



HAL
open science

Frittage hydrothermal : un procédé de frittage basse température

Lucas Villatte

► **To cite this version:**

Lucas Villatte. Frittage hydrothermal : un procédé de frittage basse température. Matériaux. Université de Bordeaux, 2022. Français. NNT : 2022BORD0443 . tel-04114478

HAL Id: tel-04114478

<https://theses.hal.science/tel-04114478>

Submitted on 2 Jun 2023

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

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

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

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

Par Lucas VILLATTE

**Frittage hydrothermal : un procédé de frittage basse
température**

Sous la direction de : Graziella GOGLIO et Catherine ELISSALDE

Soutenue le 16 décembre 2022

Membres du jury :

Mme Sylvie ROSSIGNOL	Professeure des universités, Université de Limoges	rapporteur
Mme. Helen REVERON	Directrice de recherche, MatéIS – INSA Lyon	rapporteur
M. Cyril AYMONIER	Directeur de recherche, Université de Bordeaux	Examineur
M. Thomas HERRISON DE BEAUVOIR	Chargé de recherche, Université de Toulouse	Examineur
Mme Graziella GOGLIO	Professeure des universités, Université de Bordeaux	Directrice de Thèse
Mme Catherine ELISSALDE	Directrice de recherches, Université de Bordeaux	Co-directrice de Thèse
Mme Sylvie BORDERE	Chargée de recherche, Université de Bordeaux	Invitée
Mme Cécile PAGNOUX	Professeure des universités, Université de Limoges	Invitée

Remerciements

La rédaction de cette thèse aura été une longue et enrichissante mission. Elle n'aurait pas été possible sans de nombreuses collaborations. Je tiens donc à remercier chaleureusement toutes les personnes qui m'ont aidé à aller jusqu'au bout, tant du point de vue scientifique que moral.

Tout d'abord, je remercie Monsieur Mario Maglione, ancien directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je n'oublie pas Monsieur Cyril Aymonier, directeur de l'ICMCB, qui a accepté de présider le jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements aux rapporteurs de cette thèse, Madame Helen Reveron et Madame Sylvie Rossignol. Leur travail remarquable pour évaluer cette thèse et leurs commentaires constructifs ont enrichi la perspective de ce travail. Je souhaite également remercier Monsieur Thomas Hérisson-de-Beauvoir qui a contribué avec son regard d'expert en frittage basse température.

Je tiens à remercier Madame Graziella Goglio, professeure à l'Université de Bordeaux, et Madame Catherine Elissalde, directrice de recherche au CNRS, qui ont été mes directrices de thèse pendant ces quatre années. Elles m'ont guidé avec bienveillance et bonne humeur, tout en étant rigoureuses. Un grand merci à vous deux. Je tiens particulièrement à remercier Madame Sylvie Bordère, qui a été comme une troisième directrice pour moi. Son soutien à la fin de ce travail a été décisif.

Ce travail de thèse n'aurait pas été le même sans la collaboration avec l'IRCER de Limoges, et notamment Madame Cécile Pagnoux, Monsieur Pierre-Marie Geoffroy et Madame Fadoua Sallem. Sans oublier Monsieur Pierre Carles, qui s'est battu pour obtenir de magnifiques images.

Cette thèse a été réalisée à l'ICMCB, en collaboration entre le groupe 1, chimie et électrocéramiques, et le groupe 5, chimie des nanomatériaux. Je ne pourrais pas citer tous les membres, mais je tiens à remercier Madame Mona Treguer-Delapierre et Madame Marie-Hélène Delville, dont la porte du bureau est toujours ouverte pour aider et discuter. Je souhaite également remercier Monsieur Dominique Bernard avec qui j'ai eu de nombreuses discussions scientifiques, qui ont parfois duré plus longtemps que prévu.

Je tiens particulièrement à envoyer mes remerciements les plus sincères à tout le personnel du laboratoire, que ce soit les services collectifs qui m'ont permis d'obtenir tous mes résultats, mais aussi les fonctions supports, en particulier Carole et Frédérique.

Comme cela a peut-être déjà été mentionné, ce travail de thèse m'a permis d'avoir de nombreuses collaborations et de travailler avec différentes plateformes de recherche, telles que PLACAMAT et l'ISM. Après les nombreuses heures passées dans ces lieux, je tiens à remercier Philippe, Marie-Anne, Marion, Greg et Pascale qui ont donné beaucoup de leur temps pour m'aider à avancer. Encore une fois, merci à vous.

Il y a également eu un apport non négligeable des autres doctorants du laboratoire. Je suis très fier de dire que j'ai pu y rencontrer des personnes incroyables qui resteront proches de moi tout au long de ma vie, et je pense notamment à Etienne et Fouad qui ont été les meilleurs camarades de travail que l'on puisse rêver ; vous êtes incroyables, je vous aime tous les deux. Mais je n'oublie pas mes autres camarades de laboratoire et de terrain que je tiens également à remercier, Maël, Hugo, Alexandre, Rosa, Alexander, Clément, Manu, etc...

Cette thèse m'a aussi permis de rencontrer une personne qui fait aujourd'hui partie de ma vie, qui m'a soutenu jusqu'à la fin et m'a aidé lorsque le moral n'était plus là. Sans toi, cette thèse n'aurait pas été la même. Cette thèse est aussi un peu la tienne, et nous pouvons en être fiers ensemble. Le plus grand merci est pour toi, Isa. Tu as été incroyable de support et de réconfort, et merci pour les petits plats ; *te amo*.

Enfin, je voudrais remercier ma famille, mes amis, mes "Meksw1" et les colocataires. Vous avez essayé de comprendre ce que je faisais tout ce temps dans mon laboratoire, et vous voir le jour de ma soutenance m'a beaucoup ému. Je garderai à jamais ce souvenir en tête. Vous faites partie intégrante de cette mission.

Pour toutes les personnes qui ne trouvent pas leur nom dans ces remerciements et qui se demandent bien où il peut être, et bien c'est ici que je vous adresse mes remerciements.

Table des matières

Introduction générale.....	1
1 CHAPITRE 1 : Etat de l'art.....	5
1.1 Vers une diminution de la consommation d'énergie lors du frittage de céramique.....	6
1.1.1 Les enjeux économiques et environnementaux.....	6
1.1.2 Les enjeux scientifiques.....	13
1.2 Frittage basse-température assisté par solvant : Principe et dispositifs.....	14
1.2.1 Frittage Hydrothermal.....	14
1.2.2 Cold Sintering Process.....	17
1.2.3 Frittage hydrothermal et CSP : des environnements différents mais des mécanismes communs 20	
1.3 Interaction poudre / solvant.....	24
1.3.1 Caractéristiques des poudres.....	24
1.3.2 Caractéristiques des solvants.....	25
1.3.3 Discussion sur les interactions poudre / solvant.....	27
1.4 Mécanismes de frittage.....	33
1.4.1 Force motrice du frittage.....	33
1.4.2 Modélisation analytique du frittage.....	33
1.5 Etudes de cas : travaux antérieurs sur SiO ₂ et ZnO.....	36
1.5.1 Densification de la silice par frittage hydrothermal.....	37
1.5.2 Comparaison du frittage hydrothermal et du CSP : Etude de cas ZnO ⁸⁵	42
1.6 Conclusion.....	45
2 CHAPITRE 2 : Contrôle de la réactivité de surface d'une silice commerciale.....	54
2.1 Introduction.....	54
2.2 Caractérisation de la silice commerciale.....	55
2.2.1 Silice brute.....	55
2.2.2 Silice traitée thermiquement.....	59
2.2.3 Silice réhydroxylée.....	62
2.2.4 Influence de la chimie de surface de la silice.....	66
2.2.5 Autres protocoles de réhydroxylation de la surface des particules de silice étudiés.....	69
2.3 Etude de l'interaction poudre / solvant.....	71

2.3.1	Etude de la désorption du solvant à l'air ambiant.....	74
2.3.2	Etude de la désorption du solvant par analyse thermogravimétrique.....	78
2.4	Discussion	82
2.5	Conclusion	84
3	CHAPITRE 3 : Optimisation du contrôle et de la répartition du solvant.....	91
3.1	Introduction.....	91
3.2	Etude de la répartition et de la quantité de solvant ajoutée dans le cru	91
3.2.1	Caractérisation de la distribution du solvant dans le cru par microtomographie X	91
3.2.2	Caractérisation de la quantité maximale de solvant (teneur critique) par microtomographie X	96
3.3	Etude du frittage de la silice	99
3.3.1	Mise en place d'une chaîne de caractérisation.....	99
3.3.2	Conclusion.....	109
3.4	Etude du frittage de la silice avec ajout de minéralisateur	109
3.4.1	Ajout sur lit de poudre.....	109
3.4.2	Ajout sur cru.....	113
3.5	Discussion	117
3.6	Conclusion	119
4	CHAPITRE 4 : La dilatométrie in situ : un outil pour étudier le frittage hydrothermal de la silice dans une approche mécanistique.....	125
4.1	Introduction.....	125
4.2	Matériels et méthodes.....	126
4.3	Etude du frittage hydrothermal de la silice	127
4.3.1	Protocole.....	130
4.3.2	Résultats	133
4.4	Etude microstructurale.....	145
4.4.1	Protocole.....	145
4.4.2	Résultat.....	148
4.5	Discussion	151
4.6	Conclusion	153
5	CHAPITRE 5 : Etude de la cinétique du frittage hydrothermal de céramiques : ZnO et silice	161

5.1	Introduction.....	161
5.1.1	Etude cinétique du frittage de céramiques	162
5.1.2	Méthodologie de la caractérisation des mécanismes de frittage.....	173
5.2	Etude cinétique du frittage de ZnO.....	175
5.2.1	Partie expérimentale.....	175
5.2.2	Protocole.....	176
5.2.3	Résultats	177
5.3	Etude cinétique du frittage hydrothermal de la silice	189
5.3.1	Etat de l'art	189
5.3.2	Protocole.....	192
5.3.3	Résultats	193
5.4	Discussions.....	195
5.5	Conclusions.....	197
	Conclusion générale et perspectives.....	207

Introduction générale

La société a réalisé qu'il était d'un intérêt commun, voir même une nécessité de réduire la consommation d'énergie, c'est pourquoi les outils et les technologies d'aujourd'hui et de demain et leur élaboration, doivent s'adapter à ce nouveau dogme. Pour ce qui est de l'élaboration des matériaux, de nouveaux procédés non-conventionnels ont déjà commencé à voir le jour depuis plus de 50 ans (exemple du Spark Plasma Sintering (SPS)¹), ils permettent, grâce à de nouveaux stimulus, de diminuer l'énergie nécessaire pour élaborer une même quantité de matériau que par un procédé conventionnel². Néanmoins les températures restent toujours élevées et de nombreux verrous technologiques perdurent tels que la réalisation de matériaux métastables ou à basse température de décomposition, le co-frittage de matériaux ayant des températures de compatibilité thermique et chimique différentes, ou encore une modification des propriétés (thermique, mécanique, électrique...) qui résulte de la difficulté à contrôler la microstructure. Un abaissement drastique de la température de frittage est une option qui peut permettre de lever ces verrous.

Depuis 2015, l'ICMCB (Bordeaux) a entrepris des études axées sur la mise en œuvre d'un procédé de frittage assisté par solvant qui permet de réduire drastiquement les températures de frittage : le frittage hydrothermal. Ce procédé de frittage est inspiré du dispositif de compaction de poudre à basse température en conditions hydrothermales, « hydrothermal hot pressing », proposé par l'équipe de Yamasaki et Yanagisawa en 1986³. Le nouveau design du dispositif de frittage hydrothermal de l'ICMCB permet de densifier des matériaux dans des conditions de température allant jusqu'à 500°C et de pression uniaxiale appliquée jusqu'à 350 MPa. La présence de joints en téflon situés dans des zones refroidies par un double système de réfrigération assure une étanchéité parfaite du système. De plus, le design spécifique des pistons permet au solvant, lors de la densification, d'être expulsé dans des réservoirs de récupération situés dans une zone étanche. Il s'agit d'un procédé où la thermodynamique prédomine. Deux faits marquants issus de travaux antérieurs réalisés à l'ICMCB peuvent être mentionnés : la densification de silice nanométrique à 88% et, pour la première fois, l'élaboration de céramique de quartz- α avec un taux de densification de 98 %⁵.

Ce procédé de frittage hydrothermal est inspiré des processus géologiques de densification basés sur des mécanismes de dissolution / précipitation, connus sous le nom de fluage par dissolution sous contrainte (Pressure Solution Creep) et observés dans la couche terrestre⁶. La force motrice principale réside dans les gradients de contrainte intraparticulaire, induits par la pression, qui génèrent des différences de solubilité à l'origine des processus de dissolution/précipitation aux interfaces solide/liquide. En présence d'une phase liquide, la dissolution des particules est exaltée dans la zone de contact interparticulaire où la contrainte est très importante, les espèces dissoutes vont être transportées *via* la phase liquide vers les zones les moins contraintes, à faible potentiel chimique. Ces mécanismes de dissolution / transport / précipitation basés sur la réactivité de surface placent la chimie au cœur de ce procédé de densification à basse température.

Le Cold Sintering Process (CSP) est un autre procédé de frittage assisté par solvant, combinant des pressions élevées et des basses températures. L'équipe du Pr. Clive Randall à l'Université de Pennsylvanie (USA), est

à l'origine du développement du CSP. Cette équipe a réalisé une très grande diversité de matériaux et multi-matériaux céramiques avec une densité finale supérieure à 95%. Le CSP est utilisé dans les mêmes gammes de température et de pression que le frittage hydrothermal, néanmoins lors d'un frittage par CSP le système est ouvert, les aspects cinétiques sont donc prédominants dans ce cas. Ces deux procédés de frittage basse température innovants ont été confrontés dans une étude comparative sur le frittage de ZnO à 150 °C sous 320 MPa avec l'acide acétique à 2M comme solvant. Pour les deux procédés, des céramiques avec un taux de densification supérieur à 95 % ont été obtenues. La différence de comportement entre les deux procédés repose essentiellement sur les aspects microstructuraux avec une croissance granulaire durant le palier en température préférentiellement observée par CSP. Il a été mis en évidence que le mécanisme de diffusion en surface dans le cas du CSP (système ouvert) est moins affecté par la complexation de surface (formation d'acétate de zinc) par rapport au frittage hydrothermal (système fermé). L'ensemble des travaux réalisés sur le frittage basse température assisté par solvant montre toute les potentialités du couplage chimie/procédés pour densifier une grande variété de céramiques. Néanmoins, la compréhension des mécanismes de frittage n'a pas encore atteint la maturité acquise dans le cas des méthodes conventionnelles ou du SPS. De nombreux aspects doivent être mieux caractérisés et étudiés, comme l'étape initiale de mélange poudre/solvant, les interactions physico-chimiques entre les particules et le solvant, la répartition du solvant au sein de la poudre, la réactivité chimique aux interfaces et les mécanismes complexes qui en découlent dans les premières étapes du frittage. Tous ces aspects seront traités dans le cadre de cette thèse avec pour objectifs principaux une meilleure maîtrise du procédé hydrothermal et une compréhension plus approfondie des mécanismes de densification.

Les travaux précurseurs réalisés dans le cadre de la thèse d'Arnaud Ndayishimiye, ont motivé ce travail de thèse qui cible le frittage de la silice par frittage hydrothermal et s'inscrit au cœur du projet HYDILIC (ANR-18-CE08-0006).

Le manuscrit de cette thèse est articulé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre propose un état de l'art du frittage basse température et souligne les intérêts économiques, énergétiques et technologiques de l'utilisation des procédés de frittage basse-température, comme le frittage hydrothermal et le CSP. Les deux procédés ainsi que les mécanismes mécano-chimiques qui interviennent lors de la densification sont présentés. Ce chapitre se termine par deux études de cas par frittage hydrothermal et CSP sur les matériaux modèles que sont la silice et ZnO.
- Le second chapitre se concentre sur la caractérisation des particules de silice commerciale utilisées dans le cadre de cette thèse. L'axe principal se focalise ici sur la chimie de surface des particules de silice, dont l'importance vis-à-vis de la densification a déjà été identifiée. Les interactions poudre/solvant lors de l'étape initiale de mélange sont étudiées, en s'attachant en particulier à montrer l'impact de la mise en forme sur le contrôle de la quantité de solvant. Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la répartition du solvant dans un cru en fonction de la méthode de

préparation du cru (compaction uniaxiale et isostatique), par l'ajout du solvant directement sur le cru sec. L'objectif est ici de proposer un protocole optimisé. Une étude complète du frittage *via* une stratégie d'essais interrompus au cours du cycle du frittage de la silice avec l'eau comme solvant a permis de suivre l'évolution de la taille et de la distribution en taille de la porosité. L'ajout d'un minéralisateur, NaOH, s'est avéré indispensable pour exalter les phénomènes de dissolution et donc optimiser la densification de la silice.

- Le quatrième chapitre se focalise sur l'étude du frittage de la silice par dilatométrie *in situ*, grâce à l'utilisation d'une presse automatique équipée d'un dilatomètre spécialement conçu pour le frittage hydrothermal. Le protocole optimisé du mélange poudre/solvant et une concentration en minéralisateur très élevée ont permis d'obtenir un taux de densification supérieur à 90%. L'influence de la concentration sur la densification ainsi que sur la microstructure finale est montrée. Une étude microstructurale approfondie de la microstructure et en particulier des cous de frittage a été réalisée par microscopie électronique à balayage à haute résolution et microscopie à transmission, en collaboration avec l'IRCER (Limoges). L'objectif de cette étude est de mettre en évidence des singularités au niveau des cous, qui peuvent être significatives d'un mécanisme de dissolution sous contrainte.
- Le cinquième et dernier chapitre de cette thèse se concentre sur une étude cinétique du frittage hydrothermal basée sur l'équation cinétique du modèle à deux particules de Coble, réalisée en collaboration avec Dr S. Bordère de l'I2M (Bordeaux). Elle cible tout d'abord le matériau modèle ZnO. En utilisant deux approches expérimentales complémentaires, l'approche anisotherme (Constant Heating Rate) et isotherme par paliers successifs (Stepwise Isothermal Densification SID), l'énergie d'activation et le coefficient p relatifs aux mécanismes de frittage limitant la densification ont été déterminés. L'intérêt de l'utilisation d'un outil comme une presse automatique pour réaliser une étude mécanistique sur un procédé non-conventionnel est mis en évidence. Les résultats préliminaires de l'étude cinétique du frittage hydrothermal de la silice en utilisant la méthode isotherme par paliers successifs est également présentée.

Ce manuscrit de thèse se termine par une conclusion générale qui présentera les résultats principaux et les perspectives qui pourront être proposées.

Références

- (1) Tokita, M. Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, Ceramics Applications and Industrialization. *Ceramics* **2021**, *4* (2), 160–198. <https://doi.org/10.3390/ceramics4020014>.
- (2) Ibn-Mohammed, T.; Randall, C. A.; Mustapha, K. B.; Guo, J.; Walker, J.; Berbano, S.; Koh, S. C. L.; Wang, D.; Sinclair, D. C.; Reaney, I. M. Decarbonising Ceramic Manufacturing: A Techno-Economic Analysis of Energy Efficient Sintering Technologies in the Functional Materials Sector. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2019**, *39* (16), 5213–5235. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.011>.
- (3) Yamasaki, N.; Yanagisawa, K.; Nishioka, M.; Kanahara, S. A Hydrothermal Hot-Pressing Method: Apparatus and Application. *J. Mater. Sci. Lett.* **1986**, *5*, 355–356.
- (4) Ndayishimiye, A.; Largeteau, A.; Mornet, S.; Duttine, M.; Dourges, M.-A.; Denux, D.; Verdier, M.; Gouné, M.; Hérisson de Beauvoir, T.; Elissalde, C.; Goglio, G. Hydrothermal Sintering for Densification of Silica. Evidence for the Role of Water. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2018**, *38* (4), 1860–1870. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.011>.
- (5) Ndayishimiye, A.; Largeteau, A.; Prakasam, M.; Pechev, S.; Dourges, M.-A.; Goglio, G. Low Temperature Hydrothermal Sintering Process for the Quasi-Complete Densification of Nanometric α -Quartz. *Scr. Mater.* **2018**, *145*, 118–121. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.10.023>.
- (6) Gratier, J.-P.; Dysthe, D. K.; Renard, F. The Role of Pressure Solution Creep in the Ductility of the Earth's Upper Crust. In *Advances in Geophysics*; Elsevier, 2013; Vol. 54, pp 47–179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-380940-7.00002-0>.

Etat de l'art

CHAPITRE 1

1 CHAPITRE 1 : Etat de l'art

Le frittage se définit par le passage d'un matériau pulvérulent à un matériau dense, sous l'influence d'un traitement thermique. Pour l'élaboration de matériaux par frittage, qu'ils soient métalliques ou céramiques, la force motrice est la réduction de l'énergie libre de Gibbs, qui se définit par l'Équation I - 1 :

Équation I - 1

$$\Delta G = \gamma_{SS} \Delta A_{SS} + \gamma_{SG} \Delta A_{SG}$$

avec γ_{SS} la tension superficielle de l'interface solide / solide, γ_{SG} la tension superficielle des interfaces solide / gaz. ΔA_{SS} et ΔA_{SG} sont, respectivement, les évolutions des aires des interfaces solide / solide et solide / gaz pour la densification. Avec $\Delta A_{SS} > 0$ et $\Delta A_{SG} < 0$ et $\gamma_{SS} \ll \gamma_{SG}$ alors $|\gamma_{SS} \Delta A_{SS}| < \gamma_{SG} \Delta A_{SG}$, ce qui implique que $\Delta G < 0$ comme pour toute réaction spontanée. Cette réduction de l'énergie totale du système peut aussi être écrite sous une forme différente (Équation I - 2) :

Équation I - 2

$$\Delta(\gamma A) = A\Delta\gamma + \gamma\Delta A$$

$\Delta(\gamma A)$ est l'évolution de l'énergie totale, $A\Delta\gamma$ l'évolution de la tension superficielle du système, significative du remplacement des interfaces solide / gaz par des interfaces solide / solide, synonyme de densification, $\gamma\Delta A$ est un terme significatif d'un mécanisme non densifiant mais il entraîne également une diminution de l'énergie du système par un grossissement granulaire (Figure I - 1)¹.

Il peut y avoir une compétition entre les mécanismes densifiant et non densifiant (Figure I - 1). La densification se caractérise par la diminution du volume du compact granulaire, induit par un rapprochement du centre des particules, et par la diminution du volume de la porosité. A contrario, le grossissement granulaire n'entraîne pas le rapprochement des centres des particules et se caractérise par la dissolution des petites particules dans les plus grosses. Ce mécanisme non densifiant est connu sous le nom de mûrissement d'Ostwald².

Le frittage peut simplement se définir en trois étapes successives (Figure I - 1)³ :

- Le stade initial : correspond à la formation des liaisons solides entre les particules, les cous de frittage, et la formation de porosité ouverte. Lors de cette étape le taux de densification est d'environ 70%.
- Le stade intermédiaire : lors de cette étape le taux de densification évolue de 70 à 92% grâce au grossissement des cous de frittage et à la fermeture des porosités ouvertes qui entraîne la formation de porosité fermée.

- Le stade final : Etape de diminution du volume de la porosité fermée, souvent accompagnée d'un grossissement des particules, la densification à cette étape est supérieure à 92%.

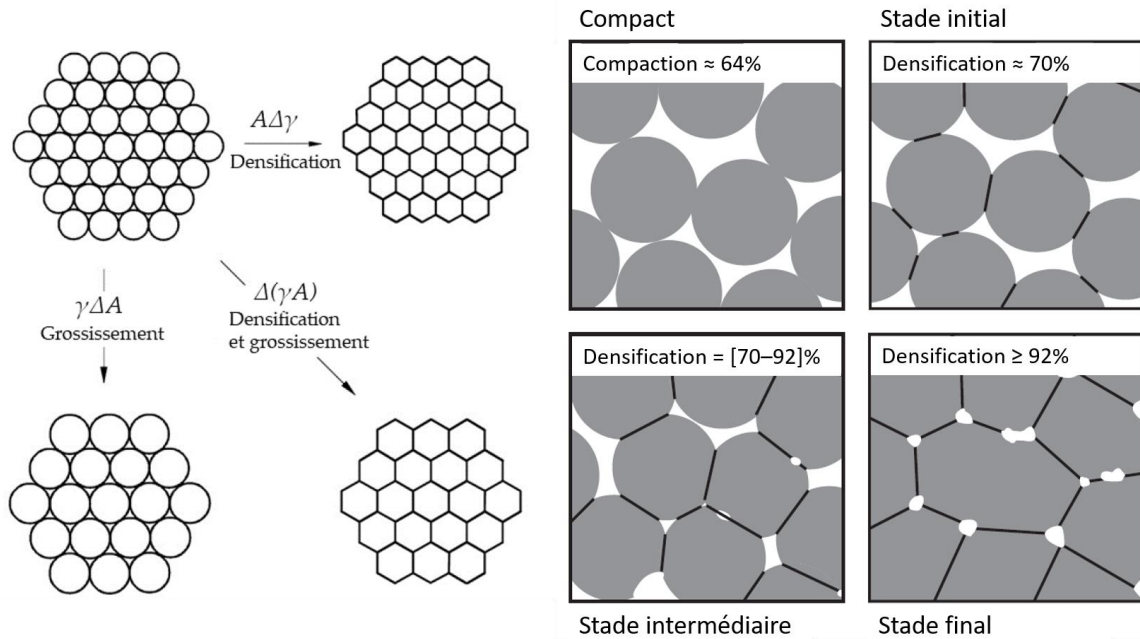


Figure I - 1 : Représentation schématique des phénomènes de densification et / ou grossissement menant à la réduction de l'énergie de surface et les différentes étapes du frittage⁴.

1.1 Vers une diminution de la consommation d'énergie lors du frittage de céramique

1.1.1 Les enjeux économiques et environnementaux

Les céramiques sont généralement densifiées à des températures élevées. Par exemple le titanate de baryum (BaTiO_3) est une céramique dont la densification est atteinte pour des températures comprises entre 1300 et 1400 °C par frittage naturel⁵, ce qui représente plus de 75 % de la valeur de la température de fusion du matériau (1625 °C). Les procédés haute température impliquent des coûts énergétiques élevés et induisent une forte production de CO_2 . Ces problématiques ne sont pas / plus adaptées au modèle industriel actuel, qui se tourne de plus en plus vers l'utilisation de procédés à faible coût énergétique et de surcroît à faible production de CO_2 .

