dell’Agli, et M. Pansini, « Sintering behaviour of celsian based ceramics obtained from the thermal conversion of (Ba, Sr)-exchanged zeolite A », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 11, n° 31, p. 1965-1973, 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.028.
- [139] V. Dondur, R. Dimitrijević, A. Kremenović, Lj. Damjanović, N. Romčević, et S. Macura, « The lithium- and sodium-enhanced transformation of Ba-exchanged zeolite LTA into celsian phase », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, n° 11, p. 2827-2832, nov. 2008, doi: 10.1016/j.jpcs.2008.07.007.
- [140] A. Kremenovic, « Structural and spectroscopic characterization of the quenched hexacelsian », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, n° 11, p. 2253-2268, nov. 2003, doi: 10.1016/S0022-3697(03)00252-X.
- [141] J. McKittrick, B. Hoghooghi, et O. A. Lopez, « Vitriification and crystallization of barium aluminosilicate glass ceramics from zeolite precursors », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 197, n° 2-3, p. 170-178, 1996, doi: 10.1016/0022-3093(95)00543-9.
- [142] M. Houdayer, J. Spitz, et D. Tran Van, « Procédé de densification d’une structure poreuse », EP 0 081 409 A1, US4472454A, 1982 Consulté le: 24 août 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.mysciencework.com/patent/show/proce%CC%81de%CC%81-densification-dune-structure-poreuse-EP0081409B1>
- [143] C. Besnard, « Elaboration de composites céramiques oxyde/oxyde par caléfaction », phdthesis, Université de Bordeaux, 2019. Consulté le: 19 mai 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02351971>
- [144] A. Allemand, P. David, P. Broisson, C. Besnard, et L. Maille, « Process for the preparation of oxidized matrix materials with oxidized reinforcements by a calefaction process », FR3063078A1, 24 août 2018 Consulté le: 20 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/FR3063078A1/en>
- [145] C. Besnard, A. Allemand, P. David, et L. Maillé, « Synthesis of hexacelsian barium aluminosilicate by film boiling chemical vapour process », *Journal of the European*

- Ceramic Society*, vol. 40, n° 9, p. 3494-3497, août 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.02.021.
- [146] C. Besnard, A. Allemand, P. David, J. F. Léon, et L. Maillé, « An original concept for the synthesis of an oxide coating: The film boiling process », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, n° 5, p. 3013-3018, mai 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.069.
- [147] I. G. Talmy et J. A. Zaykoski, « Sintering aids for producing BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub> and SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub> ceramic materials », US 5 641 440, 1995 Consulté le: 25 août 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.osti.gov/biblio/492331-sintering-aids-producing-bao-al2o3-sro-al2o3-ceramic-materials>
- [148] D. Bahat, « Compositional study and properties characterisation of alkaline earth feldspar glasses and glass-ceramics », *J Mater Sci*, vol. 4, n° 10, p. 855-860, oct. 1969, doi: 10.1007/BF00549776.
- [149] J. Ma, F. Ye, et Z. Hua, « Microstructure and mechanical properties of BAS/SiC composites sintered by spark plasma sintering », *Materials Characterization*, vol. 84, p. 100-104, oct. 2013, doi: 10.1016/j.matchar.2013.06.014.
- [150] N. P. Bansal, « Celsian formation in fiber-reinforced barium aluminosilicate glass-ceramic matrix composites », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 342, n° 1, p. 23-27, févr. 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(02)00313-1.
- [151] M. Hyatt et N. Bansal, « Crystal growth kinetics in BaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2SiO<sub>2</sub> and SrOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2SiO<sub>2</sub> glasses », *Journal of Materials Science*, vol. 31, n° 1, p. 172-184, 1996, doi: 10.1007/BF00355142.
- [152] M. Hyatt et N. Bansal, « Crystallization Kinetics of Barium and Strontium Aluminosilicate Glasses of Feldspar Composition », *NASA Tech. Memo.*, vol. 106624, août 1994.
- [153] J. E. Planz et H. Müller-Hesse, « Solid-state reactions in the system BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. II. The formation of celsian by solid-state reactions », *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, vol. 40, n° 3, p. 191-200, 1963.
- [154] G. Savchuk, T. Petrochenko, et A. Klimza, « Preparation and Dielectric Properties of Celsian Ceramics Based on Hexagonal BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> », *Inorganic Materials*, vol. 49, n° 6, p. 632-637, juin 2013, doi: 10.1134/S0020168513060101.
- [155] D. Long-González, J. López-Cuevas, C. A. Gutiérrez-Chavarría, P. Pena, C. Baudin, et X. Turrillas, « Synthesis of monoclinic Celsian from Coal Fly Ash by using a one-step solid-state reaction process », *Ceramics International*, vol. 36, n° 2, p. 661-672, mars 2010, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.10.008.
- [156] K.-T. Lee et P. B. Aswath, « Kinetics of the hexacelsian to celsian transformation in barium aluminosilicates doped with CaO », *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 3, n° 7, p. 687-692, nov. 2001, doi: 10.1016/S1466-6049(01)00190-8.