1.1.1.1 Estimation de l'énergie économisée en fonction du procédé

L'utilisation de stimulus tels qu'une contrainte extérieure pour le frittage haute-pression (HP), l'application d'un courant ou flash électrique pour le Spark Plasma Sintering (SPS) et le Flash Sintering (FS) ou encore des ondes électromagnétiques pour le frittage micro-ondes (MicroWave Sintering, MWS), permettent de diminuer la température de frittage. L'utilisation de particules nanométriques et de rampes de chauffe rapides sont aussi des stratégies permettant d'abaisser les températures de frittage ou de contrôler les microstructures.

Une étude comparative de différents procédés a été réalisée pour le frittage de BaTiO₃, en déterminant la consommation d'énergie nécessaire pour élaborer un gramme de matériau fritté, pour chacun des procédés. Les différents procédés étudiés sont : le frittage conventionnel (Conventional Sintering CS), le frittage en phase liquide (Liquid Phase Sintering, LPS), les procédés Field Assisted Sintering Technology (FAST) tels que le SPS et le FS, le MWS, le frittage par chauffage rapide dans un four conventionnel (fast-firing) et le Cold Sintering Process (CSP)⁶. Le Tableau I - 1 répertorie la consommation d'énergie par gramme d'échantillon fritté en fonction du procédé. Le frittage conventionnel est le plus gourmand en énergie et il consomme 100 fois plus d'énergie que le CSP, dans le cas du frittage de BaTiO₃.

Tableau I - 1 : Tableau récapitulatif des valeurs de consommation d'énergie par rapport à la masse de matériau fritté pour BaTiO₃⁶.

Procédé de frittage	Consommation d'énergie (kJ.g⁻¹)
<i>Frittage conventionnel</i>	2800
<i>Frittage en phase liquide</i>	2000
<i>FAST</i>	1050
<i>Frittage micro-ondes</i>	540
<i>Fast-firing</i>	130
<i>CSP</i>	30

Cette étude montre l'impact de l'utilisation du CSP sur la diminution de la consommation d'énergie pour élaborer du BaTiO₃ bien densifié.

Une autre étude basée sur des méthodes technico-économiques permet de classer plusieurs procédés de frittage par rapport à leur retour sur investissement et leur économie d'énergie et de production de CO₂ par rapport à un procédé classique de frittage naturel⁷. Dans cette étude plusieurs matériaux sont étudiés. La consommation d'énergie, nécessaire pour élaborer ces matériaux, est mesurée à partir de l'énergie consommée par le procédé. Ensuite, l'économie d'énergie réalisée par rapport à un procédé classique est calculée ainsi que son équivalent en CO₂ non produit, ce qui révélera l'impact écologique et économique réel du procédé utilisé.

Les matériaux étudiés sont l'oxyde de zinc (ZnO), le Pb(ZrTi)O₃ (PZT) et BaTiO₃, élaborés par CSP, CS, SPS, MWS, FS, LPS et HP. Un classement est établi pour déterminer quel procédé a le rapport coût-efficacité le plus faible. Dans cette étude la quantité ciblée est de 5 kg et les matériaux sont élaborés à taux de densification équivalent. Dans cette partie, seuls les résultats de BaTiO₃ seront présentés.

Pour déterminer l'énergie consommé par chacun des procédés (E_{Cp}), la puissance (*P*) ainsi que le temps (*t*) nécessaire à la réalisation d'un cycle de frittage ont été mesurés. Pour le CSP, un cycle permet la densification de 100 gr de matériau. Ainsi, pour élaborer 5 kg de matériau il faut répéter le cycle 50 fois. Cette consommation est ensuite soustraite à l'énergie nécessaire pour réaliser ce matériau avec le procédé de frittage naturel. Par exemple, pour élaborer BaTiO₃ à partir du procédé classique, l'énergie consommée de

référence (EC_{ref}) est de 2000kWh. L'énergie économisée (EE) peut aussi être calculée à partir de l'Équation I - 3, les valeurs de P , t , $cycles$ et EE sont répertoriées dans le Tableau I - 2.

Équation I - 3

$$EE = EC_{ref} - EC_p = EC_{ref} - (P \times t \times cycles)$$

Tableau I - 2 : Bilan des énergies consommées pour l'élaboration de 5 kg de BaTiO₃ par différents procédés de frittage, dans ce cas $EC_{ref} = 2000 kWh$. Pour le CSP, (*) correspond à l'étape de recuit nécessaire pour finaliser la densification⁷.

Procédé de frittage	P (kW)	BaTiO ₃				
		t (h)	cycles	EU (kWh)	EE (kWh)	Energie économisée en % = $(EE/EC) \times 100$
CSP	1.8+5.5*	1.5+3*	50	135 (825*)	1865 (Total_(CSP+Recuit) = 1040)	93 (Total = 52)
CS	5.5	5	10	275	1725	86
SPS	50	0.05	10	25	1975	99
MWS	3	0.5	10	15	1985	99
FS	50	0.25	10	125	1875	94
LPS	12	2	20	480	1520	76
HP	25	3.3	10	833	1167	58

Les procédés SPS et MWS ont permis de réaliser les plus grandes économies d'énergie, grâce au temps de frittage très courts, 3 min pour le SPS et 30 min pour le MWS. Pour le frittage de BaTiO₃ par CSP, l'énergie totale économisée est de 52 %, l'étape de recuit à 900 °C implique une surconsommation par rapport à l'énergie requise pour la densification de BaTiO₃. En effet, si le CSP permettait d'obtenir une densification totale en une étape, alors l'économie réalisée serait de 93 % de l'énergie utilisée lors du frittage hypothétique. Ce résultat a été obtenu très récemment, BaTiO₃ est aujourd'hui densifié en une étape à 300°C par CSP *via* l'utilisation d'un flux NaOH-KOH⁸.

Néanmoins, comparer des procédés à l'aide de l'énergie économisée a ses limites comme le montre Ibn-Mohammed *et al.*⁷ qui ont comparé le CSP avec un procédé classique de frittage de ZnO. Pour élaborer 1 kg de ZnO à partir du CSP, dix cycles sont nécessaires, l'énergie totale utilisée est de 36.5 kWh. Le même nombre de cycles est nécessaire pour le procédé classique, *via* deux étapes (préparation de compact granulaire puis frittage), ce qui équivaut à une énergie totale utilisée de 39.1 kWh. Un cycle CSP est composé d'un frittage de 2 h à 120 °C sous pression alors qu'un cycle classique se compose d'une étape de pressage de 2 min suivi d'un frittage à 1400 °C pendant 7 h. Pour le procédé classique, les dix pastilles de 100 gr sont préparées par pressage et ensuite elles sont toutes placées dans le four, afin de réaliser un cycle unique de frittage. Ainsi la loi pour déterminer l'énergie consommée pour le procédé de frittage classique s'écrit $EC_c = (m_f/m_s) \times E_p + E_f$ et pour le CSP $EC_{CSP} = (m_f/m_s) \times EC_{CSP}$, avec m_f la masse finale des matériaux élaborés, m_s la masse d'un matériau par cycle, E_p l'énergie d'un cycle de pressage, E_f l'énergie d'un cycle de

four et E_{CSP} l'énergie d'un cycle de frittage CSP. Les valeurs de ces variables sont présentées dans le Tableau I - 3.

Tableau I - 3 : Valeurs utilisées pour comparer un procédé de frittage classique avec le CSP avec une valeur m_f fixée à 1000g.

Variabes	m_f (g)	m_s (g)	E_{CSP} (kWh)	E_P (kWh)	E_F (kWh)
Valeur	1000	100	3.6	0.06	38.5

Il est possible de déterminer, à partir de l'égalité $EC_{CSP} = EC_C$, la masse limite (m_{limite}) pour laquelle l'énergie consommée par CSP sera égale à celle du frittage classique. Dans cet exemple, à partir de $m_{limite} = 1088$ g, ce qui équivaut à 11 cycles de frittage, l'énergie consommée par CSP sera égale à celle du procédé classique. Ainsi pour une m_f supérieure à m_{limite} , le CSP devient énergiquement défavorable par rapport au procédé classique.

Cette étude permet d'évaluer quel procédé réalise le plus d'économie d'énergie en fonction de la masse de matériau à fripper. Toutefois, elle reste dépendante du degré d'avancement, en termes de développement technologique des procédés étudiés. En effet, le CSP est un procédé très récent et dont la maturité n'a pas encore atteint celle des autres procédés. Afin de rendre la comparaison plus juste il est nécessaire d'ajouter d'autres variables, comme le proposent Ibn-Mohammed *et al.*⁷ Les autres facteurs pris en compte dans l'étude sont le coût d'investissement initial de l'appareillage, le gain en terme d'énergie économisée (*i.e* l'électricité), et les émissions de CO₂ non produites équivalentes. En ajoutant ces paramètres, la comparaison entre les procédés s'avère plus complète, ainsi la rentabilité et le potentiel d'économie d'énergie de chaque procédé seront plus justement évalués.

1.1.1.2 Rapport coût/efficacité

Une méthode technico-économique est ici présentée succinctement. Elle permet de déterminer le rapport coût-efficacité (cost-effectiveness en anglais (C_{eff})) pour tous les procédés, à partir de l'Équation I - 4.

Équation I - 4

$$C_{eff} = \frac{I - NPV}{CO_{2s} \times n}$$

Avec I l'investissement initial, n le nombre d'années, NPV (Net Present Value : NPV) la valeur actuelle nette (Équation I - 5) sur un temps n et CO_{2s} la masse de CO₂ sauvée par an kg.an⁻¹.

Pour chacun des procédés de frittage, l'énergie économisée (EE) est mesurée (voir Tableau I - 2) ensuite son équivalent en CO₂ non émis par an (CO_{2s}) est calculé à partir du facteur $f_{CO_2s/kWh} = 0.5246$ kgCO_{2s}/kWh. Puis le coût total de l'équipement (I) et la valeur actuelle nette de l'énergie non consommée par le procédé (NPV) pendant n années sont aussi déterminés. Ainsi en fonction du matériau il a pu être établi un classement des procédés de frittage en fonction de leur C_{eff} .

La NPV, est un indicateur financier qui caractérise la rentabilité d'un investissement à partir des recettes nettes d'exploitation prévues. Dans l'étude présentée par Ibn-Mohammed *et al.*⁷ la recette nette d'exploitation prévue est l'économie d'énergie réalisée par l'utilisation d'un procédé de frittage. Cette recette est calculée à partir de la quantité d'EE et de sa valeur actuelle (£.kWh⁻¹). Ensuite la NPV est déterminée à partir du taux d'actualisation r , qui correspond au taux de rentabilité souhaité par l'investisseur, avec l'Équation I - 5⁹.

Équation I - 5

$$NPV = C \times \left[\frac{1 - (1 + r)^{-n}}{r} \right]$$

avec C le coût de l'énergie annuelle économisée, qui représente la recette nette d'exploitation, $C = EE \times E/kWh$, dans cette étude le prix est de 0.133 £.kWh⁻¹, pendant n années avec un taux d'actualisation r . Ce taux d'actualisation r est utilisé dans l'évaluation de produit financier, ou d'investissement, afin de pondérer les flux de trésorerie futures. En effet, la valeur nette des revenus futurs n'est pas équivalente à leur valeur actuelle. La signification de ce taux d'actualisation ne sera pas développée ici, car elle dépasserait les objectifs de cette partie. Néanmoins, le choix de ce taux r est le même pour tous les procédés et sa variation n'impacte pas le classement de C_{eff} entre les procédés.

Après avoir montré l'économie d'énergie réalisée par les différents procédés étudiés (voir partie 1.1.1.1, page 6), le réel retour sur investissement des procédés pour le frittage de BaTiO₃ est évalué.

Le Tableau I - 4 correspond aux résultats obtenus pour le frittage de BaTiO₃, en utilisant une méthode technico-économique sur 15 ans avec un taux d'actualisation (r) de 5 %. Un exemple des calculs est présenté ci-dessous pour le cas du frittage de BaTiO₃ par CSP (partie 1.1.1.2.1, page 11). Dans ces tableaux sont présentés la valeur de I (£), le NPV (£), N qui est égal à $I - NPV$ (£) représentant le coût réel du frittage, la valeur CO_{2s} ($t = 15$ ans) est l'équivalent de l'énergie non consommée en CO₂ non émis sur une période de 15ans et C_{eff} (Équation I - 4).

Enfin le Tableau I - 5 présente le classement des procédés en fonction du C_{eff} et du CO_{2s} . Tous les procédés ont un CO_{2s} plus important que le CSP néanmoins il a le meilleur C_{eff} grâce à son faible coût d'investissement. Le coût d'investissement important du SPS et du FS fait que ces procédés sont toujours mal classés par rapport à leur C_{eff} .

Comme le résume le Tableau I - 5, le CSP est le procédé qui présente le meilleur C_{eff} . Toutefois, pour le CO_{2s} le classement est complètement différent, le CSP se retrouve à la dernière place, à cause de l'étape de recuit, alors que le SPS se trouve en deuxième position derrière le MWS. Ces classements montrent la différence entre un procédé avec retour sur un investissement rapide, comme le CSP, et un procédé avec une réduction importante de la production de CO₂ mais qui implique un investissement initial important

comme le SPS. Toutefois, lorsque le recuit n'est pas nécessaire pour finaliser la densification, par exemple dans le cas de ZnO⁷, alors l'intérêt du CSP par rapport à la réduction de consommation énergétique est identifiée et comparable à des procédés comme le SPS dont le développement technologique est plus avancé.

1.1.1.2.1 Démonstration de l'utilisation des données pour le frittage de BaTiO₃ par CSP

1.1.1.2.1.1 Calcul du NPV

Dans l'Équation I - 5, $C = 1040 \times 0.133 = 138.32\text{€}$ qui équivaut au montant d'énergie sur une année pour une EE de 1040 kWh, ensuite $n = 15\text{ans}$ et $r = 0.05$. Ici le montant du kWh est de 0.133 £.

$$NPV = 138.32 \times \frac{1 - (1 + 0.05)^{-15}}{0.05} = 1435.71\text{€}$$

L'économie réelle de l'utilisation du CSP pour fritter BaTiO₃ sur 15 ans avec un taux d'actualisation de 5 % est de 1436 £.

1.1.1.2.1.2 Calcul du CO_{2s} équivalent à l'énergie économisée sur 15ans pour le frittage de BaTiO₃ par CSP

Détermination du coût \bar{x} du kWh sur une durée de $n = 15$ ans avec un taux de d'actualisation $r = 5\%$ pour un coût de 0.133 £/kWh.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - (x_i \times r))$$

Ici, $\bar{x} = 0.093\text{€}/kWh$.

$$CO_{2s} = EE_{NPV} \times f_{CO_{2s}/kWh}$$

Avec $EE_{NPV} = NPV/\bar{x}$ l'énergie économisée en kWh et $f_{CO_{2s}/kWh}$ le facteur de conversion de la consommation d'énergie en CO₂ produit (0.5246 kgCO₂/kWh).

$$EE_{NPV} = \frac{NPV}{\bar{x}} = 15437.74 \text{ kWh}$$

$$CO_{2s} = 15437.74 \times 0.5246 = 8098.64 \text{ kgCO}_2$$

Ainsi l'équivalent de 8.1 tCO₂ est économisé grâce à l'utilisation du CSP pour fritter BaTiO₃.

Tableau I - 4 : Récapitulatif du rapport coût / efficacité (C_{eff}) pour le frittage de $BaTiO_3$ pour chacun des procédés étudiés.

Procédé de frittage	I (£)	BaTiO ₃			
		NPV (£)	Coût reel, N, I- NPV	tCO _{2s} équivalent sauvé sur 15 ans, CO _{2s} (t)	C_{eff} (£/tCO ₂ sauvé), N/CO _{2s}
CSP	1523	1436	87	8.2	10.6
CS	3426	2381	1044	13.6	76.9
MWS	4811	2740	2071	15.6	132.6
LPS	3806	2098	1708	12.0	142.8
HP	4568	1611	2957	9.2	322.1
FS	7613	2588	5025	14.7	340.5
SPS	38065	2726	35339	15.5	2273.8

Tableau I - 5 : Classement des procédés pour le frittage de $BaTiO_3$ en fonction du rapport coût/ efficacité (C_{eff}) et le CO_{2s}.

Classement	1	2	3	4	5	6	7
C_{eff}	CSP	CS	MWS	LPS	HP	FS	SPS
CO _{2s}	MWS	SPS	FS	CS	LPS	HP	CSP

Cette étude technico-économique a permis de mettre en place une étude comparative des procédés de frittage développés pour réaliser des économies d'énergie par rapport à un procédé de frittage classique. Un classement a été établi en fonction de leur rentabilité et des économies réalisées sur la consommation d'énergie et de CO_{2s} (voir Tableau I - 5). Il a été démontré que d'un point de vue économique le CSP est le meilleur candidat pour l'industrie grâce à un retour sur investissement rapide. Néanmoins, il faut considérer que cette étude a été réalisée à l'échelle du laboratoire il est donc impossible d'anticiper les éventuels coûts qu'entraînera la mise en place de ce procédé à une échelle plus grande (automatisation du procédé, montage en continu etc...) ainsi que la problématique de la pression, un domaine dans lequel la maturité n'est pas encore atteinte. De plus, le CSP peut encore être optimisé pour éviter l'étape de recuit qui impacte énormément la production de CO₂. Comme mentionné précédemment, depuis cette étude il a été démontré que le frittage de BaTiO₃ par CSP pouvait être réalisé en une étape sans recuit⁸.

Dans le cadre de cette étude technico-économique, les résultats obtenus pour le CSP montrent tout l'intérêt de développer de tels procédés innovants, parmi lesquels le frittage hydrothermal se positionne. Les procédés de frittage basse-température assisté par solvant sont une opportunité de lever des verrous industriels, écologiques, technologiques et scientifiques, grâce à l'abaissement des températures de frittage. Ce sont de telles orientations qui, entre autres, ont motivé les travaux de cette thèse.

Différents procédés de frittage permettent de diminuer l'énergie consommée pour l'élaboration de certaines céramiques. D'un côté des procédés qui utilisent des températures relativement élevées, mais avec des temps de frittage très courts (SPS, MWS, FS) et de l'autre, un procédé à très basse température avec des temps de frittage plus conventionnels, Néanmoins, l'abaissement de l'énergie consommée n'est pas le seul paramètre à analyser, le retour sur investissement est aussi important, surtout à l'échelle industrielle. C'est sur ce point que les procédés basses températures se démarquent par une technologie à faible coût, en considérant les dispositifs à l'échelle d'un laboratoire. Les procédés SPS ou MWS permettent d'élaborer des matériaux à plus grande échelle alors que pour le CSP, l'étape de « scale-up » est en cours d'étude¹⁰.

1.1.2 Les enjeux scientifiques

L'utilisation de températures de frittage proches du point de fusion des céramiques ($T > 1300\text{ °C}$) ne permet pas la réalisation de matériaux composites céramique / métal et céramique / polymère. En effet, certains métaux et la totalité des polymères ne sont pas compatibles à ces températures, voir Figure I - 2.

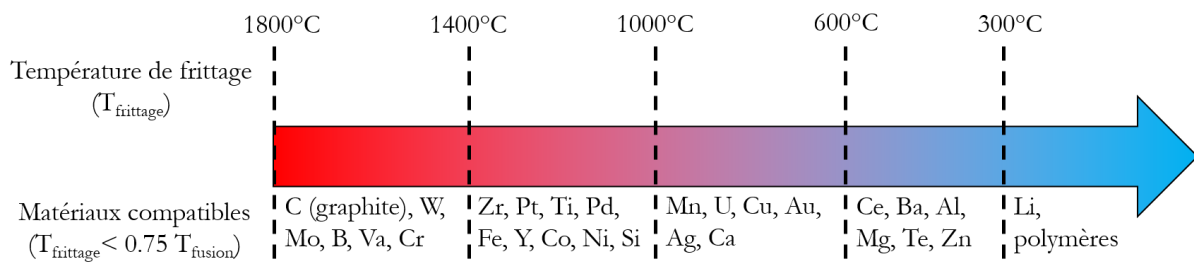


Figure I - 2 : Exemples de métaux et polymères compatibles dans différentes gammes de température.

La possibilité de combiner des matériaux aux propriétés différentes peut avoir un rôle majeur dans de nombreux domaines, notamment ceux du stockage et de la conversion d'énergie et de l'électronique. Le développement des batteries aux sels alcalins ou encore les matériaux multicouches combinant semi-conducteurs et métaux sont des exemples de ce qui peut être accompli par une bonne maîtrise de l'association de matériaux aux propriétés différentes¹¹. L'assemblage de métaux avec des céramiques diélectriques permet de réaliser des condensateurs céramiques multicouches qui s'avèrent essentiels pour la miniaturisation des composants électroniques utilisés dans de nombreux objets de la vie quotidienne comme le téléphone, la voiture ou encore les ordinateurs¹². Les procédés basse température pourraient aussi se démarquer par rapport au SPS et au MWS¹³ sur ces aspects multimatériaux.

Dans ce contexte, ce travail de thèse se concentre sur ces procédés à basse température et plus particulièrement sur le frittage hydrothermal, l'objectif étant d'identifier les paramètres moteurs de la densification ainsi que les mécanismes mis en jeu. Ainsi, la préparation des poudres, le choix du solvant et donc l'interaction poudre / solvant et les paramètres de frittage (la température, la vitesse de rampe de chauffe et la pression appliquée) sont des facteurs déterminants.

1.2 Frittage basse-température assisté par solvant : Principe et dispositifs

1.2.1 Frittage Hydrothermal

1.2.1.1 Historique

Les premiers chercheurs à travailler sur un procédé impliquant un ajout d'eau à une poudre sont D.M. Roy *et al.*¹⁴ de l'Université d'État de Pennsylvanie, au début des années 70, pour améliorer les propriétés mécaniques du ciment par compaction uniaxiale à 345 MPa sous 250 °C. Ensuite, les équipes japonaises de Sōmiya *et al.*¹⁵⁻¹⁸ ont élaboré des oxydes denses à partir de poudres métalliques en conditions hydrothermales avec le Hydrothermal Reaction Sintering (HRS) (les articles correspondant sont présents dans les Sintering Key Papers¹⁹), les conditions hydrothermales sont atteintes lorsque le solvant est dans un milieu fermé et que la température est supérieure à la température d'ébullition du solvant. Le développement du frittage hydrothermal a vraiment débuté grâce aux équipes de Yamasaki et Yanagisawa au Japon, dans les années 80. La mise en place d'un dispositif composé de deux pistons symétriques mobiles équipés de joints de Téflon a permis d'assurer un système fermé. De plus, les pistons sont équipés de réservoirs servant à récupérer les excédents de la phase liquide pendant la densification pour éviter que celle-ci ne reste emprisonnée dans les porosités du matériau. Ils ont nommé la technique « hydrothermal hot pressing » (HHP)²⁰. Contrairement au HRS la pression du HHP n'est pas induite par le liquide mais transmise par les pistons.

Depuis les travaux de Yamasaki et Yanagisawa en 1984, 146 documents comportant « Hydrothermal Hot Pressing » dans le titre ou les mots clés sont parus entre 1984 et 2022 avec un pic de production scientifique entre 2006 et 2009 et, en moyenne, 10 articles par an. Durant cette période, le Japon a le monopole du nombre de publications avec 121 documents. A partir de 2015, débutent les travaux à l'ICMCB axés sur le développement du procédé de frittage hydrothermal afin de cibler la densification, contrairement au HHP qui se concentre sur la compaction de poudres. Ainsi, le mot clé « Hydrothermal Sintering », équivalent du frittage hydrothermal (HS), compte 20 documents depuis 1984, avec un essor à partir de 2017 et une moyenne de 3 articles par an. En cumulant le nombre de publications qui utilisent les termes « Hydrothermal Hot Pressing » et « Hydrothermal Sintering » en mot clé ou dans le titre un nouvel essor est observé depuis le début des travaux de l'ICMCB (Figure I - 3). La répartition géographique des publications sur le frittage hydrothermal est dominée par la France, devant la Chine et la République Tchèque. D'autres procédés assistés par solvant se sont développés sous les noms de Cold Hydrostatic Sintering^{21,22}, Hydrothermal Cold Sintering²³ et le reactive Hydrothermal Liquid Phase Densification (rHLPD)²⁴ depuis 2016.

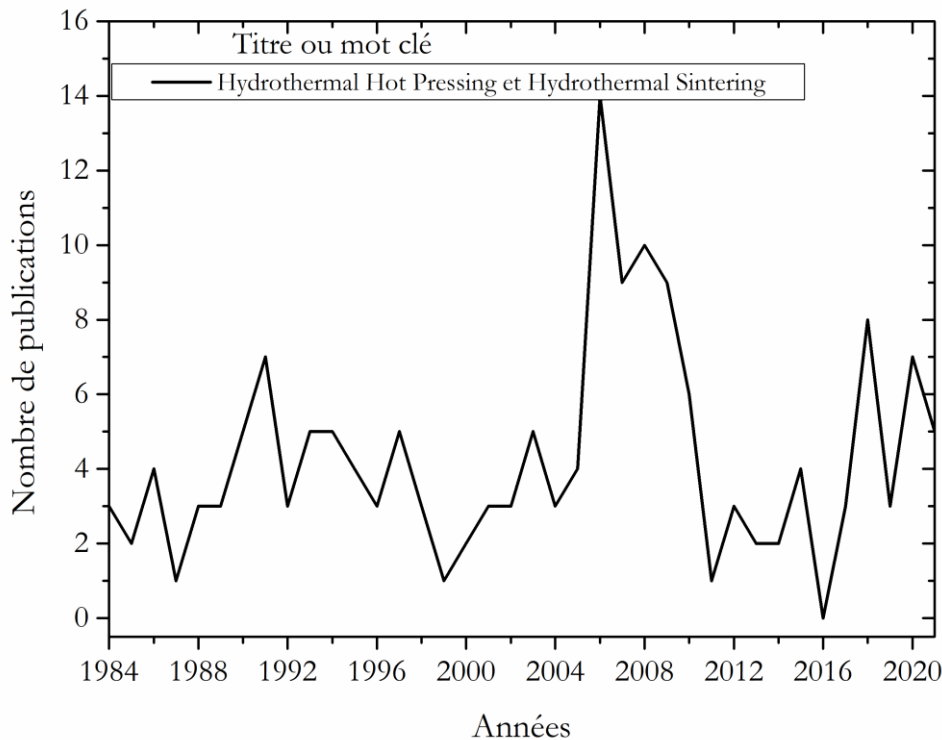


Figure I - 3 : Evolution du nombre de publications par an avec le terme « Hydrothermal Hot Pressing » et « Hydrothermal Sintering » (en bleu) dans le titre ou en mot clé.

1.2.1.2 Principe et dispositif

La spécificité du frittage hydrothermal est l'utilisation d'une phase liquide ajoutée, dès l'étape initiale, à la poudre à densifier sous haute pression et basse température dans un milieu confiné. Ainsi, le système se trouve en équilibre thermodynamique. Le pourcentage massique du couple poudre / liquide est un critère clé pour évaluer les conditions thermodynamiques (T , P) de l'espace poral (domaine monophasique (vapeur) ou biphasique (liquide / vapeur)). Ces conditions de système fermé permettent de maintenir une pression de vapeur importante ou de favoriser une quantité de liquide à l'interface dans le système.

Lorsque la phase liquide utilisée est l'eau alors le procédé est appelé frittage hydrothermal mais lorsque celle-ci est différente de l'eau il s'agit alors du frittage solvothermal.

Depuis 2017, dans le cadre d'une collaboration étroite avec le service Hautes Pressions de l'ICMCB, un nouveau dispositif de frittage hydrothermal a été breveté et mis en place au sein du laboratoire²⁵. Il permet de travailler jusqu'à 500 °C et sous 350 MPa, grâce à un design ingénieux des pistons qui permet aux joints en Téflon d'être éloignés de la zone chaude et l'utilisation de matériaux avec une résistance thermomécanique élevée, un superalliage à base de nickel. Ainsi, les joints permettent d'isoler le système de l'atmosphère tout en restant dans une zone froide car ces zones sont refroidies par un double système de

refroidissement, à savoir un circuit d'eau froide ($T = [15 - 20] \text{ } ^\circ\text{C}$) et des ailettes de refroidissement (voir Figure I - 4-b). Ces spécificités permettent d'accéder à des conditions expérimentales plus larges que celles du système de Yanagisawa (Figure I - 4-a), qui pour rappel permettait d'opérer à une température maximale de frittage de $350 \text{ } ^\circ\text{C}$ et une contrainte maximale de 140 MPa ²⁰.

La chauffe du dispositif est assurée par l'intermédiaire d'un collier chauffant en céramique qui chauffe uniquement la partie centrale de l'autoclave. Ce collier permet de contrôler la vitesse de montée en température de $1 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à $20 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, la précision de la mesure de la température est assurée par un thermocouple placé au plus près de l'échantillon.

La mise en place de ce nouveau dispositif a permis de lever certains verrous scientifiques notamment grâce à l'utilisation de plus fortes pressions, jusqu'à 350 MPa . Toutefois l'équipe de Yanagisawa disposait d'un autre dispositif pour travailler jusqu'à 220 MPa ²⁶, mais le système permettant de conserver l'étanchéité du système était composé de fils de cuivre et de coton compressés²⁰. Les conditions assurant un système fermé n'étaient, cependant, pas optimales avec ce second dispositif.

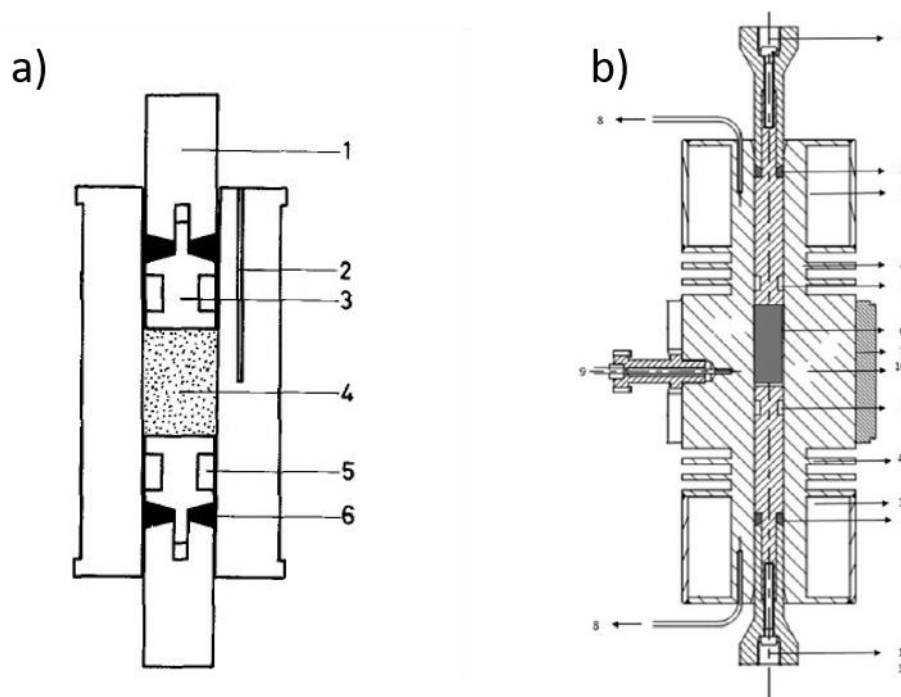


Figure I - 4 : a) Schéma du dispositif de frittage hydrothermal de l'équipe de Yanagisawa²⁰ 1) Poussoir 2) Thermocouple 3) Piston 4) mélange poudre + solvant 5) réservoir pour le retrait du solvant 6) Joint Teflon renforcé au Carbone et b) Dispositif de frittage hydrothermal de l'ICMCB²⁵ 1) Pistons 2) Joint Teflon renforcé en fibre de verre 3) Circuit d'eau de refroidissement 4) Ailettes de refroidissement 5) réservoir pour le retrait du solvant 6) Mélange poudre + solvant 7) Collier céramique chauffant 8) Thermocouple des joints 9) Thermocouple échantillon 10) Autoclave.

1.2.1.3 Matériaux réalisés par frittage hydrothermal

L'équipe de Yanagisawa a élaboré de nombreux matériaux entre les années 1990 et 2010, commençant par l'immobilisation des déchets radioactifs²⁷⁻²⁹, puis le frittage de billes de verres^{30,31}, de l'hydroxyapatite³²⁻³⁶,

de composite hydroxyapatite / verre³⁷ et de la zircone³⁸. Ils se sont aussi focalisés sur le frittage de la silice^{20,26,39-41}, l'élaboration de silice mésoporeuse^{42,43}, le frittage de matériaux métastables tels que la phase anatase du dioxyde de titane⁴⁴⁻⁴⁶, ou encore des carbonates de calcium⁴⁷⁻⁵⁰ et de strontium⁴⁷. L'objectif de ce procédé est de travailler à plus basse température que les procédés conventionnels, pour diminuer la consommation d'énergie. Après avoir montré l'impact d'un tel procédé sur la réduction de la consommation énergétique, ils ont concentré leurs travaux, à partir des années 2000, sur le recyclage du verre⁵¹⁻⁵⁴ et des rebuts lors de la production d'aciers⁵⁵. Ainsi ils ont pu valoriser un procédé peu énergivore orienté vers une action de recyclage de matière perdue et polluante.

D'autres équipes ont travaillé sur le frittage de la Zéolithe Y^{56,57} et ont obtenu des matériaux translucides denses (>98%) avec une porosité contrôlée à 200 °C sous 40 MPa.

Depuis 2015, des travaux sur le frittage hydrothermal sont réalisés à l'ICMCB et portent principalement sur la silice nanométrique car c'est un matériau modèle en raison de sa dissolution congruente et de son comportement en milieu hydrothermal bien connu. Les premières études ont montré l'intérêt de l'ajout d'eau pour favoriser le mécanisme de dissolution sous-contrainte⁵⁸. Ensuite il a été montré que l'ajout de minéralisateur tel que NaOH impacte non seulement la dissolution de la silice mais aussi la précipitation. En effet, la dissolution est favorisée par la présence du minéralisateur mais lorsque le minéralisateur est introduit à haute concentration alors une autre phase est stabilisée, ici le α -quartz⁵⁹. De plus, lorsque la concentration en minéralisateur est trop importante alors la précipitation devient limitante. Les espèces dissoutes sont transportées dans les réservoirs et ne participent pas à la densification. Ces études sur la silice ont pu aboutir à la mise en place d'un procédé de frittage de matériaux composites. Ainsi, le frittage hydrothermal de particules cœur@écorce de $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,34}\text{MnO}_3$ @ silice a permis d'élaborer des composites nanostructurés de type 0-3⁶⁰.

1.2.2 Cold Sintering Process

1.2.2.1 Historique

Le CSP est développé depuis 2016 par les équipes de Clive A. Randall à l'Université d'État de Pennsylvanie. Depuis, 136 documents ont été publiés avec le terme « cold sintering process » présents dans le titre et / ou dans les mots clés. D'après la base de données Scopus, 38 documents réfèrent Clive A. Randall dans les auteurs et 40 proviennent de l'Université de Pennsylvanie. La France ne compte que six publications axées sur le CSP. La Figure I - 5 montre l'évolution du nombre d'articles comportant « cold sintering process » dans le titre et / ou les mots clés. Le nombre d'équipes qui travaillent sur le procédé CSP est plus important, en raison principalement de sa facilité de mise en œuvre. Le frittage hydrothermal nécessite une maîtrise des hautes pressions et un dispositif spécifique. Ainsi de nombreuses équipes se sont intéressées au CSP en Europe, dont celles de Drouet⁶¹, et Joubert^{62,63} en France, et celle de Reaney^{13,64-67} en Grande-Bretagne. Un dispositif de CSP a également été mis en place à l'ICMCB depuis 2021⁶⁸.

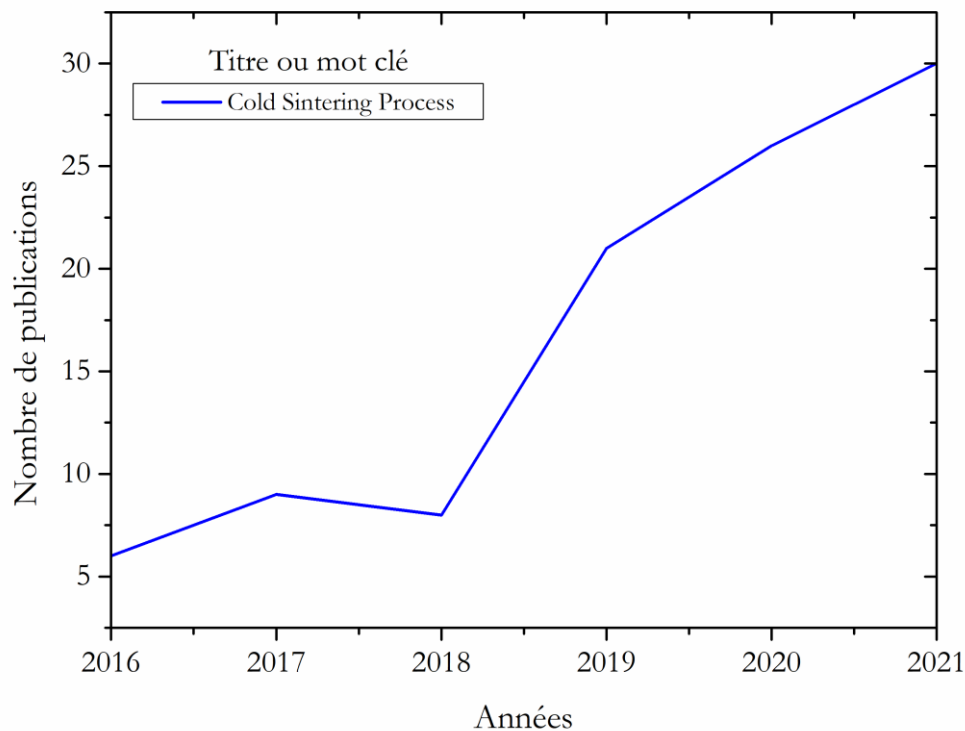


Figure I - 5 : Evolution du nombre de publications avec « Cold Sintering Process » dans le titre ou en mot clé.

1.2.2.2 Principe et dispositif

Comme cela est le cas pour le HS, une pression uniaxiale est appliquée à un système poudre / solvant sous température. Le CSP se déroule dans un milieu ouvert, c'est-à-dire que le solvant s'évapore au-dessus de sa température d'ébullition. Le domaine biphasique (liquide / vapeur) n'est pas favorisé. Le design du CSP est initialement une pastilleuse à laquelle un collier chauffant est ajouté (Figure I - 6). Des évolutions sur le design du moule, les aspects thermiques ou la mise en place de la dilatométrie *in situ* peuvent être mentionnées.

Pour résumer, le CSP est un procédé sous pression uniaxiale et température impliquant l'utilisation d'une phase liquide, dès l'état initial, dans un milieu ouvert.

Le procédé utilisé par l'Université de Pennsylvanie depuis 2016 leur permet de travailler sous des pressions appliquées très élevées, jusqu'à 700MPa⁶⁹, et jusqu'à une température de 350°C. Le design de la pastilleuse est très simple, toutefois plusieurs moyens de chauffage ont été étudiés avec l'utilisation d'un collier chauffant (Figure I - 6-c et d) ou de plaque chauffante (Figure I - 6-a et b) au niveau des pistons. La position du thermocouple est également un élément important, celle-ci pouvant générer des écarts de température par rapport à la température cible et un suivi plus ou moins précis.

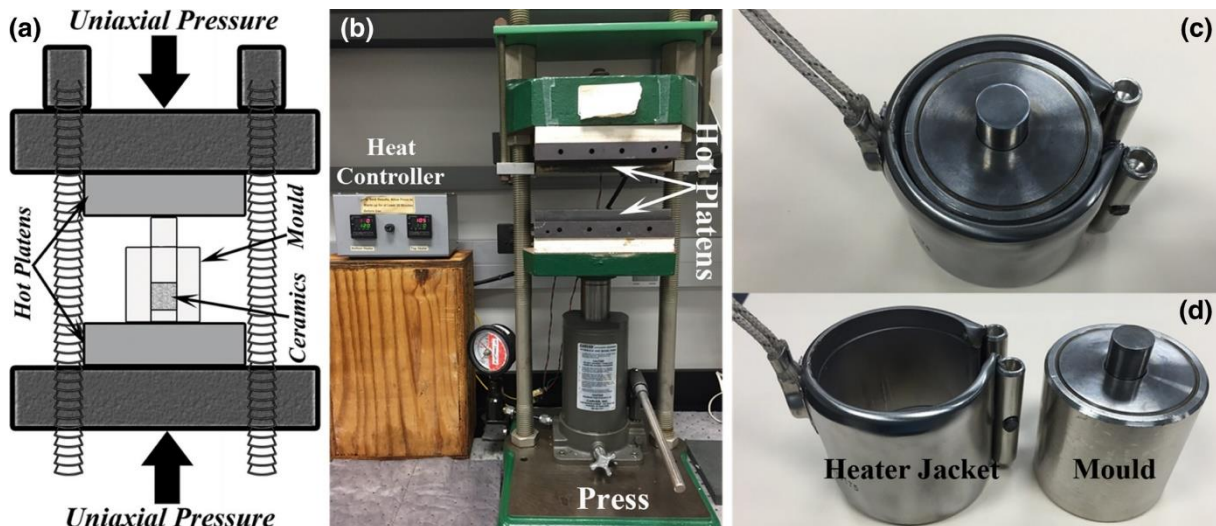


Figure I - 6 : (a) Représentation schématique d'un montage CSP avec chauffage à partir de plaque, (b) montage CSP avec chauffage au niveau des plaques, (c) photo de la pastilleuse CSP équipée du collier chauffant et (d) photo de la pastilleuse CSP et son collier chauffant⁷⁰.

1.2.2.3 Matériaux réalisés par CSP

Les premiers travaux de l'équipe de Clive A. Randall ont été axés sur les matériaux ferroélectriques^{70,71} et piézoélectriques⁷², sur les électrolytes⁷³, les cathodes lithium-ion⁷⁴, les semiconducteurs^{75,76} et des céramiques réfractaires comme la zircone⁷⁷⁻⁷⁹ ont également été étudiées. Dans une des premières publications sur le CSP, une liste de 45 matériaux inorganiques, densifiés par CSP, allant du binaire au quinquénaire est présentée⁸⁰. Depuis, des composites à matrice inorganique avec des renforts de carbone⁸¹ et de polymères^{75,82,83} ont pu être frittés par CSP et certains matériaux produits ont été valorisés dans un circuit électronique flexible.

La plupart de ces matériaux sont élaborés avec l'eau pure comme solvant, néanmoins d'autres études ont été réalisées avec de l'eau acidifiée avec de l'acide acétique pour le frittage de ZnO^{76,84,85}. Du point de vue de la chimie et de la diversité des solvants/ajouts, des évolutions notables ont été récemment proposées. L'étude la plus complète sur l'influence de l'interaction solvant / poudre a été réalisée sur BaTiO₃, s'inspirant de la synthèse hydrothermale⁸⁶ puis de l'utilisation de sels fondus⁸. Le contrôle de la chimie à l'interface entre le solvant et la poudre est prépondérant. Les équipes de l'Université d'État de Pennsylvanie ont utilisé le strontium (Sr²⁺) comme marqueur pour suivre les mécanismes de densification⁸⁷. En effet le Sr²⁺ est un ion connu pour s'incorporer facilement dans la structure de BaTiO₃, comme cela a pu être observé par frittage conventionnel⁸⁸ ou synthèse hydrothermale⁸⁹. Cette facilité de substitution du Sr²⁺ dans le réseau de BaTiO₃ permet de suivre le mécanisme de dissolution-précipitation. Il a été montré que des zones avec des grains de Ba_(1-x)Sr_xTiO₃ ont été observés à l'interface solide / liquide. Toutefois, le cœur des grains reste du BaTiO₃. Ainsi, la densification se déroule à l'interface solide / liquide, et l'orientation de la zone de contact entre deux grains, par rapport à la pression appliquée, influe sur la concentration en Sr²⁺ dans Ba_(1-x)Sr_xTiO₃. En effet, les zones les plus riches Sr²⁺ sont celles qui sont alignées avec la direction d'application de la pression, c'est-à-dire la direction pour laquelle les pressions sont plus faibles.

Le développement technologique du CSP a permis de réaliser une étude de « scale up », à l'issue de laquelle des céramiques de ZnO denses à 96 %, de 5 cm x 5 cm ont été réalisées¹⁰.

Les procédés de frittage hydrothermal et CSP ont de nombreuses similarités : l'ajout de solvant à la poudre dès l'étape initiale, l'application d'une pression uniaxiale élevée, les faibles températures de frittage, des rampes thermiques et des temps de frittage similaires. La caractéristique principale qui différencie les deux procédés est l'environnement de frittage, en système fermé pour le frittage hydrothermal et en système ouvert, pour le CSP. Néanmoins, les résultats de nombreux travaux sur le CSP seront utilisés par la suite pour illustrer l'interaction poudre / solvant qui est un paramètre clé pour la densification de matériaux à basse température et qui a été largement étudiée dans des études relatives au CSP.

1.2.3 Frittage hydrothermal et CSP : des environnements différents mais des mécanismes communs

Dans le cas du frittage hydrothermal comme du CSP, les mécanismes de densification sont différents de ceux observés par frittage en phase solide. En effet dans le cas du frittage en phase solide les céramiques sont réalisées conventionnellement sous traitement à haute température ($T > 1300^{\circ}\text{C}$) afin d'initier les mécanismes de transport à l'état solide. Les mécanismes de transport densifiant se font en volume tels que la diffusion en volume, la diffusion aux joints de grains et la déformation plastique. Plus de détails sur les mécanismes de frittage en phase solide sont donnés dans l'article des *Techniques de l'ingénieur sur les aspects physico-chimiques du frittage en phase solide*⁹⁰ et de façon plus détaillée dans l'ouvrage *Chimie-physique du frittage*⁹¹. Dans le cas du frittage hydrothermal et du CSP d'autres mécanismes sont mis en jeu comme le mécanisme de dissolution sous-contrainte rencontré en géologie.

1.2.3.1 Dissolution sous-contrainte

Dans le cas du frittage hydrothermal les mécanismes de densification sont régis par un phénomène géologique présent dans la croûte terrestre, la dissolution sous-contrainte⁹². La force motrice de la dissolution sous-contrainte est l'existence d'un gradient de contrainte intraparticulaire. Ce gradient de contrainte induit un gradient de potentiel chimique ($\Delta\mu_{tot}$). Trois étapes se distinguent : une première étape de dissolution avec le passage des espèces solides en espèces dissoutes, une seconde étape de transport des espèces dissoutes *via* la phase liquide vers la surface des pores, et enfin la précipitation des espèces dissoutes sur la surface des pores (Figure I - 7).

La dissolution a pour source de matière les points de l'interface solide/liquide où la contrainte est maximale. Si on considère qu'il existe un film liquide intergranulaire, la dissolution sera privilégiée dans cette zone intergranulaire, là où la pression du solide est la plus élevée. La force motrice de cette dissolution est la différence de potentiel chimique ($\Delta\mu_D$) de l'espèce entre le solide ($\mu_{s,1}$) et le film intergranulaire ($\mu_{l,1}$). le gradient de potentiel chimique $\Delta\mu_D$ (Équation I - 6) s'écrit

Équation I - 6

$$\Delta\mu_D = \mu_{s,1} - \mu_{l,1} > 0$$

Ensuite, intervient l'étape de transport des espèces dissoutes dans le film intergranulaire vers la phase liquide contenue dans la porosité où l'espèce est caractérisée par un potentiel $\mu_{l,2}$. La force motrice de ce transport (Équation I - 7) s'écrit :

Équation I - 7

$$\Delta\mu_T = \mu_{l,1} - \mu_{l,2} > 0$$

Enfin les espèces dissoutes dans le liquide poral vont conduire à une sursaturation par rapport à l'équilibre des surfaces solides moins contraintes où l'espèce est caractérisée par le potentiel chimique $\mu_{s,2}$. La force motrice de cette précipitation est définie par $\Delta\mu_P$ (Équation I - 8) :

Équation I - 8

$$\Delta\mu_P = \mu_{l,2} - \mu_{s,2} > 0$$

La force motrice de la dissolution / précipitation sous-contrainte $\Delta\mu_{tot}$ (Équation I - 9) est donc égale à :

Équation I - 9

$$\Delta\mu_{tot} = \Delta\mu_D + \Delta\mu_T + \Delta\mu_P = \mu_{s,1} - \mu_{s,2} > 0$$

En résumé, la présence de la phase liquide permet aux espèces dissoutes d'être transportées des surfaces où la contrainte est très élevée (zone de contact interparticulaire, $\mu_{s,1}$) jusqu'aux surfaces des particules les moins contraintes (surface des pores $\mu_{s,2}$), où les espèces dissoutes peuvent précipiter.

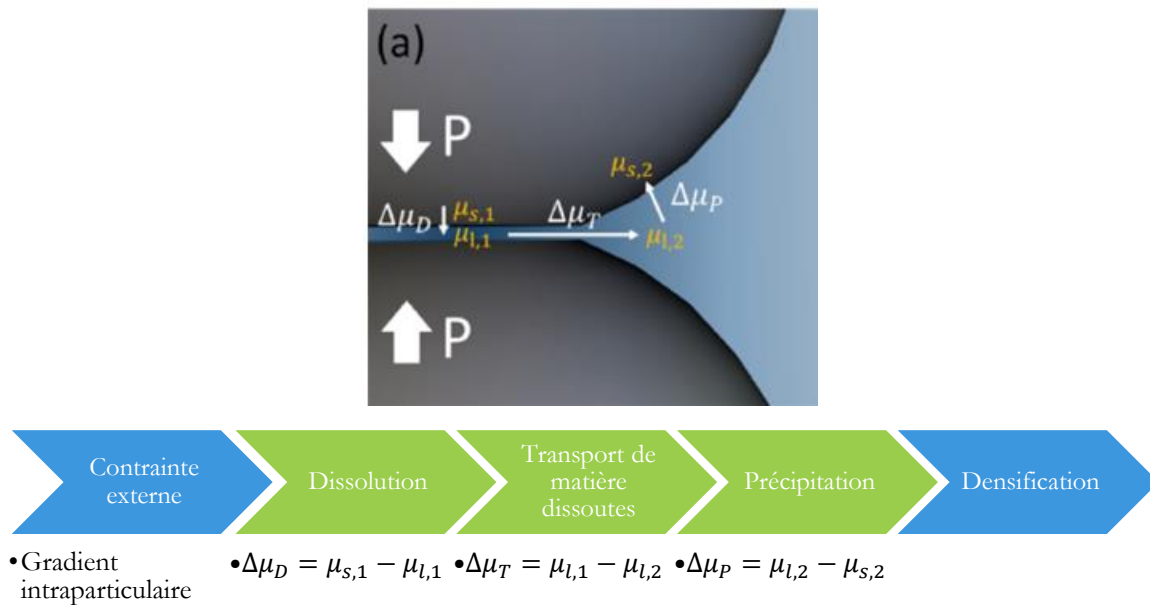


Figure I - 7 : Schématisation des étapes intervenant lors de la dissolution sous contrainte⁸⁵.

Dans le cas du CSP, les étapes qui interviennent ont d'abord été identifiées comme très semblables à celles du frittage en phase liquide (Figure I - 8). Pour le frittage en phase liquide, lors de la montée en température, des mécanismes similaires aux premières étapes du frittage en phase solide, permettent la densification par réarrangement (Etape 1 - Figure I - 8). Lorsque la température dépasse celle de la fusion d'un des composants alors une phase liquide se forme. Le couple phase liquide / phase solide a été associé de sorte que le solide soit soluble dans la phase liquide. La formation de la phase liquide va, dans un premier temps, favoriser le réarrangement des particules grâce à la diffusion du liquide entre les particules solides (Etape 2 - Figure I - 8). Dans un second temps la phase solide va se dissoudre et diffuser dans la phase liquide. Les cinétiques de transport de matière *via* la phase liquide sont plus élevées que celles en voie solide, une densification rapide par un mécanisme de dissolution-précipitation est ainsi observé (Etape 3 - Figure I - 8). Cette étape entraîne un changement de la taille des particules et de leur morphologie⁹³. L'étape finale de densification du frittage en phase liquide se caractérise par un remplissage des porosités inter particulaires par la phase liquide qui va se solidifier lors du refroidissement pour obtenir un matériau dense (Etape 4 - Figure I - 8). Certaines étapes peuvent apparaître simultanément (Figure I-9).