- 
- [157] K.-T. Lee et P. B. Aswath, « Synthesis of Hexacelsian Barium Aluminosilicate by a Solid-State Process », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, n° 12, p. 2907-2912, déc. 2000, doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01659.x.
- [158] K.-T. Lee et P. B. Aswath, « Enhanced production of celsian barium aluminosilicates by a three-step firing technique », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 71, n° 1, p. 47-52, août 2001, doi: 10.1016/S0254-0584(00)00525-3.
- [159] I. Kiyoshi, « Spark discharge machining energy source », US3014155A, 19 décembre 1961 Consulté le: 22 avril 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US3014155A/en>
- [160] I. Kiyoshi, « Apparatus for electrically sintering discrete bodies », US3250892A, 10 mai 1966 Consulté le: 22 avril 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US3250892/en>
- [161] M. Suarez *et al.*, « Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials », in *Sintering Applications*, B. Ertug, Éd. InTech, 2013. doi: 10.5772/53706.
- [162] F. Ye, L. Liu, J. Zhang, et Q. Meng, « Synthesis of 30wt%BAS/Si3N4 composite by spark plasma sintering », *Composites Science and Technology*, vol. 68, n° 3-4, p. 1073-1079, mars 2008, doi: 10.1016/j.compscitech.2007.07.001.
- [163] F. Ye, L. Zhang, C. Liu, limeng Liu, et H. Zhang, « Thermal shock resistance of in situ toughened  $\alpha$ -SiAlONs with barium aluminosilicate as an additive sintered by SPS », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, n° 23, p. 6368-6371, sept. 2010, doi: 10.1016/j.msea.2010.06.074.
- [164] A. Allemand, P. Belleville, Y. L. Petitcorps, R. Billard, et M. Dolle, « Method for preparing a material made from aluminosilicate and method for preparing a composite material having an aluminosilicate matrix », US10717656B2, 21 juillet 2020 Consulté le: 1 septembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US10717656B2/en>
- [165] L. A. Stanciu, V. Y. Kodash, et J. R. Groza, « Effects of heating rate on densification and grain growth during field-assisted sintering of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MoSi<sub>2</sub> powders », *Metall and Mat Trans A*, vol. 32, n° 10, p. 2633-2638, oct. 2001, doi: 10.1007/s11661-001-0053-6.
- [166] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, et M. Ohyanagi, « The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method », *J Mater Sci*, vol. 41, n° 3, p. 763-777, févr. 2006, doi: 10.1007/s10853-006-6555-2.
- [167] T. Šalkus, I. Steins, M. Barre, A. Kežionis, et A. F. Orliukas, « Preparation of superionic ceramics by spark plasma method », *ms*, vol. 19, n° 3, p. 250-253, sept. 2013, doi: 10.5755/j01.ms.19.3.2403.

- [168] C. Besnard, « Frittage de composés ioniques et covalents à partir de deux procédés au chauffage ultra-rapide: Application à l'élaboration de matrice ou composites en silicate de baryum. », LCTS, Rapport de stage RR16-0025, 2016.
- [169] A. Allemand, « Céramiques et composites pour applications en conditions extrêmes dans le nucléaire et le spatial », These de doctorat, Bordeaux, 2017. Consulté le: 22 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2017BORD0967>
- [170] CTTC, « Les propriétés générales de l'alumine ». 2016.
- [171] L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof, F. D. Tichelaar, et E. J. Mittemeijer, « Structure and morphology of aluminium-oxide films formed by thermal oxidation of aluminium », *Thin Solid Films*, vol. 418, n° 2, p. 89-101, oct. 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(02)00787-3.
- [172] A. Boumaza *et al.*, « Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, n° 5, p. 1171-1176, mai 2009, doi: 10.1016/j.jssc.2009.02.006.
- [173] L. Favaro *et al.*, « Experimental and ab initio infrared study of  $\chi$ -,  $\kappa$ - and  $\alpha$ -aluminas formed from gibbsite », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, n° 4, p. 901-908, avr. 2010, doi: 10.1016/j.jssc.2010.02.010.
- [174] « Material property data ». <http://www.matweb.com/> (consulté le 7 septembre 2021).
- [175] K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S. H. Brongersma, et Z. S. Yanovitskaya, « Low dielectric constant materials for microelectronics », *Journal of Applied Physics*, vol. 93, n° 11, p. 8793-8841, juin 2003, doi: 10.1063/1.1567460.
- [176] S. K. Ray, C. K. Maiti, S. K. Lahiri, et N. B. Chakrabarti, « TEOS-based PECVD of silicon dioxide for VLSI applications », *Advanced Materials for Optics and Electronics*, vol. 6, n° 2, p. 73-82, 1996, doi: 10.1002/(SICI)1099-0712(199603)6:2<73::AID-AMO215>3.0.CO;2-R.
- [177] J. E. Crowell, L. L. Tedder, H.-C. Cho, F. M. Cascarano, et M. A. Logan, « The chemical vapor deposition of SiO<sub>2</sub> from teos », *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 54-55, p. 1097-1104, janv. 1990, doi: 10.1016/0368-2048(90)80299-P.
- [178] « Phase Diagram SiO<sub>2</sub> », *Scribd*. <https://www.scribd.com/document/242100214/Phase-Diagram-SiO2-docx> (consulté le 7 septembre 2021).
- [179] W. R. Foster et H. C. Lin, « Studies in the system BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> II. The binary system celsian - silica », *American Journal of Science*, vol. 267-A, p. 134-144, 1969.
- [180] I. Arvanitidis, Du. Siche, et S. Seetharaman, « A study of the thermal decomposition of BaCO<sub>3</sub> », *Metall and Materi Trans B*, vol. 27, n° 3, p. 409-416, juin 1996, doi: 10.1007/BF02914905.
- [181] G. Lambotte, « Approche thermodynamique de la corrosion des réfractaires aluminosiliceux par le bain cryolithique: modélisation thermodynamique du système quaternaire réciproque AlF<sub>3</sub>-NaF-SiF<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> », phd, École Polytechnique de Montréal, 2012. Consulté le: 8 septembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://publications.polymtl.ca/793/>