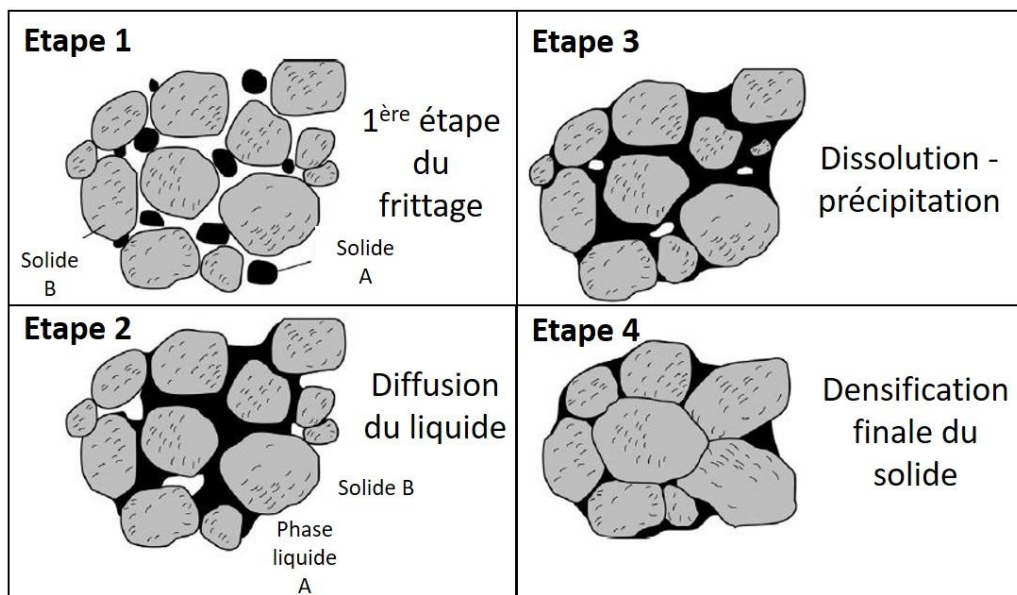
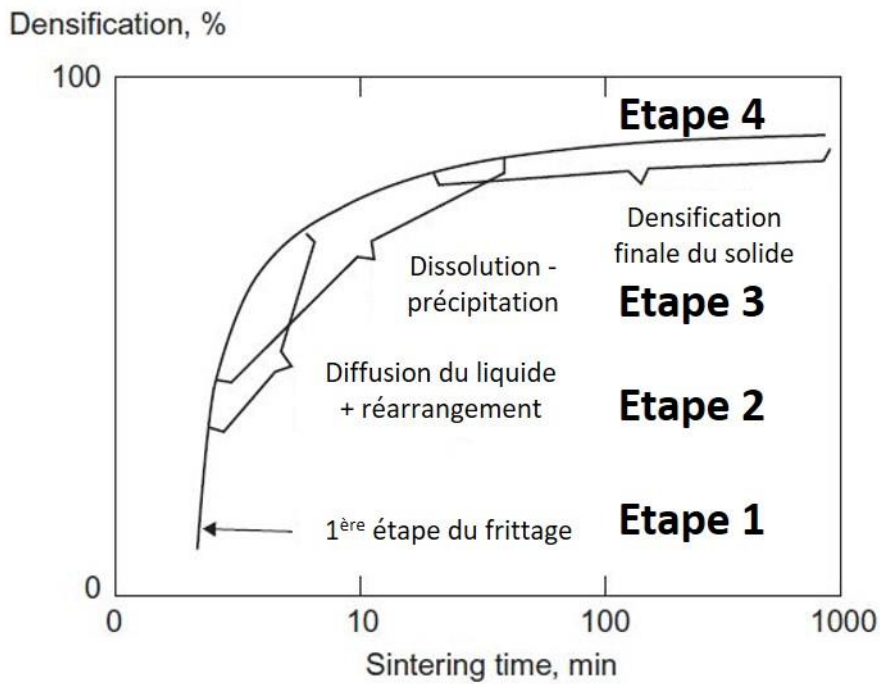


Figure I - 8 : Frittage en phase liquide : au-dessus) les différentes étapes au cours de la densification en fonction du temps de frittage, en dessous) Illustration schématique de chaque étape du frittage en phase liquide⁹³.

Il ne faut pas qualifier le CSP de frittage en phase liquide, en effet lors du CSP la phase liquide est présente à l'état initial et est éliminée par évaporation alors que par frittage en phase liquide la phase liquide se forme lors de la montée en température et se solidifie lors de la descente en température. Dans le cas du CSP, la phase liquide facilite le réarrangement des particules, qui peut de surcroît être exalté par le phénomène de dissolution qui débute aux extrémités des particules dès les très basses températures (Figure I - 9). Ensuite, intervient le mécanisme de dissolution - précipitation dont la force motrice est la même que pour le frittage hydrothermal (Figure I - 7). L'étape d'évaporation est déterminante lors de la densification par CSP. Elle permet d'obtenir un état sursaturé du liquide en espèces dissoutes entraînant leur précipitation et conduisant

à une densification du matériau. Cette évaporation existe aussi en frittage hydrothermal mais dans une moindre mesure (système fermé). Dans certains cas, le matériau qui précipite peut être amorphe, ainsi un traitement thermique supplémentaire est nécessaire pour induire la cristallisation et finaliser la densification⁸⁶. Néanmoins l'association CSP avec une étape de recuit conduit à des matériaux dont les microstructures sont plus fines et les propriétés améliorées par rapport aux matériaux obtenus directement par frittage conventionnel^{11,94}.

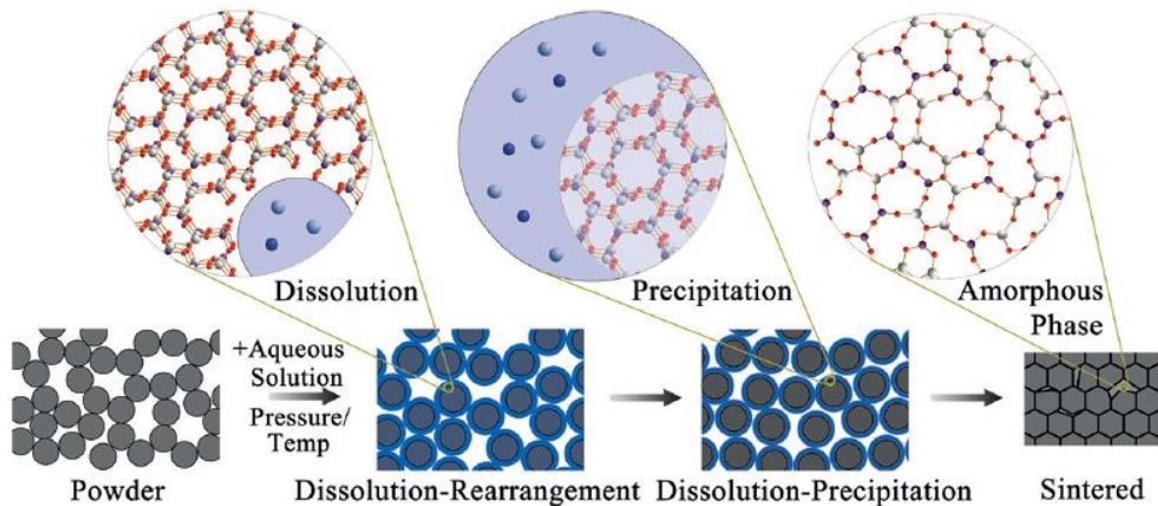


Figure I - 9 : Représentation schématique des mécanismes qui interviennent pendant un cycle de CSP⁹⁵.

1.3 Interaction poudre / solvant

Dans cette section l'aspect interaction poudre / solvant sera développé. En effet, dans l'étude du frittage basse température assisté par solvant, ce paramètre est déterminant au regard des mécanismes de dissolution – précipitation impliqués dans la densification. En particulier, la nature de la dissolution⁹⁶ va conditionner le choix du solvant.

1.3.1 Caractéristiques des poudres

Les caractéristiques de la poudre sont ici considérées, avec une attention particulière sur la taille des particules qui doit être nanométrique afin d'augmenter la réactivité au cours du frittage, comme cela a été démontré pour le frittage conventionnel. Dans ce cas, une diminution de la taille des particules par trois impacte la vitesse de retrait d'un facteur douze⁹⁷. La monodispersité en taille de la poudre, sa pureté ainsi que la morphologie et la chimie du surface (hydrophile, hydrophobe...) sont des paramètres qui impactent la densification.

La composition de la poudre va également avoir une influence sur le frittage, plus particulièrement dans le cas du frittage hydrothermal. En effet, les conditions fermées du frittage hydrothermal impliquent de parfaitement contrôler la pureté des poudres, aucun départ d'espèces chimiques hors du système n'étant

possible. Pour la silice, un traitement thermique est effectué au préalable de l'ajout de solvant afin d'éliminer toutes traces de composés organiques, résidus de la synthèse de la poudre⁵⁸. Ce traitement thermique permet d'éliminer toute contamination pouvant impacter la densification.

La chimie de surface, telle que l'hydroxylation va impacter la répartition de la phase liquide à l'état initial. En effet, la chimie de surface peut avoir un impact sur la mouillabilité, sur le caractère hydrophile et sur la réactivité lors du frittage.

Ensuite, la cristallinité de la poudre peut aussi avoir une influence sur la densification. Par exemple, dans le cas de SiO_2 , la phase cristalline stable, ici le quartz- α , va avoir une influence sur la cinétique de dissolution dans l'eau⁹⁸. En effet, la solubilité du quartz, dans l'eau, est plus faible que celle de la silice.

1.3.2 Caractéristiques des solvants

Les paramètres physico-chimiques du solvant utilisé tels que sa température d'ébullition, son pH, sa viscosité, sa polarité ainsi que sa mouillabilité, l'ajout ou non de minéralisateur, l'utilisation d'un co-solvant sont tous importants et peuvent impacter le chemin de frittage.

Dans ces travaux, nous utiliserons le terme « solvant » que ce soit à pression atmosphérique et température ambiante, conditions dans lesquelles son pouvoir de dissolution est faible, où à pression et température élevées où son pouvoir de dissolution est généralement exalté. En effet un solvant est, par définition, un liquide qui possède la propriété de dissoudre, or à température ambiante tous les liquides n'ont pas la propriété de dissoudre.

Les solvants peuvent être classés selon différentes caractéristiques : leur température d'ébullition, leur vitesse d'évaporation ou volatilité, et leur polarité. La volatilité d'un solvant dépend de : la pression de vapeur à la température étudiée, du point d'ébullition, du degré d'association entre le solvant et les espèces dissoutes, de la tension de surface du fluide, du taux d'humidité de l'air ambiant et bien d'autres paramètres⁹⁹.

La polarité définit la capacité de dissolution ou de solvataion des solutés. En effet, la solubilité d'un soluté polaire dans un solvant polaire est très forte, grâce aux interactions de Van der Waals. Le terme polaire ou apolaire est lié à l'existence ou non d'un moment dipolaire. Ce moment dipolaire est significatif de la présence ou non d'une symétrie dans la répartition des charges. Si la répartition est asymétrique alors il existe un moment dipolaire (Figure I - 10 – H_2O) et si elle est symétrique alors il n'existe pas de moment dipolaire comme dans le cas de BF_3 (Figure I - 10 – BF_3).

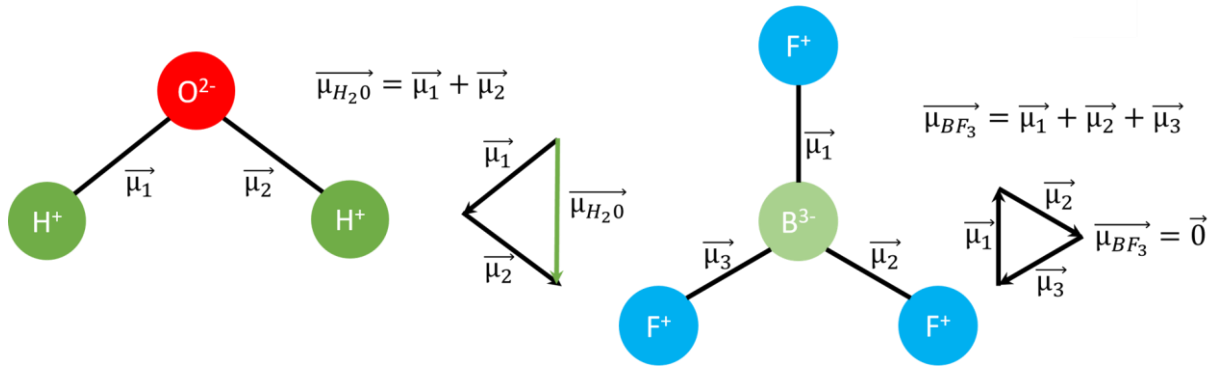


Figure I - 10 : Schématisation d'une molécule polaire H_2O et d'une molécule apolaire BF_3 .

Les solvants polaires sont donc composés de molécules polaires, comme H_2O . La polarité d'un solvant est caractérisée par une constante diélectrique (ϵ'), qui pour les solvant polaires est généralement supérieure à 50%. Ces derniers sont classés en deux catégories, les solvants polaires protiques et aprotiques. Ils se différencient par leur capacité à libérer ou non des ions H^+ , cette capacité est appelée la proticité. Un solvant polaire protique est donc capable de libérer facilement des ions H^+ contrairement à un solvant polaire aprotique. Néanmoins, la classification n'est pas toujours triviale. En effet, des molécules caractérisées comme polaires aprotiques peuvent être déprotonées facilement. C'est pourquoi dès les années 60, A. J. Parker a introduit le terme de donneur de liaison hydrogène conduisant de fait à deux catégories, les donneurs de liaison hydrogène et les non donneurs de liaison hydrogène. C'est l'anion formé qui détermine la force de solvatation du solvant : plus il est petit plus la liaison hydrogène est forte. Ceci conduit à la classification suivante, de l'anion qui a la plus grande force de solvatation à la plus faible : $OH^- , F^- \gg Cl^- > Br^- > N_3^- > I^- > SCN^-$ ¹⁰⁰.

La formation des liaisons hydrogène a donc une influence sur la solubilité des espèces polaires dans un solvant polaire. C'est le principe du « similia similibus solvuntur » qui veut dire « un semblable solvate son semblable ». De plus le caractère hydrophile d'un matériau, traduit par sa capacité à former des liaisons hydrogène avec l'eau, doit aussi être considéré. Les matériaux hydrophiles auront donc une dissolution élevée dans l'eau contrairement aux matériaux hydrophobes.

Pour résumer, il existe de nombreuses caractéristiques pour un solvant. Dans le cas du frittage basse température assisté par solvant, l'eau est principalement utilisée, que ce soit par frittage hydrothermal⁵⁸ ou CSP^{63,65,70,101}. En raison de son caractère polaire protique et de sa faculté à former des liaisons hydrogène, l'eau est le meilleur candidat pour jouer le rôle de solvant. De plus son utilisation comme solvant ajoute une contribution supplémentaire aux enjeux de respect de l'environnement du frittage basse température. Néanmoins, dans quelques études, un minéralisateur est ajouté à l'eau. Par définition un minéralisateur modifie les caractéristiques de l'eau pour exalter la dissolution de substances minérales. Dans le cas du frittage hydrothermal, l'utilisation d'un minéralisateur, NaOH, a permis, pour la première fois de réaliser une céramique de α -quartz à une densification relative de 98 %, à partir de silice avec une concentration de

2 M en NaOH dans l'eau sous 300 °C et 350 MPa pendant 90 min⁵⁹. Tout comme avec NaOH le pH du solvant a une influence sur la dissolution ainsi, en y ajoutant un acide, il a été possible d'élaborer, par frittage hydrothermal et CSP, des céramiques de ZnO à un taux de densification de 95 %⁸⁵. De plus les conditions de frittage du CSP permettent l'utilisation d'une plus grande diversité d'ajouts, des solvants organiques¹⁰², le mélange de sels fondus (NaOH-KOH)⁸ ou encore de flux tel que Ba(OH)₂·H₂O^{103,104} ce qui a permis de réaliser une céramique dense de BaTiO₃ en une seule étape.

1.3.2.1 Les solvants en HS et CSP

La température d'ébullition du solvant doit être inférieure à la température de frittage afin de limiter l'évaporation du solvant, même si celle-ci est inévitable dans le système ouvert du CSP¹⁰⁵, sauf dans le cas particulier de l'utilisation des flux d'hydroxydes ou des sels fondus qui ne s'évaporent pas⁸. Dans le cas du frittage hydrothermal, le milieu confiné nécessite une plus grande sélectivité dans le choix des solvants, l'utilisation d'acide peut par exemple avoir des répercussions sur la pérennité de l'autoclave en inconel. Néanmoins, dans le cas d'un solvant avec une température d'évaporation basse, le frittage en condition fermée présente l'avantage de conserver l'état liquide du solvant plus longtemps que dans des conditions ouvertes, ce qui permettra ainsi d'augmenter les interactions entre la poudre et le solvant et donc la quantité d'espèces dissoutes.

1.3.3 Discussion sur les interactions poudre / solvant

1.3.3.1 La dissolution

Pour le frittage basse température assisté par solvant il y a différentes voies qui peuvent mener à la densification, comme le montre la Figure I - 11⁹⁶. Le chemin le plus simple est la dissolution congruente, où l'espèce qui précipite est la même que celle qui se dissout avec la même stœchiométrie. En revanche, la dissolution non-congruente correspond à une dissolution préférentielle d'ions et conduit à un matériau dont la stœchiométrie est différente du matériau initial.

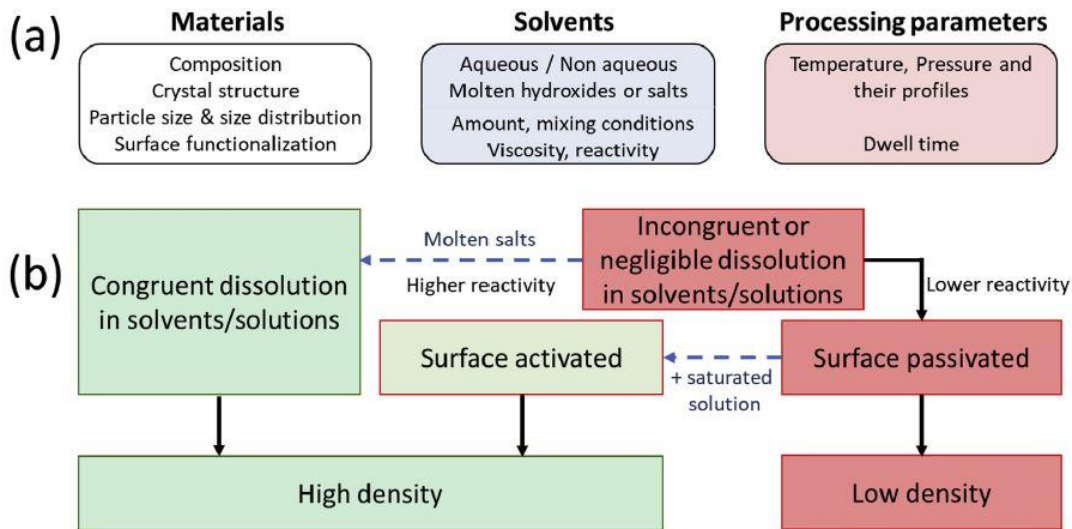


Figure I - 11 : Récapitulatif des caractéristiques de la poudre, du solvant, des paramètres du procédé et des différents chemins qui mènent à la densification en fonction du type de dissolution congruente ou non-congruente⁹⁶.

1.3.3.1.1 Matériaux à dissolution congruente

La dissolution d'un matériau est congruente lorsque les espèces dissoutes sont dans des proportions stœchiométriques identiques à celles du matériau considéré.

La silice est un matériau modèle pour le frittage basse-température car sa dissolution congruente dans l'eau lui permet d'être le candidat idéal pour une étude du frittage hydrothermal comme montré dans les travaux réalisés à l'ICMCB¹⁰⁶.

ZnO est un autre exemple de matériau modèle dont l'étude a permis d'étudier les mécanismes qui interviennent lors de la densification par frittage basse température assisté par solvant. Les conditions de frittage ne permettent pas de suivre *in situ* des mécanismes de densification, ainsi afin de mieux comprendre les mécanismes qui interviennent, une méthode de simulation dynamique des réactions chimiques à l'échelle atomique (ReaxFF) a été utilisée^{107,108}. Elle permet de simuler les réactions chimiques qui peuvent intervenir à l'interface solide / liquide^{107,109}.

1.3.3.1.2 Matériaux à dissolution non-congruente

La dissolution non-congruente a lieu lorsque les concentrations des espèces libérées en solution ne correspondent pas à la stœchiométrie du matériau de départ. Ce phénomène conduit à la formation d'une surface passivée et freine la densification. Pour contourner ce problème il est possible de charger le solvant en espèce ionique identique à celle qui a la solubilité la plus élevée. Ainsi, on inhibe la dissolution de l'espèce et la surface reste disponible pour la précipitation. Dans le cas de BaTiO₃, en présence d'eau les ions Ba²⁺ vont se dissoudre de façon préférentielle par rapport aux ions titane (Ti⁴⁺). Cette dissolution des ions Ba²⁺ entraîne la formation de carbonate de baryum (BaCO₃)^{110,111}. Un traitement thermique à 900 °C est alors réalisé pour éliminer la présence de BaCO₃, formé aux joints de grains et finaliser la densification (Figure I

- 12-a). La céramique obtenue a alors des propriétés diélectriques similaires à celles obtenues à partir d'un frittage conventionnel (Figure I - 12-b (après CSP) Figure I - 12-c (après CSP et traitement thermique à 900 °C). Dans une autre étude le solvant utilisé est une suspension de TiO₂ et d'hydroxyde de baryum (Ba(OH)₂) dans de l'eau, avec un ratio molaire de 1 : 1.2 (TiO₂: Ba(OH)₂). L'ajout de Ba(OH)₂ permet de jouer sur la solubilité préférentielle des ions Ba²⁺ dans l'eau, mais cette stratégie ne permet pas d'éviter la formation de BaCO₃ aux joints de grain pendant le frittage à 180°C.

Afin de contourner la dissolution non-congruente des ions baryum (Ba²⁺) dans l'eau, d'autres solvants ont été étudiés. Le choix des sels fondus (NaOH/KOH) a été fait car ils sont connus pour être adaptés à la synthèse de plusieurs oxydes à basse température^{112,113}. Contrairement aux solvants aqueux, en présence de BaTiO₃, il n'y a pas de dissolution préférentielle de Ba²⁺, les interactions entre Na⁺ et K⁺ avec la surface de BaTiO₃ permettant de prévenir les effets d'une dissolution non-congruente⁸.

L'étape initiale de mélange consiste en un mélange de poudres et les sels fondent lors de la montée en température. La viscosité d'un sel fondu est très élevée⁹⁶, contrairement à un solvant aqueux, et la densification est quasi-totale. Dans les conditions spécifiques du CSP, l'utilisation d'une chimie plus complexe peut s'avérer prometteuse. Elle est plus facile à mettre en œuvre que dans le cas du frittage hydrothermal en milieu fermé.

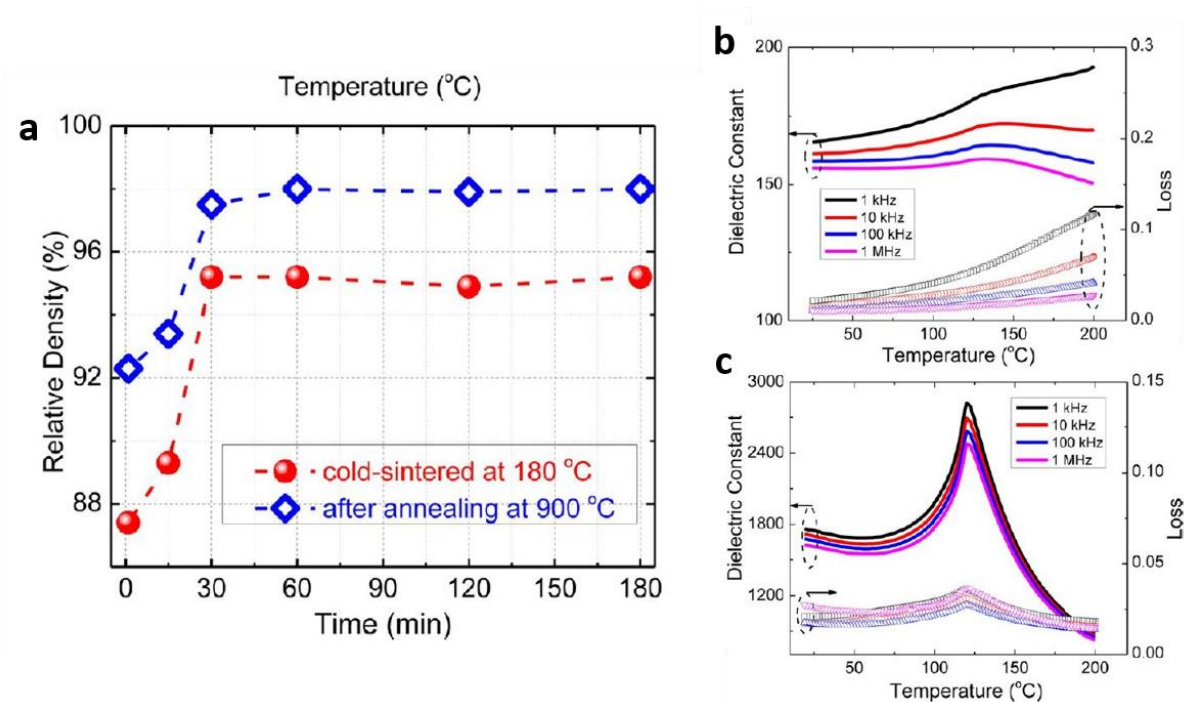


Figure I - 12 : a): Evolution de la densification après CSP sans recuit (rouge) et avec recuit (bleu), b) évolution des propriétés diélectriques du matériau fritté par CSP sans recuit et c) avec recuit⁸⁶.

1.3.3.1.3 Autres chemins vers la densification

- Transformation de phase : (A→B)

Outre le fait d'éviter la dissolution non-congruente grâce à la compréhension de la chimie des interfaces solide / liquide, il existe d'autres chemins vers la densification.