- [182] N. L. Bowen et J. W. Greig, « THE SYSTEM:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$  », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 7, n° 4, p. 238-254, 1924, doi: 10.1111/j.1151-2916.1924.tb18190.x.
- [183] S. Aramaki et R. Roy, « Revised Phase Diagram for the System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 45, n° 5, p. 229-242, 1962, doi: 10.1111/j.1151-2916.1962.tb11133.x.
- [184] J. O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. F. Shi, et B. Sundman, « Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science », *Calphad*, vol. 26, p. 273-312, 2002.
- [185] W. E. Cameron, « Mullite; a substituted alumina », *American Mineralogist*, vol. 62, n° 7-8, p. 747-755, août 1977.
- [186] H. Schneider, R. X. Fischer, et J. Schreuer, « Mullite: Crystal Structure and Related Properties », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, n° 10, p. 2948-2967, 2015, doi: 10.1111/jace.13817.
- [187] Y. Nakajima et P. H. Ribbe, « Twinning and superstructure of Al-rich mullite », *American Mineralogist*, vol. 66, n° 1-2, p. 142-147, févr. 1981.
- [188] M. Tokonami, Y. Nakajima, et N. Morimoto, « The diffraction aspect and a structural model of mullite,  $\text{Al}(\text{Al}_{1+2x}\text{Si}_{1-2x})\text{O}_{5-x}$  », *Acta Cryst A*, vol. 36, n° 2, Art. n° 2, mars 1980, doi: 10.1107/S0567739480000538.
- [189] L. Perier-Camby, A. M. Vernay, et G. P. Thomas, « Solid Way Synthesis of Barium Aluminate. High Temperature X-Rays Diffraction Study of Intermediary Compounds », *Materials Science Forum*, vol. 79-82, p. 671-678, 1991, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.79-82.671.
- [190] N. A. Toropov et F. Ya. Galakhov, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, vol. 82, n° 1, p. 70, 1952.
- [191] G. Purtschke, « Zum binären System  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  », *Radex Rundschau*, vol. 4, p. 198, 1960.
- [192] X. Ye, W. Zhuang, C. Deng, W. Yuan, et Z. Qiao, « Thermodynamic investigation on the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—BaO}$  binary system », *Calphad*, vol. 30, n° 3, p. 349-353, sept. 2006, doi: 10.1016/j.calphad.2005.12.004.
- [193] S. Kimura, E. Bannai, et I. Shindo, « Phase relations relevant to hexagonal barium aluminates », *Materials Research Bulletin*, vol. 17, n° 2, p. 209-215, févr. 1982, doi: 10.1016/0025-5408(82)90147-7.
- [194] L. M. Kovba, L. N. Lykova, V. Antipova, et Rozanova, « Double oxides of aluminium and barium », *Russian journal of Inorg. Chem.*, vol. 32, n° 2, 1987.
- [195] J. C. Debsikdar, « Synthesis and characterization of gel-derived barium hexa-aluminate », *J Mater Sci*, vol. 24, n° 10, p. 3565-3572, oct. 1989, doi: 10.1007/BF02385741.
- [196] M. Machida, K. Eguchi, et H. Arai, « Analytical Electron Microscope Analysis of the Formation of  $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 71, n° 12, p. 1142-1147, 1988, doi: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb05806.x.
- [197] D. Mateika et H. Laudan, « Czochralski growth of barium hexaaluminate single crystals », *Journal of Crystal Growth*, vol. 46, n° 1, p. 85-90, janv. 1979, doi: 10.1016/0022-0248(79)90113-1.