- Par exemple, dans le cas de la silice le changement de phase cristalline au cours du frittage, avec une poudre initialement amorphe qui cristallise en quartz- α par CSP¹¹⁴ et frittage hydrothermal⁵⁹. Ici l'ajout de minéralisateur (NaOH) dans l'eau permet de former la phase cristalline métastable de quartz- α . Les hypothèses de mécanismes seront présentées dans l'étude de cas de la silice (voir partie 1.5.1, page 37).
- Un autre exemple est celui de la transformation en spinelle de la phase phenacite de LiMoO_4 , par l'utilisation d'une pression très élevée (700 MPa) à 120 °C avec l'eau¹¹⁵. La pression élevée est un paramètre déterminant du changement de phase allotropique.
- Formation d'un nouveau composé par frittage réactif : (A+B→C, A →B+C)
 - La formation d'une phase pure de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a pu être obtenue après 180 min de palier, avec une densification de 89%, avec l'oxyhydroxyde de fer ($\alpha\text{-FeOOH}$) combiné avec un solvant, le trichlorure de fer (FeCl_3), sous 530 MPa et 310 °C⁹⁶.
 - Pour BaTiO_3 le dopage par substitution des ions Ba^{2+} par les ions Sr^{2+} peut être réalisé *in situ* par CSP⁸⁷ en présence d'une suspension d'hydroxyde de strontium ($\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Ces quelques exemples montrent que la chimie au cœur des interactions poudre / solvant est cruciale dans les mécanismes de densification par frittage à basse température. La dissolution congruente est la voie la plus simple pour densifier un matériau via un procédé assisté par solvant. Néanmoins, les nombreux travaux réalisés en CSP ont permis d'ouvrir plusieurs voies vers la densification de matériaux dont la dissolution est plus complexe et / ou la solubilité trop faible, les études menées sur BaTiO_3 par CSP en sont une illustration très convaincante.

1.3.3.2 Chimie de surface et mouillabilité

Dans le contexte du frittage à basse température assisté par solvant, peu d'études se sont concentrées sur l'étape initiale de mélange entre la poudre et le solvant, cette étape est pourtant déterminante. En effet les interactions physico-chimiques telles que la formation des liaisons hydrogène, les interactions de Van der Waals, la tension de surface vont jouer un rôle déterminant sur la répartition et la désorption du solvant. L'étape de formation du cru avant frittage aura également un impact important, l'influence de la pression capillaire et la répartition de la phase liquide dans l'espace poral seront à considérer.

Le phénomène de mouillabilité est gouverné par les tensions de surface (SG, SL et SV) et la viscosité, elle, peut être caractérisée par la mesure d'un angle de mouillage, ou angle de contact. De manière générale la mesure de l'angle de contact est réalisé sur une surface plane, parfaitement lisse et constituée d'un matériau

pur. Dès que la phase liquide est déposée sur la surface plane, un équilibre s'établit. Cet équilibre, entre les phases gazeuse, liquide et solide est défini par la présence d'un point triple caractérisé par un angle θ (Figure I - 13). Cet angle de contact a été défini par l'équation de Young-Dupré^{116,117} (Équation I - 10). En fonction de la valeur de cet angle on peut définir la mouillabilité de la surface (Figure I - 13), dans le cas de l'eau on parle de surface hydrophobe pour $\theta > 90^\circ$ et hydrophile pour $\theta < 90^\circ$.

Équation I - 10

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma}$$

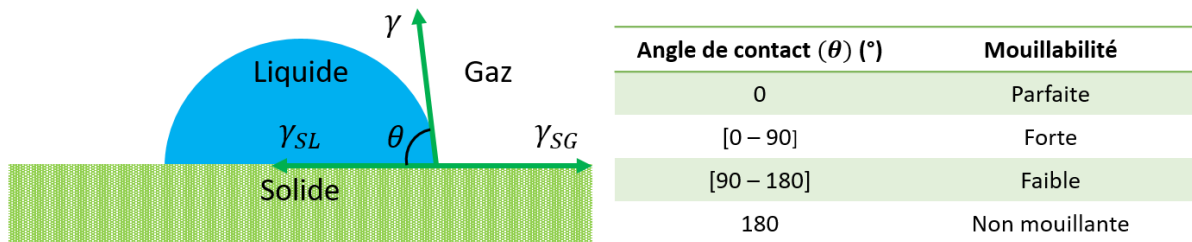


Figure I - 13 : Schématisation de la détermination de l'angle de contact et un tableau récapitulant la signification de sa valeur.

Dans le cas du frittage basse température, une mouillabilité élevée sera favorable à la bonne répartition du solvant à la surface des particules. Dans le cas où le solvant est majoritairement de l'eau on parlera de caractère hydrophile lorsque la mouillabilité est élevée.

Ce caractère hydrophile de surface a été corrélé à la densité d'hydroxyles de surface dans le cas de la silice, aussi appelés silanols (SiOH). Plus la densité de silanols à la surface augmente, plus les particules sont hydrophiles¹¹⁸.

Une autre étude montre l'impact des silanols de surface sur leur affinité à former des liaisons hydrogène avec l'eau¹¹⁹. La Figure I - 14, montre la classification des siliciums de surface en fonction des espèces avec lesquelles ils sont liés. Cette classification va de Q² à Q⁴ : pour Q² deux fonctions hydroxyles sont liées formant un silanol géminé, alors que pour Q⁴ un réseau de pont d'oxygène est formé, nommé groupe siloxane. Q³ fait référence à un silanol isolé lié à un seul hydroxyle. Il existe une forme intermédiaire entre Q² et Q³, les silanols vicinaux qui sont la jonction entre deux silanols isolés par une liaison hydrogène. Ces liaisons hydrogène permettent à l'eau d'être adsorbée à la surface des particules, ce qui permet à l'angle de contact de diminuer comme le montre la Figure I - 14.

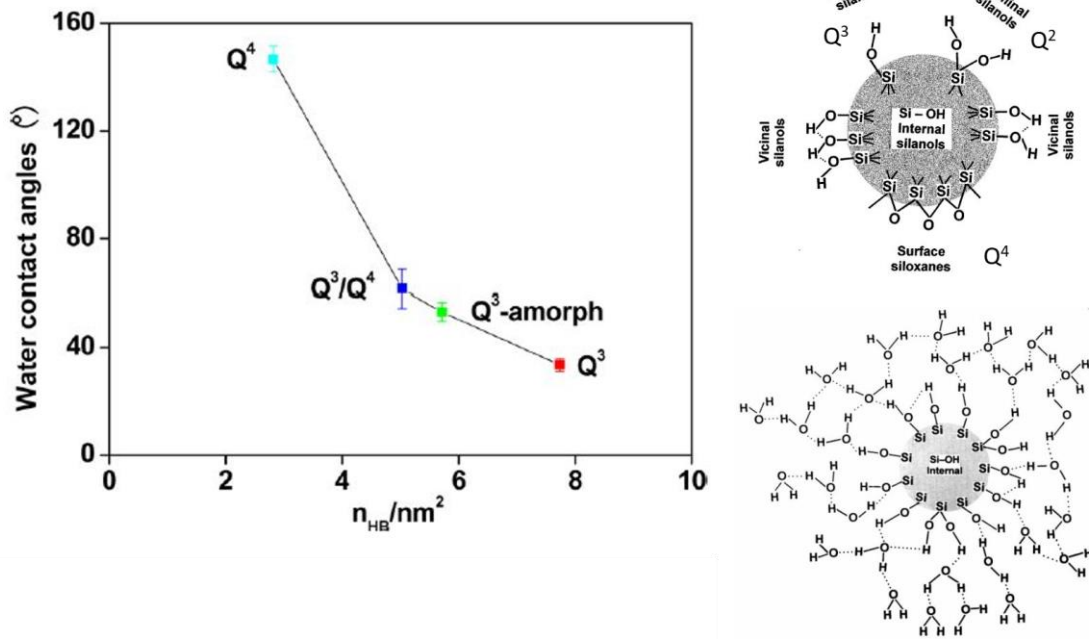


Figure I - 14 : Evolution de l'angle de contact en fonction de la nature des silanols de surface (gauche) ¹¹⁸ et représentation des différents silanols de surface et la formation de liaison hydrogène avec l'eau environnante (droite) ¹¹⁹.

1.3.3.3 Répartition du solvant au sein de la poudre à l'état initial

Dans les études de frittage basse température assisté par solvant, il existe deux catégories de protocoles :

- Ajouter directement le mélange poudre / solvant dans l'enceinte (pastilleuse pour le CSP et autoclave pour le frittage hydrothermal) puis appliquer la pression uniaxiale cible à froid pendant 5 à 10 min avant de chauffer⁷⁷, une alternative consiste à placer dans l'enceinte un cru hydraté, préalablement compacté par pressage uniaxial et compression isostatique à froid¹²⁰.
- Ajouter directement le solvant sur le cru sec après sa préparation par simple pressage uniaxial dans l'enceinte de frittage, méthode utilisée dans le cadre d'études par FLASH/SPS¹²¹.

Dans le cas du milieu poreux, sous forme de cru compacté, en présence de solvant, la phase porale est complétée par le liquide, mais pas forcément dans sa totalité car cela dépendra de la quantité de solvant. Sa distribution va être guidée par la pression capillaire (P_c), qui dépend du diamètre des pores et de la tension superficielle. La loi de Laplace est définie par l'Équation I - 11 dans le cas où la porosité est modélisée en forme de cylindre.

Équation I - 11

$$P_c = \frac{4 \times \gamma}{d}$$

Où d est le diamètre du pore et γ la tension de surface.

La taille des porosités est directement reliée à la taille des particules. Plus elles sont petites plus le diamètre des pores est petit et plus P_c est élevée. Dans le cas où la distribution en taille des particules n'est pas homogène alors un gradient de pression capillaire sera présent dans le cru ce qui entrainera un mécanisme de succion du liquide vers les porosités de petites tailles. Ce phénomène induira une hétérogénéité dans la répartition du solvant dans le cru.

1.4 Mécanismes de frittage

1.4.1 Force motrice du frittage

1.4.1.1 Aspect thermodynamique

L'aspect thermodynamique de la densification a été présenté dans la partie 1.1 page 6, se caractérisant par la réduction de l'énergie superficielle (Équation I - 1). La compétition entre le grossissement granulaire, mécanisme non densifiant, et la densification est mise en exergue par l'Équation I - 2.

1.4.1.2 Aspect cinétique

Outre l'aspect thermodynamique qui dépend de la diminution des interfaces solide / gaz en faveur des interfaces solide / solide, l'aspect cinétique de la réduction de l'énergie superficielle va être favorisé par d'autres facteurs tels que le rayon de courbure des particules, la température ou encore la pression appliquée⁴.

1.4.2 Modélisation analytique du frittage

La modélisation des étapes de frittage permet de déterminer les chemins de transport de matière conduisant à la densification ainsi que les énergies d'activation associées. Ainsi par des études cinétiques, il est possible de déterminer, grâce à des modèles analytiques, quels sont les mécanismes qui interviennent lors de la densification et leur énergie d'activation, pour chacune des étapes du frittage. En effet, comme présenté précédemment, il existe trois étapes dans le frittage (Figure I - 1) ; pour chacune de ces étapes il est possible de déterminer les mécanismes qui interviennent. Néanmoins, dans le cas où la densification implique plusieurs mécanismes concomitants, alors la cinétique de frittage sera contrôlée par l'étape limitante. Cette partie se concentrera sur les modèles basés sur la loi cinétique à deux particules de Coble¹²² inspirée par les travaux des modèles par diffusion de Herring¹²³ et de Kingery et Berg¹²⁴.

Le transport de matière s'effectue *via* différents chemins de diffusion aux interfaces (surface des grains ou joints de grains) et dans le volume des grains (Figure I - 15). Dans les deux cas ils contribuent à la croissance des cous entre les particules, mais seuls les mécanismes de transport ayant pour source de matière les joints de grains ou les dislocations sont densifiants (rapprochement des centres des particules).

Les modèles de frittage par diffusion sont régis par le flux de lacunes¹²². Ce flux est induit par leur gradient de potentiel chimique qui dépend d'un gradient de pression. La pression de la matière à l'interface a pour origine la tension de cette interface associée à sa courbure. Ainsi, tout gradient de courbure de la surface va générer un gradient de pression et donc un flux de lacunes qui correspond à un flux inverse de matière. La

concentration la plus élevée en lacunes se trouvant à la surface extérieure du cou, le puit de matière se situe dans cette zone (Figure I - 15).

Plus de détails sur les mécanismes de frittage en phase solide sont donnés dans l'article des *Techniques de l'ingénieur sur les aspects physico-chimiques du frittage en phase solide*⁹⁰ et de façon plus détaillée dans l'ouvrage *Chimie-physique du frittage*⁹¹.

Mécanisme (n°)	Chemin de diffusion	Source de la matière	Destination de la matière	Mécanisme densifiant ?
1	Diffusion en surface	Surface	Cou	Non
2	Diffusion en volume	Surface	Cou	Non
3	Transport en phase vapeur	Surface	Cou	Non
4	Diffusion au joint de grain	Joint de grain	Cou	Oui
5	Diffusion en volume	Joint de grain	Cou	Oui
6	Diffusion en volume	Dislocations	Cou	Oui

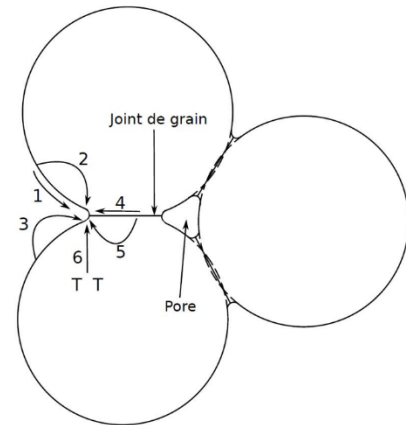


Figure I - 15 : Schéma du frittage en phase solide entre deux particules sphériques et les différents chemins de diffusion associés ou non à des mécanismes densifiants¹²⁵.

Ainsi, en fonction de la source (joint de grain, surface ou dislocation) et du chemin emprunté par la matière, les cinétiques de frittage vont être différentes. L'Équation I - 12 établie par Coble¹²² permet d'étudier la cinétique de frittage à partir de l'évolution du retrait en fonction du temps :

Équation I - 12

$$\varepsilon^P = \frac{k_0}{T} t$$

où ε est le retrait, k_0 une constante dépendant du matériau, T la température de frittage et t le temps. Ensuite, P est le coefficient du mécanisme limitant, les valeurs déterminées par Coble sont répertoriées dans le Tableau I - 6.

Tableau I - 6 : Valeur du coefficient P en fonction du mécanisme limitant la densification (voir Figure I - 15)

Mécanisme (n°)	P
2	-
4	2-3
5	2-2,5
6	1,5

La loi du frittage à deux particules établie par Coble a été présentée, elle est à la base de nombreux modèles cinétiques utilisés pour décrire le premier stade du frittage et ce pour divers types de frittage, comme décrit succinctement par la suite et détaillé plus amplement dans le chapitre 5.

1.4.2.1 Le frittage naturel

La loi de frittage utilisée par Coble en 1958 pose plusieurs hypothèses¹²². Tout d'abord, concernant l'aspect géométrique, sont considérés la conservation de la forme sphérique au cours du frittage et un joint de grain qui reste plan. Cette loi établie par Coble, n'est valable que dans les premières étapes du frittage, avant que les joints de frittage commencent à coalescer, c'est à dire dans les dix premiers pourcent de retrait mesurés¹²². Le modèle cinétique a été présenté par Johnson¹²⁶ puis utilisé par Woolfrey¹²⁷, de la forme suivante :

Équation I - 13

$$\varepsilon'(t) = \frac{k_0}{T} e^{-(Q/RT)} \varepsilon^{1-P}$$

avec $\varepsilon'(t)$ la vitesse de retrait, P le coefficient du mécanisme limitant de la 1^{ère} étape du frittage, Q l'énergie d'activation du mécanisme, ε le retrait, R et T respectivement la constante des gaz parfaits et la température.

L'Équation I - 13 permet de déterminer l'énergie d'activation et le coefficient du mécanisme limitant la densification dans les premières étapes du frittage à partir de l'évolution du retrait.

1.4.2.2 Le frittage en phase liquide

Dans le cas du frittage en phase liquide, Kingery^{128,129} a travaillé sur le même type de modèle avec deux particules en contact avec la présence d'une fine couche de liquide autour des particules. Les équations présentées par Kingery sont de la forme :

Équation I - 14

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} \sim t^{1/P}$$

Le coefficient P , déterminé par l'Équation I - 14, a la même signification que dans le cas du frittage en phase solide (partie 1.4.2.1, page 35) alors que dans le cas du frittage en phase liquide ces valeurs sont significatives de mécanismes propres au frittage en phase liquide (Figure I - 8). Ainsi, pour $P = 2$ le mécanisme limitant

est la réaction de dissolution, et si $P = 3$ alors le mécanisme est contrôlé par la diffusion dans le film liquide inter particulaire .

1.4.2.3 Le frittage sous contrainte

Lors des premières étapes du frittage sous contrainte, la densification se fait par la combinaison du réarrangement particulaire par glissement, par fracture des particules, et par la modification de la forme de la surface par déformation plastique ou par diffusion¹³⁰. Dans cette étape du frittage, seule la diffusion sera limitante, en effet les autres mécanismes sont considérés comme instantanés¹³¹. Il a été démontré par Coble que l'Équation I - 12 est applicable au procédé sous contrainte si l'on ajoute le terme dépendant de la pression appliquée à la constante k_0 qui devient Équation I - 15¹³¹ :

Équation I - 15

$$k_0 = k'_0 \left(\gamma + \frac{p_A a}{\pi} \right)$$

Avec γ la tension de surface, p_A la pression appliquée et k'_0 une constante.

Plus généralement, plusieurs modèles sont utilisés dans la littérature pour décrire le frittage sous charge associés à des procédés non conventionnels, en particulier le SPS : le modèle de Norton (HP) avec les approches développées par Bernard-Granger¹³², Langer¹³³, Antou¹³⁴, etc., le modèle micromécanique de Norton-Green¹³⁵ (métaux), et les modèles d'Olevsky¹³⁶.

En ce qui concerne les procédés de frittage basse température assistés par solvant, une seule étude axée sur la modélisation des mécanismes est reportée dans la littérature. Cette étude réalisée pour déterminer l'énergie d'activation de l'étape de croissance granulaire, lors du frittage de ZnO par CSP avec de l'acide acétique à 1M. L'évolution de la taille des grains en fonction du temps de palier sur un isotherme, à 305 °C sous 77 MPa, a permis de déterminer un mécanisme similaire à de la croissance granulaire avec une énergie d'activation de 43 kJ.mol⁻¹⁷⁶. La compréhension des mécanismes qui interviennent lors de la densification étant l'un des principaux objectifs de ce travail de thèse, il est essentiel d'éprouver ou de développer des modèles adaptés à ces procédés spécifiques. Une étude dédiée est ainsi proposée au chapitre 5. La difficulté réside dans la complexité des réactions chimiques mises en jeu dès les premières étapes du frittage. Les mécanismes complexes impliqués dans la dissolution-précipitation ont pu en effet être identifiés dans le cas du frittage hydrothermal et du CSP de ZnO⁸⁵ (ReaxFF) ou encore de BaTiO₃¹³⁷

1.5 Etudes de cas : travaux antérieurs sur SiO₂ et ZnO

Dans cette partie, deux études vont être présentées : une première sur le frittage hydrothermal de la silice et une seconde sur la comparaison du frittage de ZnO par frittage hydrothermal et par CSP. Ces deux études ont été choisies car elles proposent une vision complète de l'avancement du frittage basse température assisté

par solvant. L'étude de ZnO permet de mettre en avant les avancements atteints, pour les deux procédés de frittage, pour un matériau dont l'interaction poudre / solvant est parfaitement contrôlée. D'un autre côté, la silice est un matériau plus sensible, avec une cristallisation pouvant intervenir lors de la densification, et dont l'interaction poudre / solvant nécessite encore d'être explorée.

1.5.1 Densification de la silice par frittage hydrothermal

Les objectifs de cette thèse ont été motivés par les travaux de thèse de Arnaud Ndayishimiye¹⁰⁶. En effet, ceux-ci ont permis de mettre en place un nouveau dispositif d'autoclave pour le frittage hydrothermal (voir partie 1.2.1.2, page 15) ainsi que l'identification des mécanismes qui interviennent lors du frittage hydrothermal de la silice (Figure I - 16). Dans cette étude le matériau sélectionné est de la silice nanométrique. Le choix de la silice a été fait car c'est un matériau modèle pour le frittage basse température, en effet c'est un oxyde à dissolution congruente et dont la réactivité en conditions hydrothermales est bien connue. De plus, le choix d'une taille nanométrique permet la diminution des températures de frittage grâce à un rapport surface / volume très élevé qui favorise les mécanismes de diffusion et la réactivité¹³⁸.

Dans un objectif de contrôle de tous les paramètres, de la microstructure à la chimie de surface, l'étude de Arnaud Ndayishimiye a été basée sur des poudres synthétisées au laboratoire. Dans un premier temps, l'influence de la chimie de surface sur le frittage hydrothermal de la silice sera présentée. Ensuite, l'influence sur la densification des paramètres tels que la préparation d'un cru hydraté, la pression, la température, le temps de palier ou encore la rampe de chauffe ainsi que la quantité de solvant, l'utilisation d'un co-solvant et d'un minéralisateur seront présentés.

1.5.1.1 Influence de la chimie de surface

La silice a été synthétisée par une voie sol-gel catalysée par la L-Arginine¹⁰⁶. Cette méthode permet un contrôle fin de la distribution en taille des particules, pour des diamètres inférieurs à 100 nm. La voie sol-gel permet de plus d'obtenir des particules avec un taux d'hydratation important.

Afin de déterminer l'influence de l'eau adsorbée sur la densification, quatre lots de poudres ont été étudiés: un lot traité thermiquement à 200 °C pour éliminer l'eau physisorbée, un second à 400 °C pour éliminer les résidus de l'eau physisorbée et la majeure partie de l'eau chimisorbée, un troisième brut non traité thermiquement (présence d'eau physi- et chimisorbée), et un lot de poudre brute non traitée thermiquement avec de l'eau ajoutée.

Ces quatre lots de poudre ont subi ensuite le même cycle thermique et de pression ($T = 300$ °C, $P = 190$ MPa, $t = 90$ min à 10 °C.min⁻¹), avec une étape de précompaction initiale, réalisée dans l'autoclave à 95 MPa à froid. Après frittage, il s'avère que pour chaque échantillon la quantité d'eau finale est inférieure à la quantité initiale ce qui correspond à un départ d'eau dans les réservoirs au cours de la densification. Il a été démontré que l'eau adsorbée joue le rôle de solvant, plus particulièrement l'eau physisorbée (eau peu liée à la surface), pour les réactions de dissolution-précipitation et que la formation de ponts siloxanes est à

l'origine de la formation de cous de frittage entre les particules. Ainsi un schéma récapitulant les effets chimiques et mécano-chimiques du frittage hydrothermal de la silice a pu être établi (Figure I - 16).

&

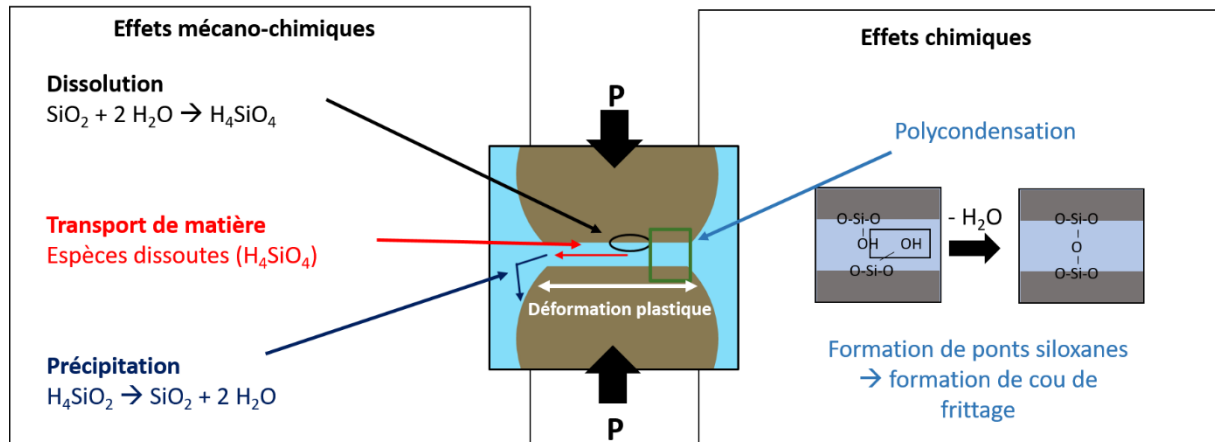


Figure I - 16 : Représentation schématique des effets mécano-chimiques du frittage hydrothermal de la silice.

Outre l'identification des mécanismes qui interviennent lors du frittage hydrothermal de la silice, cette étude préliminaire a permis de mettre en exergue un point limitant pour la densification, l'hétérogénéité microstructurale du cru initial.

1.5.1.2 Influence des paramètres de frittage

Dans cette étude paramétrique, la poudre utilisée est une silice dite de Stöber synthétisée par voie sol-gel, parfois appelée silice de condensation, d'un diamètre de 50 nm. Après frittage les céramiques sont caractérisées par un ensemble de caractérisations complémentaires permettant de déterminer : les masses volumiques apparente et du solide, respectivement par intrusion de mercure à basse pression et pycnométrie hélium, la distribution en taille des porosités de 2 nm à 400 µm par intrusion de mercure à 400 MPa, la surface spécifique par adsorption d'azote, ainsi que la microstructure par MEB. L'utilisation de ces caractérisations permet d'analyser l'influence de chacun des paramètres sur l'évolution du frittage. Les paramètres étudiés sont la préparation d'un cru hydraté, la température de frittage, la rampe de montée en température, la pression appliquée, le temps de palier, l'ajout d'un co-solvant et d'un minéralisateur.

1.5.1.2.1 Influence de la mise en forme : préparation de cru hydraté

Suite à la synthèse des poudres, un cru hydraté est réalisé avant l'étape de frittage. Les différents paramètres étudiés sont le pourcentage massique initial d'eau, la pression appliquée (uniaxiale et isostatique) pendant 5 min et la masse volumique apparente déterminée par intrusion de mercure (voir Tableau I - 7). Le Tableau I - 7 répertorie les différents crus élaborés.