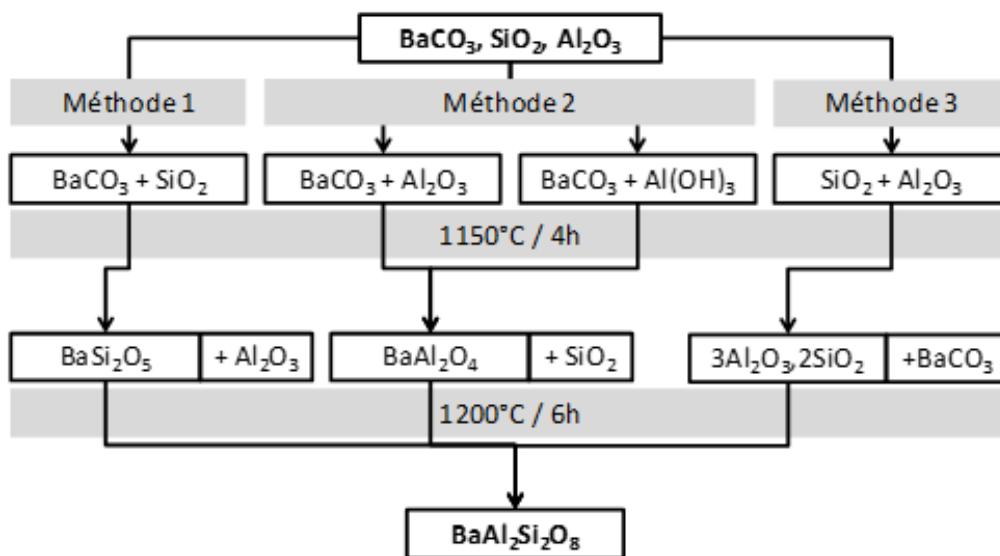
- [198] K. Personn, « Materials data on BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (SG : 182) by materials project », 2014.
- [199] M. Vrankić *et al.*, « Structural Behavior and Spin-State Features of BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Scaled through Tuned Co<sup>3+</sup> Doping », *Inorg. Chem.*, vol. 60, n° 12, p. 8475-8488, juin 2021, doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c03475.
- [200] J. Aguilar-Santillan, « Wetting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Molten Aluminum: The Influence of BaSO<sub>4</sub> Additions », *Journal of Nanomaterials*, vol. 2008, mai 2008, doi: 10.1155/2008/629185.
- [201] A. Romero-Serrano, A. Cruz-Ramirez, B. Zeifert, M. Hallen-Lopez, et A. Hernandez-Ramirez, « Thermodynamic modeling of the BaO-SiO<sub>2</sub> and SrO-SiO<sub>2</sub> binary melts », *Glass Phys Chem*, vol. 36, n° 2, p. 171-178, avr. 2010, doi: 10.1134/S1087659610020045.
- [202] C. Semler, « Studies in the ternary system barium oxide-corundum-silica: the system celsian-silica-corundum », 1968, Consulté le: 9 septembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.semanticscholar.org/paper/Studies-in-the-ternary-system-barium-%3A-the-system-%2F-Semler/55f95a65806050958286d5868570f926134eb5f9>
- [203] A. Kato et Y. Suyama, « Study of reaction of finely-divided silica with barium carbonate by TG and DTA », *Journal of Thermal Analysis*, vol. 7, n° 1, p. 149-158, févr. 1975, doi: 10.1007/BF01911634.
- [204] T. Yamaguchi, H. Fujii, et H. Kuno, « Kinetic studies of the solid state reaction involving intermediate phases System BaCO<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 34, n° 9, p. 2739-2745, sept. 1972, doi: 10.1016/0022-1902(72)80577-3.
- [205] C. W. Bale *et al.*, « Thermochemical Software and Databases - obtained from FTOD database », *Calphad*, vol. 54, p. 35-53, 2016.
- [206] I. Barin, F. Sauert, E. Schultze-Rhohof, et W. S. Sheng, *Thermochemical Data of Pure Substances*. VCH, 1993.
- [207] E. K. Keler et V. B. V. B. Glushkova, « The Condition of Formation of Barium Silicates », *J. Inorg. Chem. (USSR)*, vol. 1, p. 2283-2293, 1956.
- [208] S. B. Bošković, D. Kosanovic, D. Bahloul-Hourlier, P. Thomas, et S. J. Kiss, « Formation of celsian from mechanically activated BaCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mixtures », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 290, n° 1-2, p. 230-235, 1999, doi: 10.1016/S0925-8388(99)00091-2.
- [209] F. Ye, J. M. Yang, L. T. Zhang, W. C. Zhou, Y. Zhou, et T. C. Lei, « Fracture Behavior of SiC-Whisker-Reinforced Barium Aluminosilicate Glass-Ceramic Matrix Composites », *J American Ceramic Society*, vol. 84, n° 4, p. 881-883, avr. 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00759.x.
- [210] J. F. Shackelford et W. Alexander, « CRC Materials Science and Engineering Handbook ».
- [211] F. Ye, L. Liu, et L. Huang, « Fabrication and mechanical properties of carbon short fiber reinforced barium aluminosilicate glass-ceramic matrix composites », *Composites Science and Technology*, vol. 68, n° 7, p. 1710-1717, juin 2008, doi: 10.1016/j.compscitech.2008.02.004.

- [212] 叶枫 et 刘利盟, « Short carbon fiber reinforced composite BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> material and its prepn process », CN1931785A, 21 mars 2007 Consulté le: 9 septembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/CN1931785A/en>
- [213] 3M Company, « 3M Nextel Ceramic Fibers and Textiles: Technical Reference Guide », 2018.
- [214] « Micro-broyeur planétaire PULVERISETTE 7 premium line / Description ». <https://www.fritsch-france.fr/preparation-dechantillons/broyage/broyeurs-planetaires/details/produit/pulverisette-7-premium-line/> (consulté le 23 septembre 2021).
- [215] « Broyeur planétaire PULVERISETTE 5/2 classic line / Description ». <https://www.fritsch-france.fr/preparation-dechantillons/broyage/broyeurs-planetaires/details/produit/pulverisette-52-classic-line/> (consulté le 23 septembre 2021).
- [216] « LS100 LS100Ex | Gravograph ». <http://www.msnc.ru/selection-guide/size-of-parts-to-be-engraved/432-x-635-mm2/ls100-ls100ex> (consulté le 23 septembre 2021).
- [217] O. Guillon *et al.*, « Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments: FAST/SPS: Mechanisms, Materials, and Technology Developments », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, n° 7, p. 830-849, juill. 2014, doi: 10.1002/adem.201300409.
- [218] « Speciality Graphite Materials for Sintering », p. 6, 2020.
- [219] K.-S. Cho, S. Kim, S.-H. Beak, H.-J. Park, et J.-G. Lee, « The Effect of La-silicon Oxynitride on the Densification of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Ceramics by Spark Plasma Sintering », *Journal of the Korean Ceramic Society*, vol. 38, n° 8, p. 687-692, 2001.
- [220] A. Allemand, R. Billard, et Y. Le Petitcorps, « Composite Material Having an Aluminosilicate Matrix, in Particular Made from Barium Aluminosilicate (bas) Reinforced with Metal Oxide Reinforcements, and Method for Preparing Same », 30 mai 2014 Consulté le: 30 novembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2014079837>
- [221] X. Kuang, G. Carotenuto, et L. Nicolais, « A Review of Ceramic Sintering and Suggestions on Reducing Sintering Temperatures », 1997, doi: 10.1023/A:1008621020555.
- [222] M. Schmücker et P. Mechnich, « Improving the Microstructural Stability of Nextel<sup>TM</sup> 610 Alumina Fibers Embedded in a Porous Alumina Matrix », *Journal of the American Ceramic Society*, mars 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03658.x.
- [223] B. Hoghooghi, J. Mckittrick, E. Hesel, et O. Lopez, « Microstructural Development, Densification, and Hot Pressing of Celsian Ceramics from Ion-Exchanged Zeolite Precursors », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, p. 845-852, janv. 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.1998.tb02418.x.
- [224] D. Bernache-Assolant et J.-P. Bonnet, « Frittage: aspects physico-chimiques - Partie 1: frittage en phase solide », *Techniques de l'ingénieur*, vol. AF 6 620, p. 1-20, 2005.

- [225] G. Gasnier et J. F. Baumard, « The effect of titania addition on the sintering of yttria », *Euro-Ceramics 2. Proceedings of the 2nd European Ceramic Society Conference, Augsburg*, sept. 1991.

## Annexe I

Elaboration du BAS par frittage réactif en four conventionnel par Romain Billard au cours de ses travaux de thèse [44]:



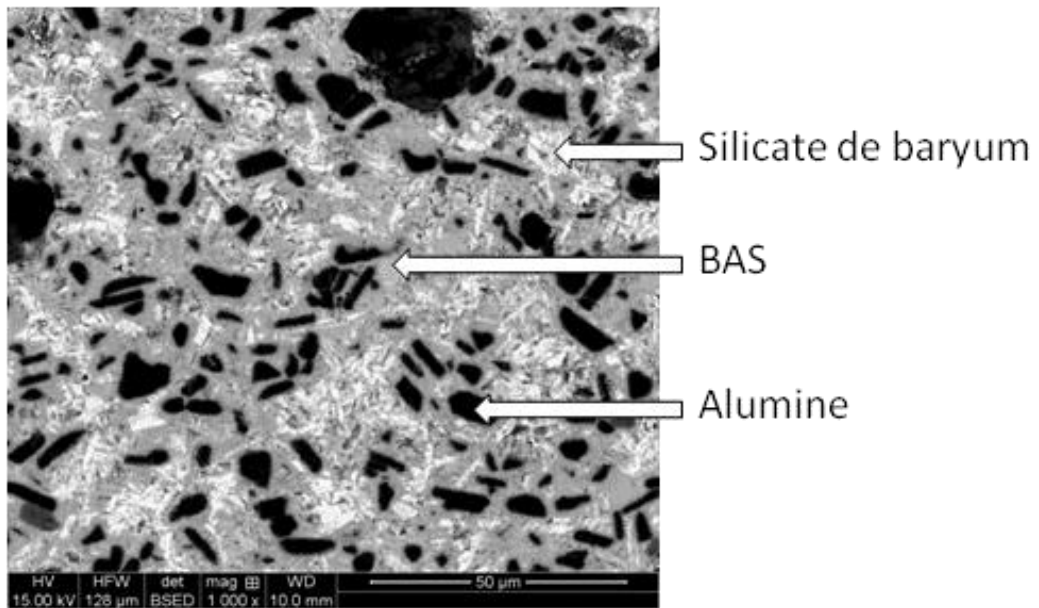
Synoptique des différentes méthodes de frittage du BAS en four conventionnel réalisées

	Méthode n°1	Méthode n°2	Méthode n°3
BAS	60	88	40
Silicates de baryum	20	1	30
Aluminate de baryum	-	5	Traces
Alumine	20	6	-
Mullite	-	-	30

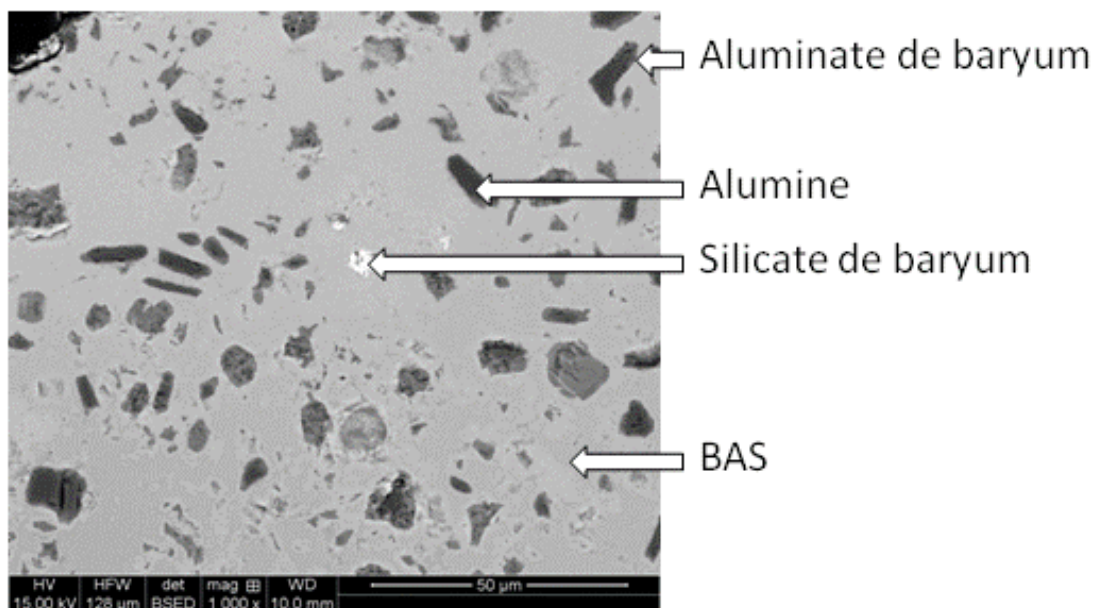
Proportions massiques des constituants des matériaux issus des trois méthodes de frittage en four conventionnel