Tableau I - 7 : Présentation des crus hydratés entre 20 et 33,3%wt en eau et non hydraté, préparés par pressage uniaxial suivi d'un pressage isostatique et l'évolution de la masse volumique apparente.

Cru	%wt (H ₂ O)	Pression (MPa)		Masse volumique apparente (g.cm ⁻³)
		Uniaxiale	Isostatique	
1			200	1,38
2	0	380	350	1,48
3			500	1,49
4			200	1,41
5	20	190	350	1,50
6			500	1,77
7			200	1,25
8	33,3	190	350	1,29
9			500	1,44

Le cru numéro 6 (cru optimisé) est utilisé pour la suite de l'étude paramétrique.

1.5.1.2.2 Influence de la température de frittage

Le cru optimisé a été soumis à différentes températures de frittage de 150 à 420 °C. Une première étape de mise sous une pression de 127 MPa est maintenue jusqu'à 150 °C, afin de limiter le départ de l'eau adsorbée, ensuite à partir de 150 °C la pression cible de 190 MPa est appliquée puis maintenue pendant 90 min. Les paramètres des céramiques sont présentés dans le Tableau I - 8.

Tableau I - 8 : Evolution de la densité relative des céramiques en fonction de la température de frittage sous 190MPa pendant 90min de palier.

Céramique	Pression (MPa)	Rampe (°C.min ⁻¹)	Temps de palier (min)	Température (°C)	Densité relative (%)
1				150	73
2				200	67
3	190	10	90	300	74
4				350	70
5				420	66

La température optimale de frittage est de 300 °C. Cette température est conservée pour la suite de l'étude paramétrique.

1.5.1.2.3 Influence de la rampe de chauffe

Les rampes de chauffes étudiées sont de 1,5 et 10 °C.min⁻¹, les céramiques préparées sont présentées dans le Tableau I - 9.

Tableau I - 9 : Céramiques préparées avec des rampes de chauffe différentes et leur densité relative.

Céramique	Pression	Temps de palier (min)	Température	Rampe de chauffe (°C.min ⁻¹)	Densité relative (%)
3	190	90	300	10	74
6				1,5	73

La rampe de chauffe n'a pas d'influence sur la densification du matériau, toutefois une faible rampe de chauffe permet de faciliter le départ d'eau pendant le frittage. La rampe de chauffe la plus rapide est conservée pour limiter le temps d'expérience, 10 °C.min⁻¹.

1.5.1.2.4 Influence de la pression

La pression au palier a été étudiée entre 100 et 350 MPa. L'étape d'application de la pression de 127 MPa, jusqu'à 150°C, est conservée. Les paramètres des céramiques élaborées sont présentés dans le Tableau I - 10.

Tableau I - 10 : Céramiques préparées sous différentes pression pendant le palier et l'évolution de la densité relative.

Céramique	Temps de palier (min)	Température	Rampe de chauffe (°C.min ⁻¹)	Pression (MPa)	Densité relative (%)
7	90	300	10	100	64
3				190	74
8				300	82
9				350	85

L'influence de la pression sur la densification est un paramètre moteur de la densification, plus celle-ci est élevée plus la densification est favorisée. Une pression de 350 MPa sera appliquée pour toutes les expériences qui vont suivre.

1.5.1.2.5 Influence du temps de palier

Le temps de palier a été étudié avec le même cycle thermique, entre 90 et 600 min. L'évolution de la densité relative en fonction du temps de palier est présentée dans le Tableau I - 11.

Tableau I - 11 : Céramiques préparées avec différents temps de palier et leurs densité relative.

Céramique	Température (°C)	Rampe de chauffe (°C.min ⁻¹)	Pression (MPa)	Temps de palier (min)	Densité relative (%)
9	300	10	350	90	85
10				180	82
11				360	84
12				600	79

Les temps de palier longs n'ont pas d'influence significative sur la densification de la silice. Toutefois, une évolution de la microstructure est observée avec une augmentation du nombre de macropores pour les temps longs. Ainsi une durée de 90 min sera privilégiée.

Cette étude du paramètre temps a aussi été réalisée sur des crus préparés sans ajout d'eau. Ainsi l'influence du temps a pu être observée pour le frittage de la silice avec uniquement l'eau naturellement présente après la synthèse. Dans ce cas, la densification est favorisée en augmentant le temps de palier, avec une densification atteignant 87,5 % pour 6 h de palier. La formation de macropores est inhibée par la présence d'une faible quantité d'eau.

Pour résumer, dans le cas du cru hydraté à 20 %wt, la meilleure densification est obtenue pour un cycle de frittage de 300 °C à 10 °C.min⁻¹, 350 MPa (précédé d'un pressage à 127 MPa jusqu'à 150 °C) pendant 90 min de palier pour une densification finale de 85 %. De plus, pour une hydratation naturelle de la poudre une densité de 87,5 % est obtenue après 6 h de temps de palier pour le même cycle de pression et température.

1.5.1.2.6 Influence de l'ajout d'un co-solvant

L'utilisation d'un co-solvant permet d'augmenter la densification de la silice grâce à la combinaison de deux facteurs influents : la polarité du solvant va jouer sur la cinétique de dissolution et sa compressibilité sur la distribution de la porosité. Ainsi, une densité finale de 88 % a été obtenue, soit 3% de plus qu'avec de l'eau en utilisant les mêmes paramètres par ailleurs, pour deux mélanges eau / éthanol à 25 %vol et 75 %vol en éthanol. L'ajout d'éthanol comme co-solvant permet de contrôler la microstructure, néanmoins l'influence de la compressibilité et de la polarité n'ont pas pu être dissociées.

1.5.1.2.7 Utilisation d'un minéralisateur

Enfin l'utilisation d'un agent minéralisateur, ici NaOH, permet d'exalter la dissolution de la silice. L'ajout d'un minéralisateur a été étudié à plusieurs concentrations (0, 0,2, 0,5, 0,7, 1, 2 et 5 M) pour déterminer son impact sur la densification. Le cycle de frittage optimisé a été utilisé pour réaliser des céramiques. Le matériau réalisé avec 0,2 M de NaOH est une céramique amorphe macroporeuse avec une densité relative de 86 %. A partir de 0,7 M, la formation de plusieurs phases cristallisées sont identifiées par diffraction des rayons X

(DRX), à savoir la k atite et le quartz- α avec toujours la présence de la phase amorphe. A partir de 1 M la céramique est 100 % cristallisée en quartz- α . Enfin, pour 5 M la dissolution est devenue tellement rapide que des résidus de quartz- α sont retrouv es dans les réservoirs à la fin du frittage. Outre l'augmentation de la cinétique de dissolution, l'ajout du minéralisateur permet de modifier la phase de l'espèce qui précipite. Ainsi une céramique de quartz- α dense à 98 % a pu être réalisée par frittage hydrothermal. Ce matériel céramique de quartz- α n'avait jamais été  labor e car cette phase du quartz n'est pas stable aux températures appliquées dans les procédés classiques de frittage.

Pour conclure, cette étude paramétrique a permis de mettre en place un cycle de frittage optimisé pour le frittage de la silice obtenue par sol gel et avec une taille de particules de 50 nm. De plus, l'utilisation de l'eau physisorbée et chimisorbée a permis d'augmenter la densification, grâce à une quantité optimale de solvant g en er e lors de la polycondensation des silanols qui permet de ne pas conduire à la formation de macroporosites. Cette polycondensation induit la formation de cous de frittage entre les particules. De plus, le contrôle de l'interaction poudre / solvant avec l'ajout d'un co-solvant permet de diminuer la cinétique de dissolution dans le cas où elle serait trop rapide. La compressibilité du solvant permet d'élaborer des matériaux avec une distribution plus fine de la porosite. Enfin dans le cas où le matériel a une cinétique de dissolution plutôt lente, l'ajout d'un minéralisateur permet de l'augmenter. Toutefois, dans le cas de la silice, une forte concentration en minéralisateur contribue à la formation d'une autre phase, ici le quartz- α . Le taux de densification maximal mesur e est de 87,5 % pour un frittage de 6 h avec uniquement l'eau chimisorbée et physisorbée. Pour le quartz- α le taux de densification est de 98 % pour 2 M de NaOH.

1.5.2 Comparaison du frittage hydrothermal et du CSP : Etude de cas ZnO ⁸⁵

ZnO présente un intérêt considérable compte tenu de ses propriétes dans les domaines de l'électrochimie des semi-conducteurs, la photosynthèse et la catalyse ou encore pour son abondance et son faible co ut¹³⁹. ZnO se révèle être un matériel idéal pour le frittage basse-température. En effet, son affinité avec les solvants, sa réactivité de surface élevée et une dissolution congruente font de ce matériel un candidat parfait pour l'utilisation des procédés basse température.

De nombreuses études sur le frittage de ZnO par CSP ont déjà été réalisées, l'acide acétique à 2 M s'avère être le solvant idéal et permet d'obtenir une densification de l'ordre de 98 %⁷⁶. Néanmoins, les mécanismes qui interviennent lors de la densification n'ont pas été clairement identifi es. La collaboration entre l'Université d'Etat de Pennsylvanie et l'ICMCB a permis de réaliser une étude comparative entre le CSP et le frittage hydrothermal pour le frittage de ZnO. Les céramiques réalisées avec la même poudre de départ et le même cycle de frittage ($T = 155$ °C et $P = 320$ MPa) ont des densités finales comparables (voir Figure I - 17). L'influence du procède a surtout été mise en évidence lors d'une étude de la croissance granulaire au cours du palier à 155 °C. La formation d'acétates de zinc spécifiquement lors du frittage hydrothermal a pu être déterminée par analyse DRX et étude microstructurale (Figure I - 17). Leur origine a pu être investiguée à l'échelle atomique grâce à un outil de simulation (ReaxFF).

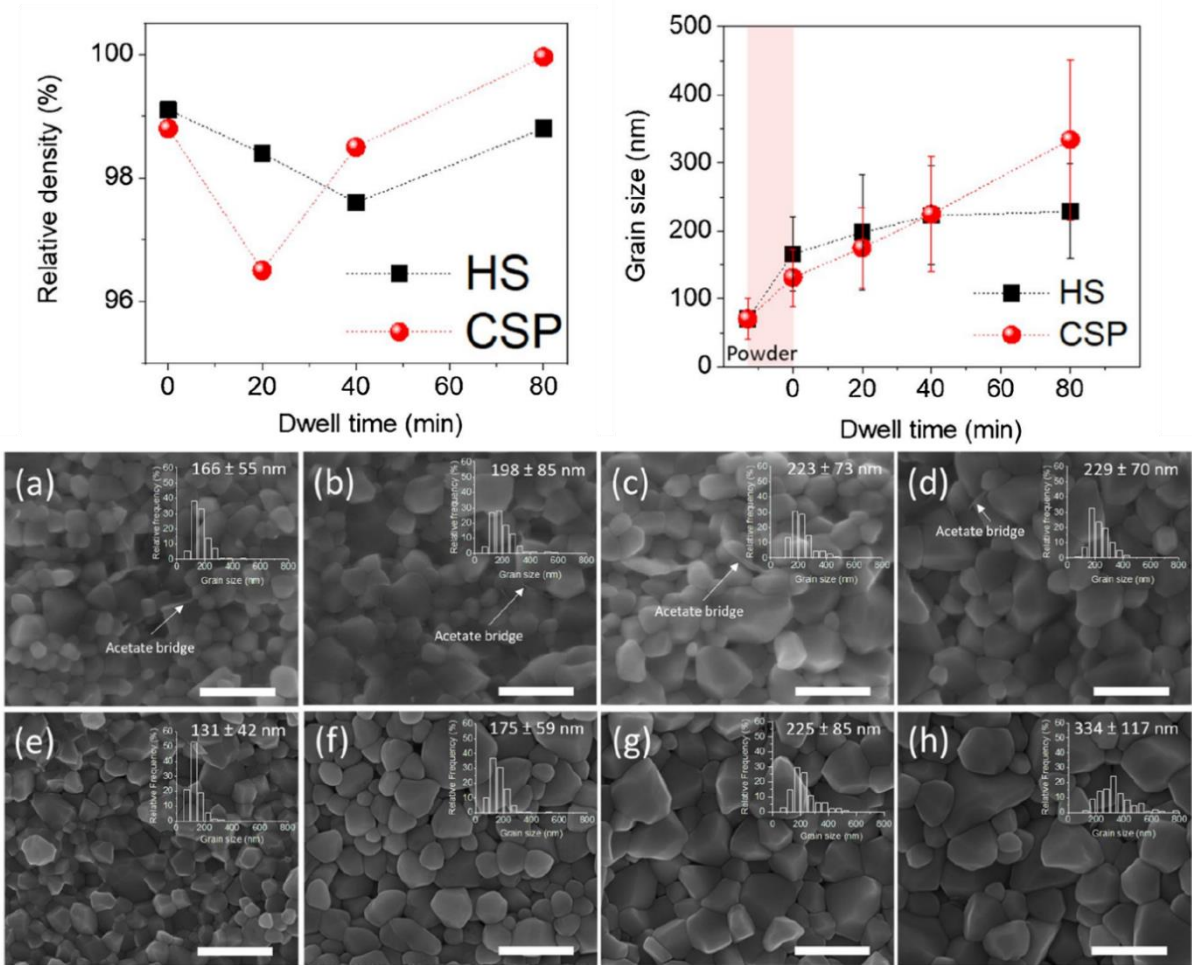


Figure I - 17 : Evolution de la densification et de la taille des grains de ZnO en fonction du temps par CSP (point rouge) et frittage hydrothermal (carré noir). Micrographie des céramiques de ZnO par frittage hydrothermal après a) $t = 0$, b) $t = 20$, c) $t = 40$ et d) $t = 80$ min et par CSP après e) $t = 0$, f) $t = 20$, g) $t = 40$ et h) $t = 80$ min de palier à $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁸⁵.

1.5.2.1 Evolution de la densité relative

Comme le montre l'évolution de la densité relative en fonction du temps de palier, les valeurs observées pour le frittage hydrothermal et le CSP sont très proches. Toutefois, une légère diminution est obtenue jusqu'à 20 min de palier, pour le CSP, et jusqu'à 40 min de palier, pour le frittage hydrothermal. Cette diminution pourrait s'expliquer par l'augmentation de la taille des pores. Cela a déjà été observé dans le cas de procédés conventionnels et s'explique par un mécanisme de migration des pores dans les joints de grains^{140,141}. Néanmoins, cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée, la densité des céramiques, trop élevée, n'a pas permis de réaliser une caractérisation de la distribution de la porosité par intrusion de mercure.

1.5.2.2 Evolution de la taille des grains

La différence de taille de grains entre le CSP et le HS se révèle après 80 min de temps de palier (Figure I - 17 - b). Plusieurs hypothèses peuvent en être la cause, la présence de lacunes d'oxygène, l'épaisseur et la rugosité de surface du joint de grain ou encore la présence résiduelle d'acétates de zinc à la surface.

La présence d'acétate après frittage est plus importante dans le cas du frittage hydrothermal que par CSP. Pour le CSP les acétates se situent majoritairement dans les pores alors que pour le frittage hydrothermal ils se situent à la fois dans les pores et au niveau des joints de grains. Ainsi la présence d'acétate aux joints de grain inhibe la croissance granulaire.

1.5.2.3 Interprétation des mécanismes par simulation à l'échelle atomique

Pour réaliser cette simulation à l'échelle moléculaire avec la méthode ReaxFF, pour Reactive Force Field Molecular Dynamics, il est nécessaire de définir certains paramètres tels que l'orientation cristallographique de la surface (ici la surface de ZnO, dans sa structure wurtzite, est orientée suivant le plan $(10\bar{1}0)$), le solvant (une solution aqueuse d'acide acétique à 2 M), et les espèces ioniques présentes (dans ce cas des ions Zn^{2+}). Afin de différencier les deux procédés, le solvant n'est pas considéré dans le même état, en effet pour le CSP le solvant devient gazeux alors qu'il est dans un état liquide sous-critique (ou supercritique au-delà du point critique) dans les conditions hydrothermales¹⁴². Premièrement, à température ambiante, une couche d'hydroxyde induite par la dissociation des molécules d'eau et d'acide acétique se forme à l'interface poudre / solvant, s'en suit la formation d'une couche fortement liée à la couche d'hydroxyde par l'interaction des molécules du solvant avec celle-ci. Ensuite, dans le cas du CSP, la surface des particules est accessible à la précipitation des ions Zn^{2+} . Dans le cas du frittage hydrothermal, une couche composée de complexes organométalliques (atomes de zinc connectés par des acétates) se forme. Ces complexes forment une chaîne d'acétate de zinc, et lorsque la température augmente des acétates de zinc cristallisent.

La réalisation de cette étude comparative du frittage hydrothermal et du CSP de ZnO a permis de mettre en avant l'influence du procédé sur les mécanismes de densification. En effet, la comparaison du taux de densification ne permet pas d'identifier une différence notable entre les deux procédés, la densification, est contrôlée par un mécanisme de dissolution-précipitation dans les deux cas. Néanmoins à l'échelle de la microstructure, des différences sont observables, telles que la croissance granulaire qui est favorisée dans les conditions du CSP grâce à une diffusion facilitée alors que dans le cas du HS, cette croissance est limitée par la présence d'acétates résiduels à la surface des particules, qui vont ensuite cristalliser sous forme d'acétate de zinc.

Cette étude comparative a permis de montrer l'intérêt d'utiliser deux procédés complémentaires que sont le HS et le CSP. Malgré la difficulté de caractériser les phénomènes chimiques qui entrent en jeu pendant la dissolution, le transport de matière et la précipitation il a été possible d'établir des hypothèses sur ces mécanismes et de souligner à nouveau l'importance de la réactivité de surface. Ces études comparatives sont déterminantes pour la compréhension des mécanismes mécano-chimiques du frittage basse température assisté par un solvant.

1.6 Conclusion

Cet état de l'art a permis de mettre en évidence l'intérêt économique, écologique et technologique de la mise en place de procédés de frittage basse température dans l'objectif de réduire la consommation d'énergie et le coût de réalisation de céramiques mais aussi d'un point de vue technologique afin de réaliser des matériaux innovants.

Les avancées des procédés de frittage basse température, tels que le frittage hydrothermal et le CSP, assistés par solvant ont pu être présentés. Ces deux procédés de frittage sont très prometteurs pour la réalisation de matériaux basse température aux propriétés similaires à celles des matériaux réalisés par frittage conventionnels.

Toutefois, il a aussi été montré que les mécanismes qui interviennent sont particulièrement complexes. Il est nécessaire de mieux les identifier. Ainsi, une attention particulière a été portée sur les interactions poudre / solvant. Le choix du solvant est déterminant dans le processus de densification. Cet aspect interaction poudre / solvant sera le point principal du chapitre 2 et s'articulera avec le chapitre 3, pour montrer son influence sur le frittage de la silice dans le chapitre 4.

Des études de cas très complètes, sur le frittage de la silice et de ZnO par frittage hydrothermal et CSP, ont permis d'identifier les paramètres moteurs de la densification, ainsi que certains mécanismes réactionnels qui impactent les cinétiques de densification, grâce à de la simulation à l'échelle atomique.

Les principaux mécanismes qui interviennent pendant la densification par frittage basse température assisté par solvant ont été identifiés comme étant de la dissolution - précipitation. Néanmoins, aucune étude cinétique n'a encore permis d'identifier précisément les étapes limitantes du frittage basse température assisté par solvant. C'est la raison pour laquelle un des principaux objectifs de cette thèse est de proposer une méthode permettant de les identifier dans le cas du frittage hydrothermal. Pour cela une première étude de la cinétique de frittage de ZnO par frittage hydrothermal sera présentée dans le dernier chapitre de cette thèse. Des résultats préliminaires axés sur la silice seront également proposés.

Références

- (1) Kang, S.-J. L. *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*; Elsevier Butterworth-Heinemann: Amsterdam Boston London, 2005.
- (2) Vengrenovitch, R. D. On the Ostwald Ripening Theory. *Acta Metall.* **1982**, *30* (6), 1079–1086. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(82\)90004-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90004-9).
- (3) German, R. M. 1 - Thermodynamics of Sintering. In *Sintering of Advanced Materials*; Fang, Z. Z., Ed.; Woodhead Publishing, 2010; pp 3–32. <https://doi.org/10.1533/9781845699949.1.3>.
- (4) German, R. M. Chapter Four - Measurement Tools and Experimental Observations. In *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*; German, R. M., Ed.; Butterworth-Heinemann: Boston, 2014; pp 71–130. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-401682-8.00004-5>.
- (5) Takahashi, H.; Numamoto, Y.; Tani, J.; Matsuta, K.; Qiu, J.; Tsurekawa, S. Lead-Free Barium Titanate Ceramics with Large Piezoelectric Constant Fabricated by Microwave Sintering. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45* (1), L30–L32. <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.L30>.
- (6) Sohrabi Baba Heidary, D.; Lanagan, M.; Randall, C. A. Contrasting Energy Efficiency in Various Ceramic Sintering Processes. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2018**, *38* (4), 1018–1029. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.015>.
- (7) Ibn-Mohammed, T.; Randall, C. A.; Mustapha, K. B.; Guo, J.; Walker, J.; Berbano, S.; Koh, S. C. L.; Wang, D.; Sinclair, D. C.; Reaney, I. M. Decarbonising Ceramic Manufacturing: A Techno-Economic Analysis of Energy Efficient Sintering Technologies in the Functional Materials Sector. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2019**, *39* (16), 5213–5235. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.011>.
- (8) Tsuji, K.; Ndayishimiye, A.; Lowum, S.; Floyd, R.; Wang, K.; Wetherington, M.; Maria, J.-P.; Randall, C. A. Single Step Densification of High Permittivity BaTiO₃ Ceramics at 300 °C. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2020**, *40* (4), 1280–1284. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.022>.
- (9) Gorgolewski, M. Optimising Renovation Strategies for Energy Conservation in Housing. *Build. Environ.* **1995**, *30* (4), 583–589. [https://doi.org/10.1016/0360-1323\(95\)00011-T](https://doi.org/10.1016/0360-1323(95)00011-T).
- (10) Bang, S. H.; Tsuji, K.; Ndayishimiye, A.; Dursun, S.; Seo, J.; Otieno, S.; Randall, C. A. Toward a Size Scale-up Cold Sintering Process at Reduced Uniaxial Pressure. *J. Am. Ceram. Soc.* **2020**, *103* (4), 2322–2327. <https://doi.org/10.1111/jace.16976>.
- (11) Grady, Z.; Seo, J.-H.; Tsuji, K.; Ndayishimiye, A.; Lowum, S.; Dursun, S.; Maria, J.-P.; Randall, C. Cold Sintering for High-Temperature Electrochemical Applications. *Electrochem. Soc. Interface* **2020**, *29* (4), 59–65. <https://doi.org/10.1149/2.F08204IF>.
- (12) Pan, M.-J.; Randall, C. A. A Brief Introduction to Ceramic Capacitors. *IEEE Electr. Insul. Mag.* **2010**, *26* (3), 44–50. <https://doi.org/10.1109/MEI.2010.5482787>.
- (13) Wang, D.; Zhou, D.; Song, K.; Feteira, A.; Randall, C. A.; Reaney, I. M. Cold-Sintered COG Multilayer Ceramic Capacitors. *Adv. Electron. Mater.* **2019**, *5* (7), 1900025. <https://doi.org/10.1002/aelm.201900025>.
- (14) Roy, D. M.; Gouda, G. R.; Bobrowsky, A. Very High Strength Cement Pastes Prepared by Hot Pressing and Other High Pressure Techniques. *Cem. Concr. Res.* **1972**, *2* (3), 349–366. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(72\)90075-0](https://doi.org/10.1016/0008-8846(72)90075-0).
- (15) Hirano, S.-I.; Sōmiya, S. Hydrothermal Reaction Sintering of Pure Cr₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.* **1976**, *59* (11–12), 534–534. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb09432.x>.
- (16) Toraya, H.; Yoshimura, M.; Sōmiya, S. Hydrothermal Reaction-Sintering of Monoclinic HfO₂. *J. Am. Ceram. Soc.* **1982**, *65* (9), c159–c160. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10527.x>.
- (17) Yoshimura, M.; Sōmiya, S. Fabrication of Dense, Nonstabilized ZrO₂ Ceramics by Hydrothermal Reaction Sintering. In *Sintering Key Papers*; Sōmiya, S., Moriyoshi, Y., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1990; pp 663–665. https://doi.org/10.1007/978-94-009-0741-6_42.
- (18) Yoshimura, M.; Sōmiya, S. Hydrothermal Reaction Sintering of Monoclinic Zirconia. In *Hydrothermal Reactions for Materials Science and Engineering: An Overview of Research in Japan*; Sōmiya, S., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1989; pp 16–23. https://doi.org/10.1007/978-94-009-0743-0_4.
- (19) *Sintering Key Papers*; Sōmiya, S., Moriyoshi, Y., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1990. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-0741-6>.