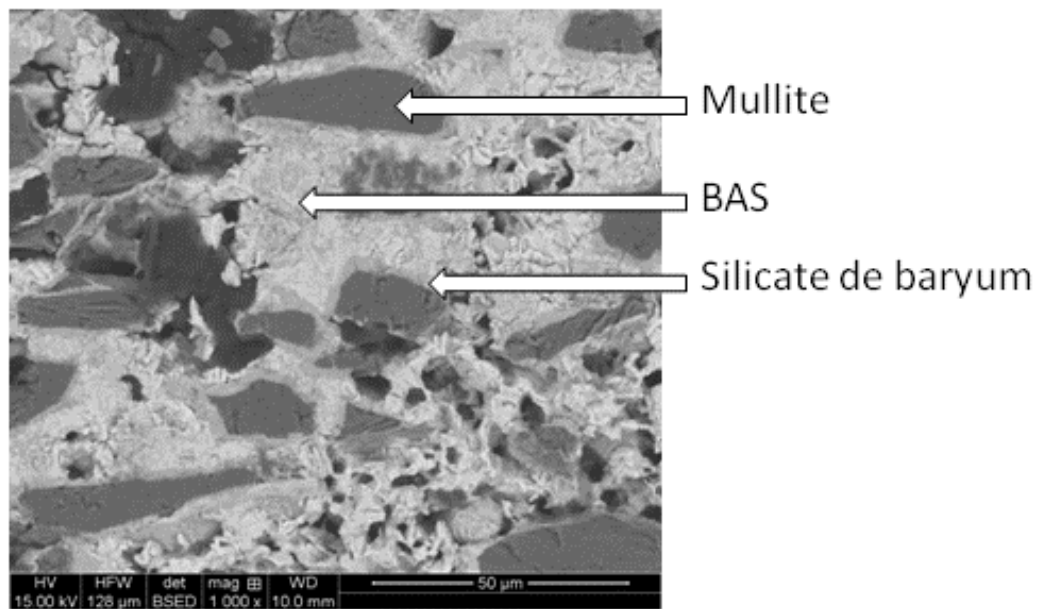
Microstructure des échantillons obtenus par frittage réactif en four conventionnel :

Méthode 1:



Méthode 2:

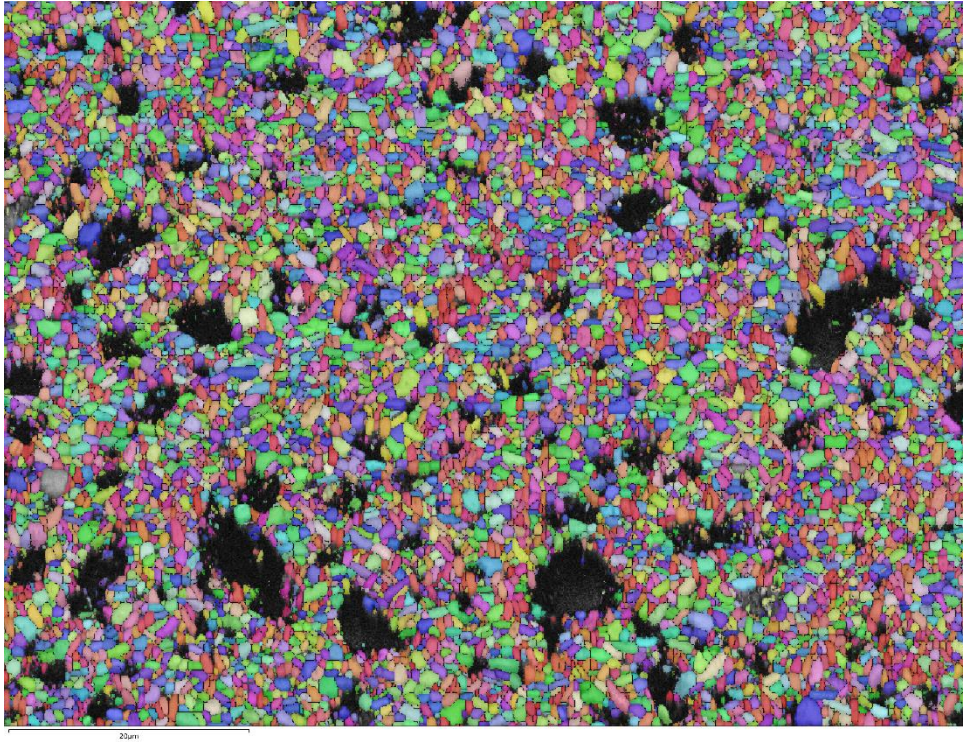


Méthode 3:

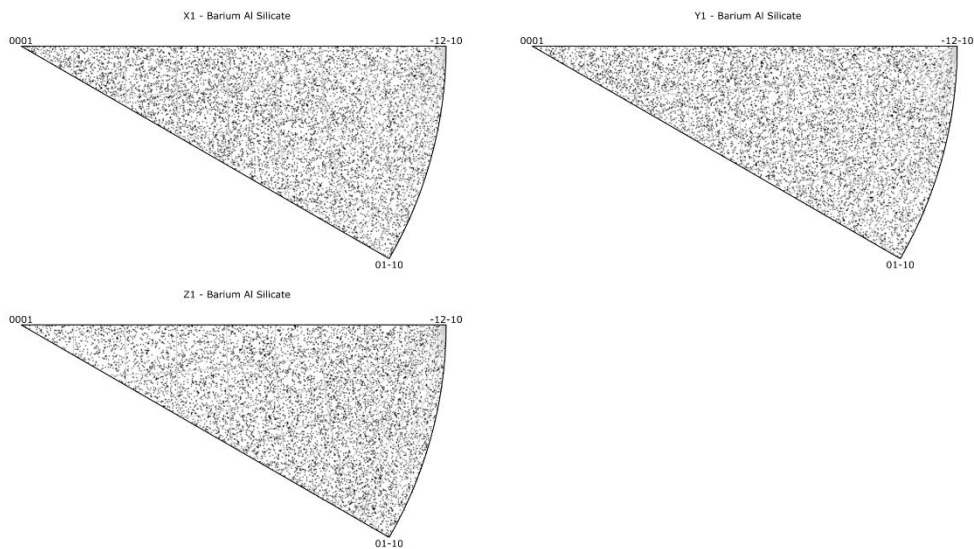
## Annexe II

### EBSD sur l'échantillon fritté à 1400 °C pendant 1h par SPS

Micrographie MEB:



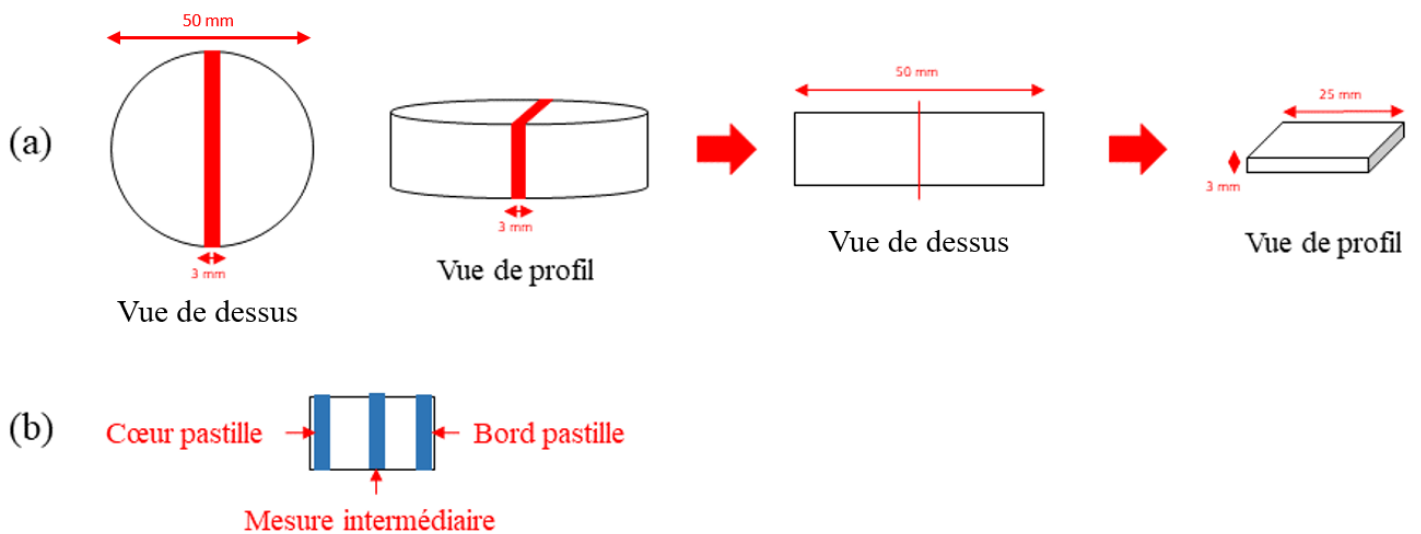
Figures de pôles inverses :



Chaque point sur les figures de pôles inverses correspond à un grain sur la micrographie MEB. Ceci montre que les grains de l'échantillon ne présentent pas d'orientation préférentielle.

## Annexe III

Pour pouvoir caractériser les essais « tests » de frittage des grandes pièces de BAS monolithique, une fois frittées, celles-ci sont coupées en deux afin d'y débiter une tranche de 3 mm d'épaisseur qui sera coupée en deux ensuite (**figure (a)**). Cette demie-tranche est alors caractérisée par DRX, pesée hydrostatique et MEB (**figure (b)**). L'analyse de cette demie-tranche permet d'avoir l'information sur l'ensemble de la pastille.

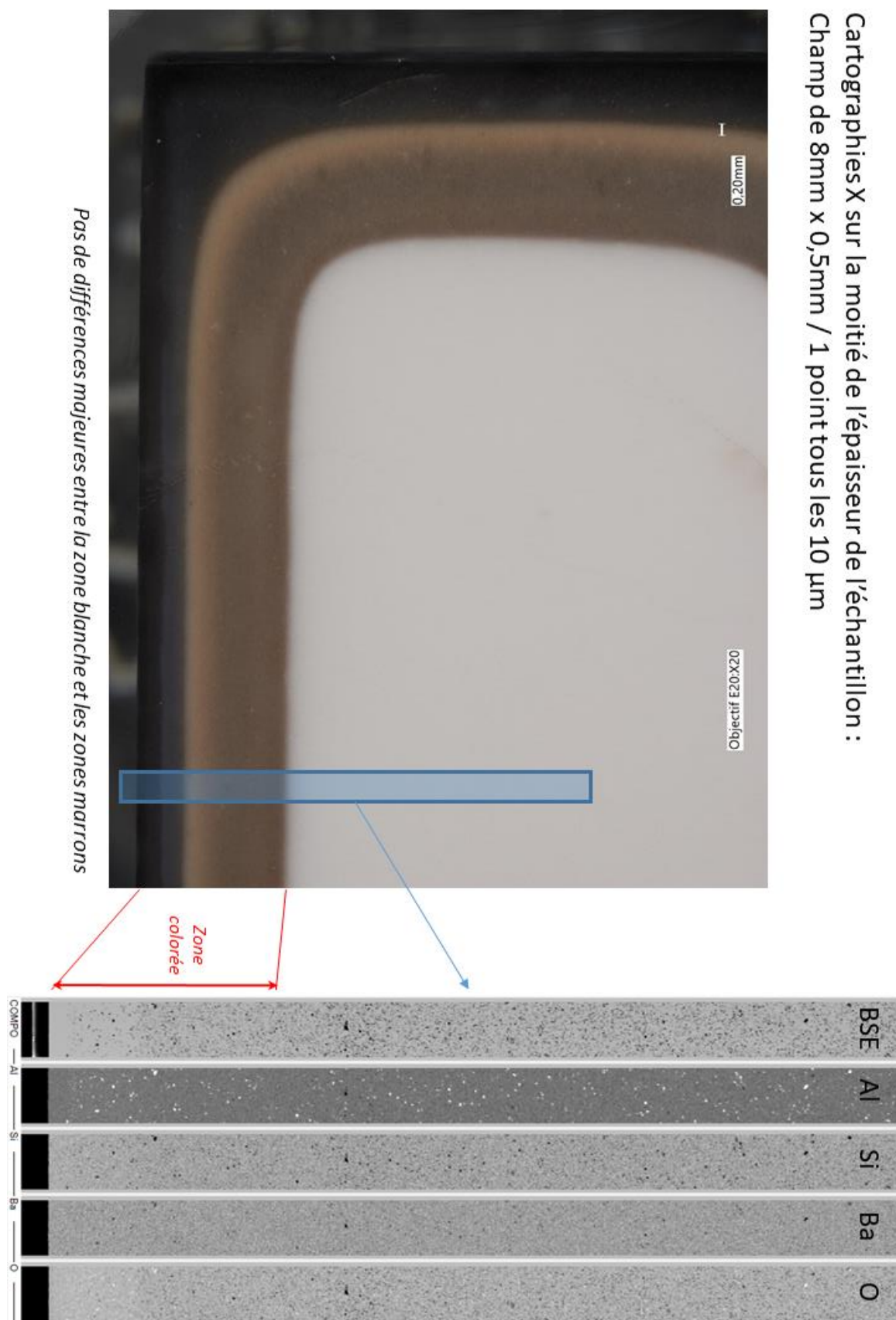


**Figure** : Plan de découpe d'une tranche de la pastille de diamètre 50 mm (a) et zone d'analyse par DRX de la demie-tranche (b)











## Annexe IV

Cartographies X sur la moitié de l'épaisseur de l'échantillon :  
 Champ de 8mm x 0,5mm / 1 point tous les 10  $\mu\text{m}$



## Annexe V

### Tests traitements thermiques pour éliminer la couche noire en surface

	Avant	Après
→ Rampe 10 °C/min, 1200°C / 1h, descente 10 °C/min		
→ Rampe 10 °C/min, 1300°C / 1h, descente 10 °C/min		
→ Rampe 10 °C/min, 1300°C / 2h, descente 10 °C/min		
→ Rampe 10 °C/min, 1400°C / 2h, descente 10 °C/min		➔ Pas suffisant
→ Rampe 10 °C/min, 1500°C / 30 min, descente 10 °C/min		➔ Suffisant
→ Rampe 10 °C/min, 1600°C / 5min, descente 10 °C/min		

Élaboration d'une matrice aluminosilicate de baryum pour la réalisation d'un composite de type oxyde/oxyde

Ces travaux de thèse portent d'une part sur l'élaboration maîtrisée d'une matrice, l'aluminosilicate de baryum ou  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (BAS), et d'autre part sur le renforcement de cette matrice par des fibres continues d'alumine. Afin que le matériau soit exploitable pour des applications à haute température, la forme hexagonale du BAS (métastable depuis la température ambiante jusqu'à 1590 °C et stable de 1590 °C à 1750 °C) doit être utilisée.

Dans un premier temps, l'étude porte sur la synthèse du BAS hexagonal pur. Une compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu lors du frittage réactionnel en voie solide du BAS a été recherchée. Puis, l'élaboration de l'hexacelsian à l'aide de quatre technologies de frittage (SPS (Spark Plasma Sintering), UFPS (Ultra Fast Pressureless Sintering), HP (Hot Pressing) et four conventionnel) a été étudiée. Ceci permettant de faire varier trois paramètres : les vitesses de montée en température, la présence d'une pression appliquée ou non lors du traitement thermique et la nature de l'atmosphère. Une comparaison entre ces quatre techniques pour la synthèse du BAS a également été réalisée vis-à-vis des produits obtenus.

Dans un second temps, les frittages du BAS hexagonal monolithique et du composite BAS/alumine sont étudiés. Pour cela, deux voies de frittages ont été réalisées : le frittage conventionnel et le frittage réactif. Le premier nécessite la fabrication préalable de poudre de BAS hexagonal tandis que le second est réalisé à partir de poudres précurseurs. Les quatre technologies de frittage ont également été utilisées pour cette étude afin d'en dégager une voie d'obtention du monolithe et du composite.

**Mots clés :** Aluminosilicate de baryum, Composite oxyde/oxyde, Mécanisme réactionnel, Frittage

---

Elaboration of a barium aluminosilicate matrix for an oxide/oxide composite formulation

The present work inclines on one hand toward the controlled matrix elaboration, the barium aluminosilicate or  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (BAS), and on the other hand, the matrix reinforcement by continuous alumina fibers. In order to product a usable material at high temperature, the BAS's hexagonal form (metastable between room temperature and 1590 °C and stable from 1590 °C to 1750 °C) must be used.

First, the study inclines toward the pur hexagonal BAS synthesis. An understanding of the mechanism reactions which occurs during the BAS solid state reactional sintering was searched. Then, the hexacelsian elaboration with four sintering technologies (SPS (Spark Plasma Sintering), UFPS (Ultra Fast Pressureless Sintering), HP (Hot Pressing) and conventional oven) was studied. This enabling to focus on the variation of three parameters: the heating rate, the pressure application on the sample during the heat treatment and the atmosphere. A comparison between these four processes for the BAS synthesis was realized regarding to the products obtained.

Secondly, the sintering of monolithic hexagonal BAS and BAS/alumina composites were studied. For that, two processes were realized: conventional sintering and reactive sintering. The first one needs the production of hexagonal BAS powder beforehand. The four sintering technologies were also used in this study in order to find a fabrication process for the monolith and the composite.

**Keywords:** Barium aluminosilicate, Oxide/oxide composite, Reaction mechanism, Sintering

---

**Laboratoire des Composites Thermosstructuraux (LCTS), UMR 5801, 3 allée de la  
Boétie 33600 Pessac**