- (20) Yamasaki, N.; Yanagisawa, K.; Nishioka, M.; Kanahara, S. A Hydrothermal Hot-Pressing Method: Apparatus and Application. *J. Mater. Sci. Lett.* **1986**, *5*, 355–356.
- (21) Taveri, G.; Grasso, S.; Gucci, F.; Toušek, J.; Dlouhy, I. Bio-Inspired Hydro-Pressure Consolidation of Silica. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (48), 1805794. <https://doi.org/10.1002/adfm.201805794>.
- (22) Jiang, A.; Ke, D.; Xu, L.; Xu, Q.; Li, J.; Wei, J.; Hu, C.; Grasso, S. Cold Hydrostatic Sintering: From Shaping to 3D Printing. *J. Materiomics* **2019**, *5* (3), 496–501. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.02.009>.
- (23) Kang, X.; Floyd, R.; Lowum, S.; Cabral, M.; Dickey, E.; Maria, J. Mechanism Studies of Hydrothermal Cold Sintering of Zinc Oxide at near Room Temperature. *J. Am. Ceram. Soc.* **2019**, *102* (8), 4459–4469. <https://doi.org/10.1111/jace.16340>.
- (24) Vakifahmetoglu, C.; Anger, J. F.; Atakan, V.; Quinn, S.; Gupta, S.; Li, Q.; Tang, L.; Riman, R. E. Reactive Hydrothermal Liquid-Phase Densification (RHLPD) of Ceramics - A Study of the BaTiO₃ [TiO₂] Composite System. *J. Am. Ceram. Soc.* **2016**, *99* (12), 3893–3901. <https://doi.org/10.1111/jace.14468>.
- (25) Goglio, G.; Largeteau, A.; Ndayishimiye, A.; Prakasam, M. Procédé et Dispositif de Densification de Matériaux Ou de Consolidation d'un Assemblage de Matériaux Par Frittage Hydrothermal Ou Solvothermal. FR17/54585, May 2017.
- (26) Yanagisawa, K.; Nishioka, M.; Ioku, K.; Yamasaki, N. Neck Formation of Spherical Silica Particles by Hydrothermal Hot Pressing. *J. Mater. Sci. Lett.* **1991**, *10* (1), 7–8. <https://doi.org/10.1007/BF00724415>.
- (27) Yanagisawa, K.; Nishioka, M.; Yamasaki, N. Immobilization of Cesium into Pollucite Structure by Hydrothermal Hot-Pressing. 11.
- (28) YANAGISAWA, K.; NISHIOKA, M.; YAMASAKI, N. Immobilization of Low-Level Radioactive Waste Containing Sodium Sulfate by Hydro-Thermal Hot-Pressing. *J. Nucl. Sci. Technol.* **1989**, *26* (3), 395–397. <https://doi.org/10.1080/18811248.1989.9734322>.
- (29) Nishioka, M.; Hirai, S.; Yanagisawa, K.; Yamasaki, N. Solidification of Glass Powder with Simulated High-Level Radioactive Waste During Hydrothermal Hot-Pressing. *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, *73* (2), 317–322. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06512.x>.
- (30) Yanagisawa, K.; Nishioka, M.; Yamasaki, N. Densification Process of Borosilicate Glass Powders under Hydrothermal Hot-Pressing Conditions. *J. Mater. Sci.* **1989**, *24* (11), 4052–4056. <https://doi.org/10.1007/BF01168973>.
- (31) Hosoi, K.; Kawai, S.; Yanagisawa, K.; Yamasaki, N. Densification Process for Spherical Glass Powders with the Same Particle Size by Hydrothermal Hot Pressing. *J. Mater. Sci.* **1991**, *26*, 6448–6452.
- (32) Yamasaki, N.; Kai, T.; Nishioka, M.; Yanagisawa, K.; Ioku, K. Porous Hydroxyapatite Ceramics Prepared by Hydrothermal Hot-Pressing. *J. Mater. Sci. Lett.* **1990**, *9* (10), 1150–1151. <https://doi.org/10.1007/BF00721872>.
- (33) Hosoi, K.; Hashida, T.; Takahashi, H.; Yamasaki, N.; Korenaga, T. New Processing Technique for Hydroxyapatite Ceramics by the Hydrothermal Hot-Pressing Method. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79* (10), 2771–2774. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb09048.x>.
- (34) Yanagisawa, K.; Kim, J.-H.; Sakata, C.; Onda, A.; Sasabe, E.; Yamamoto, T.; Matamoros-Veloza, Z.; Rendón-Angeles, J. C. Hydrothermal Sintering under Mild Temperature Conditions: Preparation of Calcium-Deficient Hydroxyapatite Compacts. *Z. Für Naturforschung B* **2010**, *65* (8), 1038–1044. <https://doi.org/10.1515/znb-2010-0810>.
- (35) Kim, J.-H.; Yanagisawa, K.; Onda, A.; Sasabe, E.; Yamamoto, T. Densification Behavior of Hydroxyapatite Green Pellets Prepared by Different Methods. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2015**, *5*.
- (36) Montoya-Cisneros, K. L.; Rendón-Angeles, J. C.; Matamoros-Veloza, Z.; Matamoros-Veloza, A.; Yanagisawa, K. Low-Temperature Densification of Mg-Doped Hydroxyapatite Fine Powders under Hydrothermal Hot Processing Conditions. *Ceram. Int.* **2017**, *43* (15), 11907–11919. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.039>.
- (37) Yamasaki, N.; Yanagisawa, K.; Kakiuchi, N. Production of Hydroxyapatite-Glass Compacts by Hydrothermal Hot-Pressing Technique. *J Mater Res* **1990**, *5* (3), 7.
- (38) Nishizawa, H.; Tebika, H.; Yamasaki, N. FABRICATION OF STABILIZED ZIRCONIA COMPRESSED BODY UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS AND ITS SINTERING. *Yogyo Kyokai Shi/Journal Ceram. Soc. Jpn.* **1984**, *92* (7), 420–421.

- (39) YANAGISAWA, K.; NISHIOKA, M.; IOKU, K.; YAMASAKI, N. Low Temperature Sintering of Spherical Silica Powder by Hydrothermal Hot-Pressing. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **1991**, *99* (1145), 59–62. <https://doi.org/10.2109/jcersj.99.59>.
- (40) Yanagisawa, K.; Nishioka, M.; Ioku, K.; Yamasaki, N. Densification of Silica Gels by Hydrothermal Hot-Pressing. *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, *12* (14), 1073–1075. <https://doi.org/10.1007/BF00420525>.
- (41) YANAGISAWA, K.; IOKU, K.; YAMASAKI, N. Pore Size Control of Porous Silica Ceramics by Hydrothermal Hot-Pressing. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **1994**, *102* (1190), 966–971. <https://doi.org/10.2109/jcersj.102.966>.
- (42) Nakahira, A.; Takimura, M.; Yamasaki, Y. Synthesis of Bulky Mesoporous Silica (FSM) by Hydrothermal Hot-Pressing Method. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353* (44–46), 4203–4207. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.017>.
- (43) Nagata, H.; Takimura, M.; Yamasaki, Y.; Nakahira, A. Syntheses and Characterization of Bulky Mesoporous Silica MCM-41 by Hydrothermal Hot-Pressing Method. *Mater. Trans.* **2006**, *47* (8), 2103–2105. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.2103>.
- (44) Yanagisawa, K.; Sasaki, M.; Nishioka, M.; Ioku, K.; Yamasaki, N. Preparation of Sintered Compacts of Anatase by Hydrothermal Hot-Pressing. *J. Mater. Sci. Lett.* **1994**, *13* (10), 765–766. <https://doi.org/10.1007/BF00461398>.
- (45) Yanagisawa, K.; Ioku, K.; Yamasaki, N. Post-Sintering of Anatase Compact Prepared by Hydrothermal Hot-Pressing. *J. Mater. Sci. Lett.* **1995**, *14* (3), 161–163. <https://doi.org/10.1007/BF00318242>.
- (46) Yanagisawa, K.; Ioku, K.; Yamasaki, N. Formation of Anatase Porous Ceramics by Hydrothermal Hot-Pressing of Amorphous Titania Spheres. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *80* (5), 1303–1306. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02982.x>.
- (47) Yamasaki, N.; Weiping, T.; Yanagisawa, K. Solidification of CaCO_3 Containing SrCO_3 by Hydrothermal Hot-Pressing. *J. Mater. Res.* **1993**, *8* (8), 1972–1976. <https://doi.org/10.1557/JMR.1993.1972>.
- (48) Yamasaki, N.; Weiping, T. Hydrothermal Hot-Pressing of Calcium Carbonate with Sea Water. *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, *12* (7), 516–519. <https://doi.org/10.1007/BF00452814>.
- (49) HOSOI, K.; HASHIDA, T.; TAKAHASHI, H.; YAMASAKI, N.; KORENAGA, T. Solidification Behaviour of Calcium Carbonate via Aragonite-Calcite Wet Transformation with Hydrothermal Hot Pressing. *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, *16* (5), 382–385. <https://doi.org/10.1023/A:1018506714049>.
- (50) Yamasaki, N.; Fei, L.; Shimomoto, S.; Chen, Q. Fabrication of Colored CaCO_3 Compacts by Hydrothermal Hot-Pressing Method. *Mater. Res. Innov.* **1998**, *2* (1), 45–48. <https://doi.org/10.1007/s100190050060>.
- (51) Yamasaki, N.; Shirakawa, A.; Hirano, N.; Hashida, T. Examination of Solidified Waste Glass Powder after Hydrothermal Hot Pressing. *J. Mater. Sci. Lett.* **2002**, *21*, 711–713.
- (52) Veloza, Z. M.; Yanagizawa, K.; Yamasaki, N. Recycling Waste Glasses by Means of the Hydrothermal Hot Pressing Method. *J. Mater. Sci. Lett.* **1999**, *18* (22), 1811–1813. <https://doi.org/10.1023/A:1006622616850>.
- (53) Veloza, Z. M.; Yanagisawa, K.; Yamasaki, N. Hydrothermal Hot Pressing for Recycling of Waste Glass. *High Press. Res.* **2001**, *20* (1–6), 351–359. <https://doi.org/10.1080/08957950108206183>.
- (54) Matamoros-Veloza, Z.; Yanagisawa, K.; Rendon-Angeles, J. C.; Oishi, S. The Effect of Hydrothermal Hot-Pressing Parameters on the Fabrication of Porous Ceramics Using Waste Glass. **13**.
- (55) Yanagisawa, K.; Matamoros-Veloza, Z.; Rendón-Angeles, J. C.; LÓPEZ-CUEVAS, J. Novel Route for Recycling of Steelmaking Slag by Means of the Hydrothermal Hot-Pressing Method. *J. Mater. Sci. Lett.* **2002**, *21*, 693–695.
- (56) Nakahira, A.; Takezoe, S.; Yamasaki, Y. Synthesis of Dense Y-Zeolite Bulks with Large Surface Area Using a Hydrothermal Hot-Pressing (HHP) Process. *Chem. Lett.* **2004**, *33* (10), 1400–1401. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.1400>.
- (57) Nakahira, A.; Takezoe, S.; Yamasaki, Y.; Sasaki, Y.; Ikuhara, Y. Synthesis and Evaluation of Bulky Y-Zeolites by Hydrothermal Hot-Pressing Method. *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90* (8), 2322–2326. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01721.x>.
- (58) Ndayishimiye, A.; Largeteau, A.; Mornet, S.; Duttine, M.; Dourges, M.-A.; Denux, D.; Verdier, M.; Gouné, M.; Hérisson de Beauvoir, T.; Elissalde, C.; Goglio, G. Hydrothermal Sintering for

- Densification of Silica. Evidence for the Role of Water. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2018**, *38* (4), 1860–1870. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.011>.
- (59) Ndayishimiye, A.; Largeteau, A.; Prakasam, M.; Pechev, S.; Dourges, M.-A.; Goglio, G. Low Temperature Hydrothermal Sintering Process for the Quasi-Complete Densification of Nanometric α -Quartz. *Scr. Mater.* **2018**, *145*, 118–121. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.10.023>.
- (60) Ndayishimiye, A.; Buffière, S.; Dourges, M.-A.; Largeteau, A.; Prakasam, M.; Mornet, S.; Kaman, O.; Zdeněk, J.; Hejtmánek, J.; Goglio, G. Design of 0–3 Type Nanocomposites Using Hydrothermal Sintering. *Scr. Mater.* **2018**, *148*, 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.01.013>.
- (61) Luginina, M.; Orru, R.; Cao, G.; Grossin, D.; Brouillet, F.; Chevallier, G.; Thouron, C.; Drouet, C. First Successful Stabilization of Consolidated Amorphous Calcium Phosphate (ACP) by Cold Sintering: Toward Highly-Resorbable Reactive Bioceramics. *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8* (4), 629–635. <https://doi.org/10.1039/C9TB02121C>.
- (62) Thabet, K.; Le Gal La Salle, A.; Quarez, E.; Joubert, O. High Performance Dense Proton Ceramic Electrolyte Material Obtained by Cold Sintering Process. *ECS Trans.* **2019**, *91* (1), 983–996. <https://doi.org/10.1149/09101.0983ecst>.
- (63) Thabet, K.; Quarez, E.; Joubert, O.; Le Gal La Salle, A. Application of the Cold Sintering Process to the Electrolyte Material $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2020**, *40* (9), 3445–3452. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.043>.
- (64) Wang, D.; Zhang, S.; Zhou, D.; Song, K.; Feteira, A.; Vardaxoglou, Y.; Whittow, W.; Cadman, D.; Reaney, I. M. Temperature Stable Cold Sintered $(\text{Bi}_{0.95}\text{Li}_{0.05})(\text{V}_{0.9}\text{Mo}_{0.1})\text{O}_4\text{-Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ Microwave Dielectric Composites. *Materials* **2019**, *12* (9), 1370. <https://doi.org/10.3390/ma12091370>.
- (65) Wang, D.; Chen, J.; Wang, G.; Lu, Z.; Sun, S.; Li, J.; Jiang, J.; Zhou, D.; Song, K.; Reaney, I. M. Cold Sintered LiMgPO_4 Based Composites for Low Temperature Co-fired Ceramic (LTCC) Applications. *J. Am. Ceram. Soc.* **2020**, jace.17320. <https://doi.org/10.1111/jace.17320>.
- (66) Wang, D.; Siame, B.; Zhang, S.; Wang, G.; Ju, X.; Li, J.; Lu, Z.; Vardaxoglou, Y.; Whittow, W.; Cadman, D.; Sun, S.; Zhou, D.; Song, K.; Reaney, I. M. Direct Integration of Cold Sintered, Temperature-Stable $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-K}_2\text{MoO}_4$ Ceramics on Printed Circuit Boards for Satellite Navigation Antennas. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2020**, *40* (12), 4029–4034. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.025>.
- (67) Wang, D.; Zhang, S.; Wang, G.; Vardaxoglou, Y.; Whittow, W.; Cadman, D.; Zhou, D.; Song, K.; Reaney, I. M. Cold Sintered $\text{CaTiO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ Microwave Dielectric Ceramics for Integrated Microstrip Patch Antennas. *Appl. Mater. Today* **2020**, *18*, 100519. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100519>.
- (68) Rua Taborda, M. I.; Martin, E.; Chung, U. C.; Fourcade, S.; Labrugère, C.; Michau, D.; Goglio, G.; Elissalde, C. A New Chemical Pathway towards Densification of Tetragonal Zirconia below 900 °C. *Materialia* **2022**, *24*, 101479. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101479>.
- (69) Goglio, G.; Ndayishimiye, A.; Elissalde, C.; Randall, C. A. Cold Sintering and Hydrothermal Sintering. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*; Elsevier, 2020; p B9780128035818121000. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12113-7>.
- (70) Guo, H.; Baker, A.; Guo, J.; Randall, C. A. Cold Sintering Process: A Novel Technique for Low-Temperature Ceramic Processing of Ferroelectrics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2016**, *99* (11), 3489–3507. <https://doi.org/10.1111/jace.14554>.
- (71) Guo, H.; Baker, A.; Guo, J.; Randall, C. A. Protocol for Ultralow-Temperature Ceramic Sintering: An Integration of Nanotechnology and the Cold Sintering Process. *ACS Nano* **2016**, *10* (11), 10606–10614. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b03800>.
- (72) Wang, D.; Guo, H.; Morandi, C. S.; Randall, C. A.; Trolier-McKinstry, S. Cold Sintering and Electrical Characterization of Lead Zirconate Titanate Piezoelectric Ceramics. *APL Mater.* **2018**, *6* (1), 016101. <https://doi.org/10.1063/1.5004420>.
- (73) Berbano, S. S.; Guo, J.; Guo, H.; Lanagan, M. T.; Randall, C. A. Cold Sintering Process of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ Solid Electrolyte. *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100* (5), 2123–2135. <https://doi.org/10.1111/jace.14727>.
- (74) Seo, J.-H.; Guo, J.; Guo, H.; Verlinde, K.; Heidary, D. S. B.; Rajagopalan, R.; Randall, C. A. Cold Sintering of a Li-Ion Cathode: LiFePO_4 -Composite with High Volumetric Capacity. *Ceram. Int.* **2017**, *43* (17), 15370–15374. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.077>.

- (75) Guo, J.; Guo, H.; Heidary, D. S. B.; Funahashi, S.; Randall, C. A. Semiconducting Properties of Cold Sintered V₂O₅ Ceramics and Co-Sintered V₂O₅-PEDOT:PSS Composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2017**, *37* (4), 1529–1534. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.021>.
- (76) Funahashi, S.; Guo, J.; Guo, H.; Wang, K.; Baker, A. L.; Shiratsuyu, K.; Randall, C. A. Demonstration of the Cold Sintering Process Study for the Densification and Grain Growth of ZnO Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100* (2), 546–553. <https://doi.org/10.1111/jace.14617>.
- (77) Guo, H.; Bayer, T. J. M.; Guo, J.; Baker, A.; Randall, C. A. Cold Sintering Process for 8 Mol%Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2017**, *37* (5), 2303–2308. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.011>.
- (78) Guo, H.; Guo, J.; Baker, A.; Randall, C. A. Cold Sintering Process for ZrO₂-Based Ceramics: Significantly Enhanced Densification Evolution in Yttria-Doped ZrO₂. *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100* (2), 491–495. <https://doi.org/10.1111/jace.14593>.
- (79) Guo, H.; Bayer, T. J. M.; Guo, J.; Baker, A.; Randall, C. A. Current Progress and Perspectives of Applying Cold Sintering Process to ZrO₂-Based Ceramics. *Scr. Mater.* **2017**, *136*, 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.02.004>.
- (80) Baker, A.; Guo, H.; Guo, J.; Randall, C. Utilizing the Cold Sintering Process for Flexible-Printable Electroceramic Device Fabrication. *J. Am. Ceram. Soc.* **2016**, *99* (10), 3202–3204. <https://doi.org/10.1111/jace.14467>.
- (81) Heidary, D. S. B.; Guo, J.; Seo, J.-H.; Guo, H.; Rajagopalan, R.; Randall, C. A. Microstructures and Electrical Properties of V₂O₅ and Carbon-Nanofiber Composites Fabricated by Cold Sintering Process. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2018**, *57* (2), 025702. <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.025702>.
- (82) Guo, J.; Legum, B.; Anasori, B.; Wang, K.; Lelyukh, P.; Gogotsi, Y.; Randall, C. A. Cold Sintered Ceramic Nanocomposites of 2D MXene and Zinc Oxide. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (32), 1801846. <https://doi.org/10.1002/adma.201801846>.
- (83) Ndayishimiye, A.; Grady, Z. A.; Tsuji, K.; Wang, K.; Bang, S. H.; Randall, C. A. Thermosetting Polymers in Cold Sintering: The Fabrication of ZnO-polydimethylsiloxane Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* **2020**, *103* (5), 3039–3050. <https://doi.org/10.1111/jace.17009>.
- (84) Bang, S. H.; Ndayishimiye, A.; Randall, C. A. Anisothermal Densification Kinetics of the Cold Sintering Process below 150 °C. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (17), 5668–5672. <https://doi.org/10.1039/D0TC00395F>.
- (85) Ndayishimiye, A.; Sengul, M. Y.; Bang, S. H.; Tsuji, K.; Takashima, K.; Hérisson de Beauvoir, T.; Denux, D.; Thibaud, J.-M.; van Duin, A. C. T.; Elissalde, C.; Goglio, G.; Randall, C. A. Comparing Hydrothermal Sintering and Cold Sintering Process: Mechanisms, Microstructure, Kinetics and Chemistry. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2020**, *40* (4), 1312–1324. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.049>.
- (86) Guo, H.; Guo, J.; Baker, A.; Randall, C. A. Hydrothermal-Assisted Cold Sintering Process: A New Guidance for Low-Temperature Ceramic Sintering. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (32), 20909–20915. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07481>.
- (87) Sada, T.; Fan, Z.; Ndayishimiye, A.; Tsuji, K.; Bang, S. H.; Fujioka, Y.; Randall, C. A. In Situ Doping of BaTiO₃ and Visualization of Pressure Solution in Flux-assisted Cold Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* **2021**, *104* (1), 96–104. <https://doi.org/10.1111/jace.17461>.
- (88) Berbecaru, C.; Alexandru, H. V.; Porosnicu, C.; Velea, A.; Ioachim, A.; Nedelcu, L.; Toacsan, M. Ceramic Materials Ba(1-x)Sr_xTiO₃ for Electronics — Synthesis and Characterization. *Thin Solid Films* **2008**, *516* (22), 8210–8214. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.04.031>.
- (89) Roeder, R. K.; Slamovich, E. B. Stoichiometry Control and Phase Selection in Hydrothermally Derived Ba_xSr_{1-x}TiO₃ Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82* (7), 1665–1675. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01984.x>.
- (90) Bernache-Assollant, D.; Bonnet, J.-P. Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 2 : frittage en phase liquide. **2005**, 17.
- (91) Bernache-Assollant, D. *Chimie-Physique Du Frittage*, Paris : Hermès: Paris (France), 1993.
- (92) Gratier, J.-P.; Dysthe, D. K.; Renard, F. The Role of Pressure Solution Creep in the Ductility of the Earth's Upper Crust. In *Advances in Geophysics*; Elsevier, 2013; Vol. 54, pp 47–179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-380940-7.00002-0>.

- (93) German, R. M. Chapter Nine - Sintering With a Liquid Phase. In *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*; German, R. M., Ed.; Butterworth-Heinemann: Boston, 2014; pp 247–303. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-401682-8.00009-4>.
- (94) Andrews, J.; Button, D.; Reaney, I. M. Advances in Cold Sintering: Improving Energy Consumption and Unlocking New Potential in Component Manufacturing. *Johns. Matthey Technol. Rev.* **2020**, *64* (2), 219–232. <https://doi.org/10.1595/205651320X15814150061554>.
- (95) Guo, J.; Guo, H.; Baker, A. L.; Lanagan, M. T.; Kupp, E. R.; Messing, G. L.; Randall, C. A. Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (38), 11457–11461. <https://doi.org/10.1002/anie.201605443>.
- (96) Ndayishimiye, A.; Sengul, M. Y.; Sada, T.; Dursun, S.; Bang, S. H.; Grady, Z. A.; Tsuji, K.; Funahashi, S.; van Duin, A. C. T.; Randall, C. A. Roadmap for Densification in Cold Sintering: Chemical Pathways. *Open Ceram.* **2020**, 100019. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100019>.
- (97) Groza, J. R.; Dowding, R. J. Nanoparticulate Materials Densification. *Nanostructured Mater.* **1996**, *7* (7), 749–768. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(96\)00046-3](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(96)00046-3).
- (98) Gunnarsson, I.; Arnórsson, S. Amorphous Silica Solubility and the Thermodynamic Properties of H_4SiO_4 in the Range of 0° to 350°C at Psat. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64* (13), 2295–2307. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00426-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00426-3).
- (99) Wypych, G. *Handbook of Solvents*, 2nd edition.; ChemTec Publishing: Toronto, 2014.
- (100) Parker, A. J. The Effects of Solvation on the Properties of Anions in Dipolar Aprotic Solvents. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1962**, *16* (2), 163. <https://doi.org/10.1039/qr9621600163>.
- (101) Nur, K.; Mishra, T. P.; Silva, J. G. P. da; Gonzalez-Julian, J.; Bram, M.; Guillon, O. Influence of Powder Characteristics on Cold Sintering of Nano-Sized ZnO with Density above 99 %. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2021**, *41* (4), 2648–2662. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.007>.
- (102) Maria, J.-P.; Kang, X.; Floyd, R. D.; Dickey, E. C.; Guo, H.; Guo, J.; Baker, A.; Funahashi, S.; Randall, C. A. Cold Sintering: Current Status and Prospects. *J. Mater. Res.* **2017**, *32* (17), 3205–3218. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.262>.
- (103) Sada, T.; Ndayishimiye, A.; Fan, Z.; Fujioka, Y.; Randall, C. A. Surface Modification of BaTiO_3 with Catechol Surfactant and Effects on Cold Sintering. *J. Appl. Phys.* **2021**, *129* (18), 184102. <https://doi.org/10.1063/5.0049905>.
- (104) Sada, T.; Tsuji, K.; Ndayishimiye, A.; Fan, Z.; Fujioka, Y.; Randall, C. A. High Permittivity BaTiO_3 and BaTiO_3 -Polymer Nanocomposites Enabled by Cold Sintering with a New Transient Chemistry: $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2020**, S0955221920306270. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.070>.
- (105) Grasso, S.; Biesuz, M.; Zoli, L.; Taveri, G.; Duff, A. I.; Ke, D.; Jiang, A.; Reece, M. J. A Review of Cold Sintering Processes. *Adv. Appl. Ceram.* **2020**, *119* (3), 115–143. <https://doi.org/10.1080/17436753.2019.1706825>.
- (106) Ndayishimiye, A. Sur Un Nouveau Procédé de Frittage de Céramiques à Basse Température : Le Frittage Hydrothermal. Développement et Approche Mécanistique, 2017.
- (107) Sengul, M. Y.; Randall, C. A.; van Duin, A. C. T. ReaxFF Molecular Dynamics Study on the Influence of Temperature on Adsorption, Desorption, and Decomposition at the Acetic Acid/Water/ $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ Interface Enabling Cold Sintering. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (43), 37717–37724. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b13630>.
- (108) Sengul, M. Y.; Guo, J.; Randall, C. A.; van Duin, A. C. T. Water-Mediated Surface Diffusion Mechanism Enables the Cold Sintering Process: A Combined Computational and Experimental Study. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (36), 12420–12424. <https://doi.org/10.1002/anie.201904738>.
- (109) Saleh, G.; Xu, C.; Sanvito, S. Silver Tarnishing Mechanism Revealed by Molecular Dynamics Simulations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (18), 6017–6021. <https://doi.org/10.1002/anie.201901630>.
- (110) Zhu, X.; Zhu, J.; Zhou, S.; Liu, Z.; Ming, N.; Hesse, D. BaTiO_3 Nanocrystals: Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization. *J. Cryst. Growth* **2005**, *283* (3–4), 553–562. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2005.05.080>.
- (111) Frey, M. H.; Payne, D. A. Grain-Size Effect on Structure and Phase Transformations for Barium Titanate. *Phys. Rev. B* **1996**, *54* (5), 3158–3168. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.3158>.

- (112) Sandford, D.; Marquez, L. N.; Stacy, A. M. Precipitation of Superconducting, Single Phase $\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ from Molten Hydroxide at 475 °C. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67* (3), 422–423. <https://doi.org/10.1063/1.114619>.
- (113) Liu, H.; Hu, C.; Wang, Z. L. Composite-Hydroxide-Mediated Approach for the Synthesis of Nanostructures of Complex Functional-Oxides. *Nano Lett.* **2006**, *6* (7), 1535–1540. <https://doi.org/10.1021/nl061253e>.
- (114) Ndayishimiye, A.; Tsuji, K.; Wang, K.; Bang, S. H.; Randall, C. A. Sintering Mechanisms and Dielectric Properties of Cold Sintered (1-x) SiO_2 - x PTFE Composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2019**, *39* (15), 4743–4751. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.048>.
- (115) Floyd, R.; Lowum, S.; Maria, J.-P. Instrumentation for Automated and Quantitative Low Temperature Compaction and Sintering. *Rev. Sci. Instrum.* **2019**, *90* (5), 055104. <https://doi.org/10.1063/1.5094040>.
- (116) Young, T. III. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1805**, *95*, 65–87. <https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005>.
- (117) Chow, T. S. Wetting of Rough Surfaces. *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, *10* (27), L445–L451. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/27/001>.
- (118) Chen, C.; Zhang, N.; Li, W.; Song, Y. Water Contact Angle Dependence with Hydroxyl Functional Groups on Silica Surfaces under CO_2 Sequestration Conditions. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49* (24), 14680–14687. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03646>.
- (119) Zhuravlev, L. T. The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *173* (1–3), 1–38. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00556-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2).
- (120) Kaman, O.; Jiráček, Z.; Hejtmánek, J.; Ndayishimiye, A.; Prakasam, M.; Goglio, G. Tunneling Magnetoresistance of Hydrothermally Sintered $\text{La}_1\text{-Sr MnO}_3$ -Silica Nanocomposites. *J. Magn. Magn. Mater.* **2019**, *479*, 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.01.114>.
- (121) Dargatz, B.; Gonzalez-Julian, J.; Bram, M.; Jakes, P.; Besmehn, A.; Schade, L.; Röder, R.; Ronning, C.; Guillon, O. FAST/SPS Sintering of Nanocrystalline Zinc Oxide—Part I: Enhanced Densification and Formation of Hydrogen-Related Defects in Presence of Adsorbed Water. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2016**, *36* (5), 1207–1220. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.009>.
- (122) Coble, R. L. Initial Sintering of Alumina and Hematite. *J. Am. Ceram. Soc.* **1958**, *41* (2), 55–62. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb13519.x>.
- (123) Herring, C. Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena. *J. Appl. Phys.* **1950**, *21* (4), 301–303. <https://doi.org/10.1063/1.1699658>.
- (124) Kingery, W. D.; Berg, M. Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion. *J. Appl. Phys.* **1955**, *26* (10), 1205–1212. <https://doi.org/10.1063/1.1721874>.
- (125) Ashby, M. F. A First Report on Sintering Diagrams. *Acta Metall.* **1974**, *22* (3), 275–289. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(74\)90167-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(74)90167-9).
- (126) Johnson, D. L. Discussion of “Time and Length Corrections in the Analysis of the Initial Stages of Diffusion - Controlled Sintering.” *J. Am. Ceram. Soc.* **1969**, *52* (10), 562–563. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1969.tb09165.x>.
- (127) Woolfrey, J. L. Effect of Green Density on the Initial-Stage Sintering Kinetics of UO_2 s. *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, *55* (8), 383–389. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb11318.x>.
- (128) Kingery, W. D. Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory. *J. Appl. Phys.* **1959**, *30* (3), 301–306. <https://doi.org/10.1063/1.1735155>.
- (129) Kingery, W. D.; Narasimhan, M. D. Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. II. Experimental. *J. Appl. Phys.* **1959**, *30* (3), 307–310. <https://doi.org/10.1063/1.1735156>.
- (130) Coble, R. L.; Ellis, J. S. Hot-Pressing Alumina—Mechanisms of Material Transport. *J. Am. Ceram. Soc.* **1963**, *46* (9), 438–441. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1963.tb11771.x>.
- (131) Coble, R. L. Diffusion Models for Hot Pressing with Surface Energy and Pressure Effects as Driving Forces. *J. Appl. Phys.* **1970**, *41* (12), 4798–4807. <https://doi.org/10.1063/1.1658543>.
- (132) Bernard-Granger, G.; Guizard, C. Spark Plasma Sintering of a Commercially Available Granulated Zirconia Powder: I. Sintering Path and Hypotheses about the Mechanism(s) Controlling Densification. *Acta Mater.* **2007**, *55* (10), 3493–3504. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.01.048>.

- (133) Langer, J.; Hoffmann, M. J.; Guillon, O. Electric Field-Assisted Sintering and Hot Pressing of Semiconductive Zinc Oxide: A Comparative Study: Fast Sintering and Hot Pressing of Semiconductive Zinc Oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94* (8), 2344–2353. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04396.x>.
- (134) Guyot, P.; Antou, G.; Pradeilles, N.; Weibel, A.; Vandenhende, M.; Chevallier, G.; Peigney, A.; Estournès, C.; Maître, A. Hot Pressing and Spark Plasma Sintering of Alumina: Discussion about an Analytical Modelling Used for Sintering Mechanism Determination. *Scr. Mater.* **2014**, *84–85*, 35–38. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.04.013>.
- (135) Green, R. J. A Plasticity Theory for Porous Solids. *Int. J. Mech. Sci.* **1972**, *14* (4), 215–224. [https://doi.org/10.1016/0020-7403\(72\)90063-X](https://doi.org/10.1016/0020-7403(72)90063-X).
- (136) Olevsky, E. A.; Tikare, V.; Garino, T. Multi-Scale Study of Sintering: A Review. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89* (6), 1914–1922. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01054.x>.
- (137) Ndayishimiye, A.; Sengul, M. Y.; Akbarian, D.; Fan, Z.; Tsuji, K.; Bang, S. H.; van Duin, A. C. T.; Randall, C. A. Dynamics of the Chemically Driven Densification of Barium Titanate Using Molten Hydroxides. *Nano Lett.* **2021**, *21* (8), 3451–3457. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00069>.
- (138) Abdelrazek, K. Advanced Sintering of Nano-Ceramic Materials. In *Ceramic Materials - Progress in Modern Ceramics*; Shi, F., Ed.; InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/38287>.
- (139) Özgür, Ü.; Alivov, Ya. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J.; Morkoç, H. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98* (4), 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- (140) Gupta, T. K.; Coble, R. L. Sintering of ZnO: II, Density Decrease and Pore Growth During the Final Stage of the Process*. *J. Am. Ceram. Soc.* **1968**, *51* (9), 525–528. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1968.tb15680.x>.
- (141) Kingery, W. D.; Francis, B. Grain Growth in Porous Compacts. *J. Am. Ceram. Soc.* **1965**, *48* (10), 546–547. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14665.x>.
- (142) Goglio, G.; Ndayishimiye, A.; Largeteau, A.; Elissalde, C. View Point on Hydrothermal Sintering: Main Features, Today's Recent Advances and Tomorrow's Promises. *Scr. Mater.* **2019**, *158*, 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.038>.

Contrôle de la réactivité de surface d'une silice commerciale

CHAPITRE 2

2 CHAPITRE 2 : Contrôle de la réactivité de surface d'une silice commerciale

2.1 Introduction

Dans l'objectif de réaliser une étude des mécanismes du frittage hydrothermal, il est nécessaire d'utiliser une poudre avec des paramètres physico-chimiques maîtrisés et spécifiques. Les travaux précédents, ont permis de mettre en avant une réactivité favorable de la silice nanométrique, lors du frittage hydrothermal¹. Contrairement à cette étude précédente, la poudre utilisée dans le cadre de cette thèse n'est pas synthétisée au laboratoire. En effet, afin de travailler avec une quantité suffisante de poudre, d'un lot identique, il a été décidé d'utiliser une poudre commerciale. Cette poudre doit respecter un cahier des charges précis : les particules doivent être parfaitement sphériques, avec une taille submicronique et une distribution en taille monodisperse. Ces critères morphologiques vont favoriser une répartition homogène du solvant à la surface de chacune des particules et de la pression au sein du compact. Cibler une taille des particules submicronique se justifie afin de garantir une réactivité suffisante au cours du frittage. En effet, le frittage est plus réactif pour les particules de petites tailles². Néanmoins, plus les particules sont petites, de l'ordre de la dizaine de nanomètre, plus l'observation microscopique, indispensable pour caractériser la formation et la croissance des trous de frittage, qui est déjà compliquée en raison du caractère isolant de la silice (phénomènes de charges lors de l'acquisition), s'avère difficile à gérer. Outre les aspects morphologiques, les aspects de chimie de surface seront à intégrer, dans le cas de la silice, une surface riche en groupement silanols (SiOH) confère une bonne réactivité en frittage hydrothermal à la fois en permettant la formation de trous de frittage par un mécanisme de condensation des silanols entre deux particules voisines³ mais aussi en augmentant le caractère hydrophile des particules⁴.

La première partie de ce chapitre se concentrera sur la caractérisation de la poudre de silice commerciale, ainsi que les différents traitements effectués afin de contrôler l'hydroxylation de la surface des particules dans l'objectif de favoriser l'interaction entre les particules et le solvant.

La seconde partie se focalisera sur la caractérisation de la quantité initiale de solvant dans la poudre. En effet, dans le cas du frittage basse température assisté par solvant, la quantité initiale de solvant est ajoutée de façon précise à la poudre (de quelques pourcents à plusieurs dizaines de pourcents) puis mélangée lors d'une étape de mélangeage / broyage (MB) dans un mortier. Il s'avère que la quantité de solvant après cette étape de mélange ne fait l'objet d'aucune attention particulière dans la littérature. C'est la raison pour laquelle cette partie ciblera l'évaluation de la quantité de solvant aux différentes étapes du procédé et les moyens mis en place pour la contrôler.

2.2 Caractérisation de la silice commerciale

La poudre commerciale de silice, qui sera nommée poudre brute, va être caractérisée pour déterminer ses caractéristiques morphologiques et sa chimie de surface. Les techniques et protocoles utilisés sont présentés en Annexe à la fin du chapitre.

2.2.1 Silice brute

La silice commerciale sélectionnée provient du fournisseur NanoCym (Scottsdale, Arizona, USA), qui est spécialisé dans l'élaboration de poudres de silice allant de la nanosphère jusqu'à la microsphère et pouvant être fonctionnalisées ou non. Ce fournisseur propose des particules avec une distribution en taille très fine. La poudre choisie se caractérise par des nanoparticules sphériques de 300 nm de diamètre, comme le montre la Figure II - 1. La taille des particules a été déterminée avec l'outil ImageJ, à partir de plusieurs micrographies par microscopie électronique à balayage (MEB). Au total, 304 particules ont été mesurées, leur taille est évaluée à 308 ± 23 nm. Ce qui atteste d'une distribution fine en taille des particules. Les caractéristiques morphologiques de la poudre sont conformes au cahier des charges.

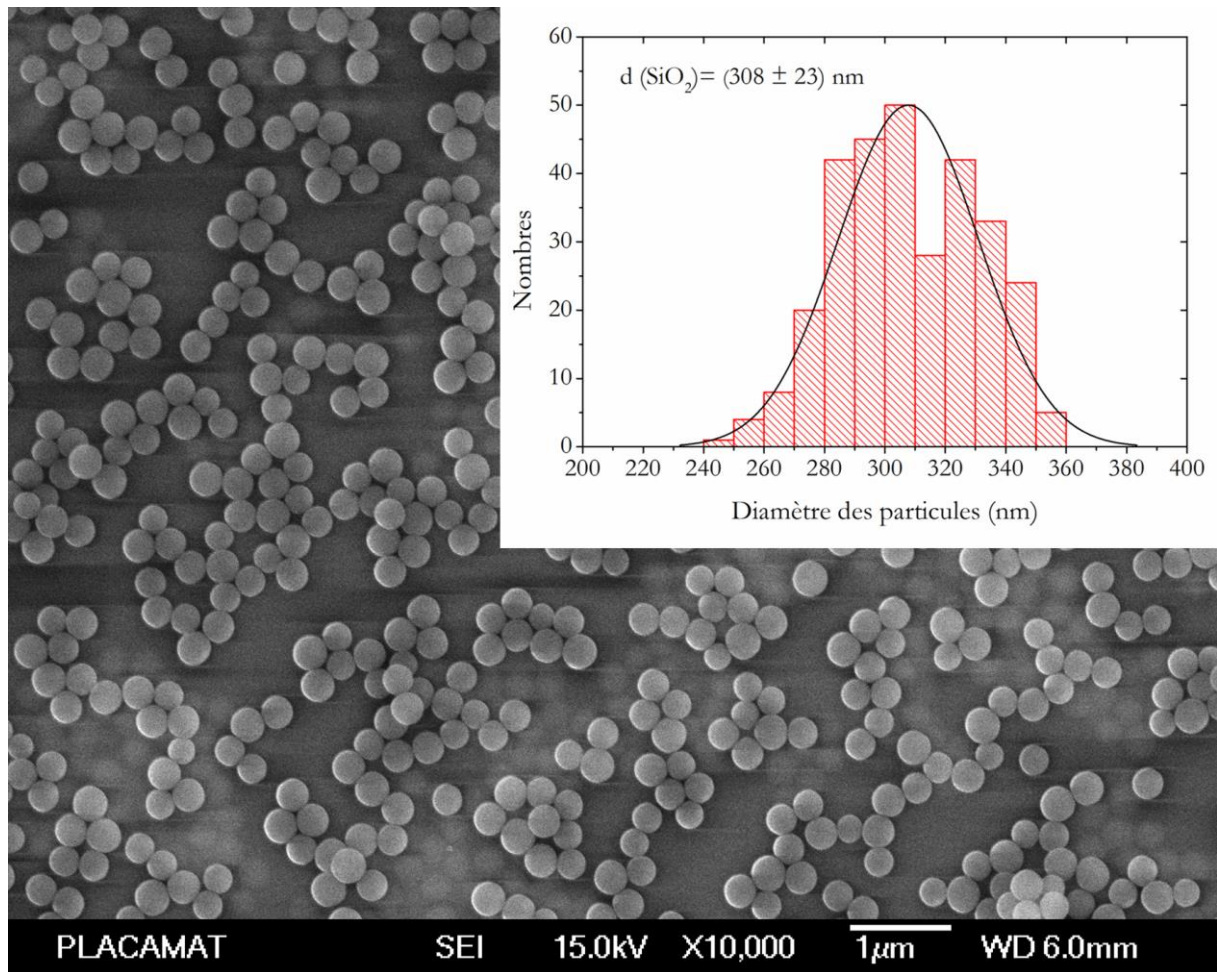


Figure II - 1 : Micrographie des particules de silice brute de 300nm et leur distribution en taille évaluée sur un lot de 304 particules.

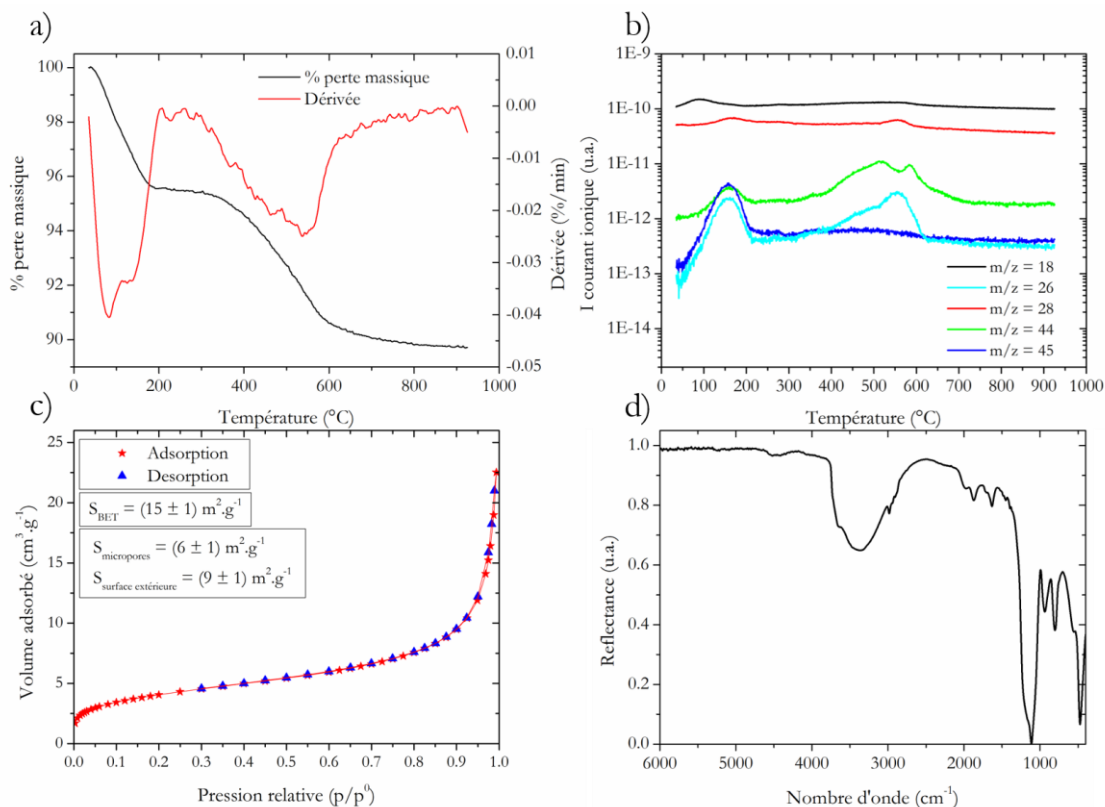
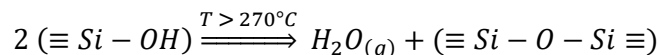


Figure II - 2 : Caractérisation de la poudre brute, a) l'évolution de la perte de masse en fonction de la température et sa dérivée, b) spectre de masse obtenue par ATG couplée à un spectromètre de masse, c) l'isotherme d'adsorption et de desorption d'azote et en d) le spectre infrarouge en réflexion entre 6000 et 400 cm⁻¹.

La Figure II - 2 présente l'ensemble des caractérisations réalisées sur la poudre de silice brute. Tout d'abord, une analyse thermogravimétrique, couplée à un spectromètre de masse, (ATG-SM) a été réalisée entre 25 et 900 °C à 5 °C.min⁻¹ sous argon. L'ATG-SM permet d'identifier les molécules ainsi que la gamme de température spécifique à leur élimination. La courbe de perte de masse obtenue pour la silice brute est identique à celles de la littérature pour de la silice⁵⁻⁷. Deux pertes de masse sont visibles, une première de 4,5 %, entre la température ambiante et 220 °C, suivie d'une faible perte de masse jusqu'à 270 °C. La seconde perte de masse située entre 270 et 900 °C, est de 5,5 %. L'évolution de la dérivée montre que la première perte de masse est divisée en deux événements, le premier maximum à 87 °C est attribué à une perte qui s'avère être majoritairement de l'eau (m/z = 18) mais d'autres composés sont également identifiés (m/z = 28 et 45). Le second maximum se situe à 144 °C, il est associé au départ de différentes molécules (m/z = 26, 28, 44 et 45) pouvant être, respectivement, du C₂H₂, du C₂H₄, du CO₂ et du C₂H₄OH. Ces molécules sont issues de la décomposition de l'éthanol et du tétraéthoxysilane (TEOS), utilisés pour la synthèse des particules de silice par le procédé Stöber⁸. Lors de la seconde perte de masse entre 270 et 900 °C, les molécules identifiées ont des m/z = 26, 28 et 44, correspond aux composés organiques déterminés précédemment, hormis le TEOS. De plus, un léger épaulement est observable pour m/z = 18 significatif d'une seconde perte d'eau. La seconde perte d'eau mesurée peut être causée par une condensation

des silanols de surfaces, qui entraîne une deshydroxylation de la surface et la formation de ponts siloxanes (voir Équation II - 1 et Figure II - 3), comme proposé par Zhuravlev^{9,10}.

Équation II - 1



Le décalage entre les gammes de températures relatives à l'élimination de l'eau, pour $T < 220^{\circ}C$ et $T > 270^{\circ}C$, s'explique par la coexistence de plusieurs formes d'eau, l'eau physisorbée et chimisorbée (voir Figure II - 3). Ces formes d'eau se différencient par rapport à leurs liaisons avec la surface de la silice. L'eau physisorbée est liée à la surface des particules grâce à la formation de liaisons hydrogène avec les silanols de surface (lignes pointillées sur la Figure II - 3) alors que l'eau chimisorbée est formée lors de la condensation des silanols (Équation II - 1). La première élimination d'eau physisorbée induit une déstabilisation de la surface ce qui facilite l'élimination des composés organiques pour des températures relativement basses ($T < 270^{\circ}C$). Ensuite les résidus de composés organiques sont éliminés à des températures plus élevées, comme attendu.

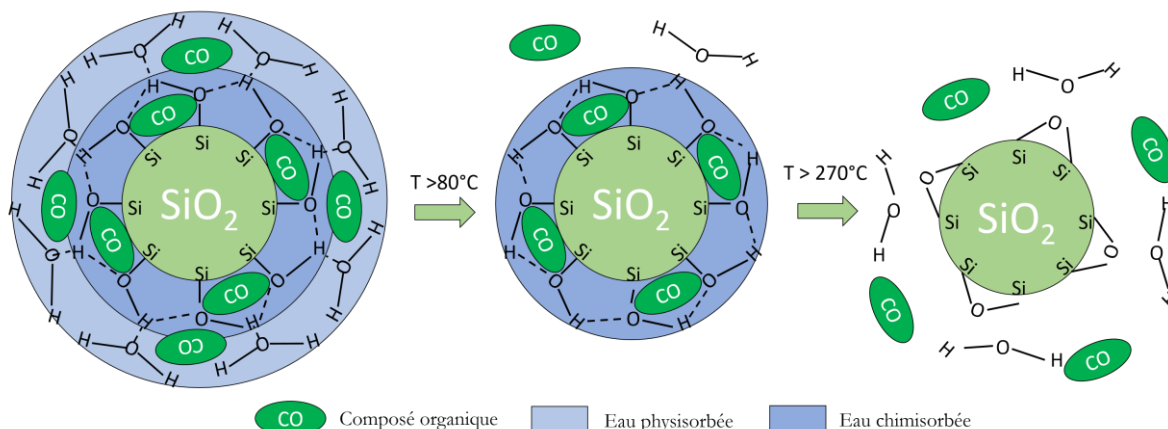


Figure II - 3 : Représentation schématique de la surface de la silice brute lors des différentes étapes de perte de masse. 1^{re} étape : élimination de l'eau physisorbée et de composés organique à $80 < T < 220^{\circ}C$, 2^{me} étape : élimination de l'eau chimisorbée et des composés organiques à $T > 270^{\circ}C$.

Ce décalage peut aussi s'expliquer par la présence de porosité de surface. Cette porosité a été identifiée à partir de l'isotherme d'adsorption et de désorption de l'azote (Figure II - 2 - c) présentant une surface de micropores de $6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (diamètre des micropores $< 2 \text{ nm}^{11}$). Les espèces piégées dans les micropores ont alors besoin d'un apport énergétique plus important pour en être éliminées. L'isotherme obtenue est de type II, significatif d'un matériau non ou macro-poreux¹², avec une surface spécifique de $15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ dont la surface des micropores est de $6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Une analyse par spectroscopie infrarouge (IR) en réflexion réalisée sur la poudre brute dans l'intervalle de 6000 à 400 cm^{-1} a permis d'observer un spectre caractéristique de la silice dont les pics spécifiques sont reportés et identifiés dans le Tableau II - 1. Les pics vibrationnels représentatifs d'espèces carbonées

viennent confirmer leur présence en surface, et sont observés entre 2982 et 2904 cm^{-1} pour les vibrations de C – H et à 1373, 1396, 1448 et 1485 cm^{-1} pour des C – C et C – H. Ensuite, l'absence du pic vibrationnel caractéristique des alcools primaires, détectée par ATG-SM, qui se situe entre 1050 et 1060 cm^{-1} , peut être expliquée par la présence du pic majoritaire de la silice (déformation asymétrique des Si – O – Si).

Tableau II - 1 : Récapitulatif des pics vibrationnels caractéristiques d'une silice^{13,14}.

Pics vibrationnels (cm^{-1})	Assignement
3520 – 3745	H liés à des silanols internes, terminaux et isolés.
3400	OH des SiOH ou de H ₂ O
2100 – 1800	SiO ₂
1650	H ₂ O
1300-1100	Déformation asymétrique Si – O – Si
950	Si – O des SiOH
800	Déformation symétrique Si – O – Si
470	O – Si – O

Pour compléter ces analyses, la détermination de la masse volumique de la poudre a été réalisée par pycnométrie hélium (voir Annexe à la fin du chapitre), la masse volumique est de 1.95 g.cm^{-3} , une valeur inférieure aux valeurs classiquement observées pour la silice, comprises entre 2.0 et 2.2 g.cm^{-3} en fonction de son taux d'hydroxylation. Plus la silice est hydroxylée plus la masse volumique tend vers 2.0 g.cm^{-3} (15). La masse volumique mesurée peut à la fois être impactée par le taux d'hydroxylation des particules et par la présence des composés organiques. De plus, une analyse de l'angle de mouillage a été réalisée sur une pastille pressée uniaxialement à froid, l'angle de contact mesuré est de 20° avec l'eau comme solvant, ce qui est significatif d'une surface hydrophile.

La silice sélectionnée correspond aux cahiers des charges. En effet, elle possède une morphologie parfaitement sphérique avec une distribution monodisperse en taille et une surface hydrophile. Toutefois, comme le révèle les caractérisations effectuées, des espèces organiques sont présentes en surface. Pour les éliminer, un traitement thermique à 400 °C pendant 10 h sera effectué. Cette température a été choisie essentiellement pour deux raisons : i) au regard des résultats d'ATG, qui révèlent qu'à 400 °C l'élimination des espèces organiques est initiée mais n'est pas totale (un long palier à 400 °C permettrait d'éliminer la totalité de ces espèces) ; ii) il est montré dans la littérature⁹ qu'à une température de 400 °C, tous les silanols de surface ne sont pas éliminés. En effet, il existe plusieurs catégories de silanols : les géminés, les vicinaux, les isolés et les ponts siloxanes (voir Figure II - 4). A 400 °C, les silanols vicinaux sont totalement éliminés par condensation (Équation II - 1). Cependant, les silanols géminés et isolés restent en surface entraînant la formation de siloxanes moins contraints et moins stables, ce qui les rend plus réactifs à la réhydroxylation⁹.

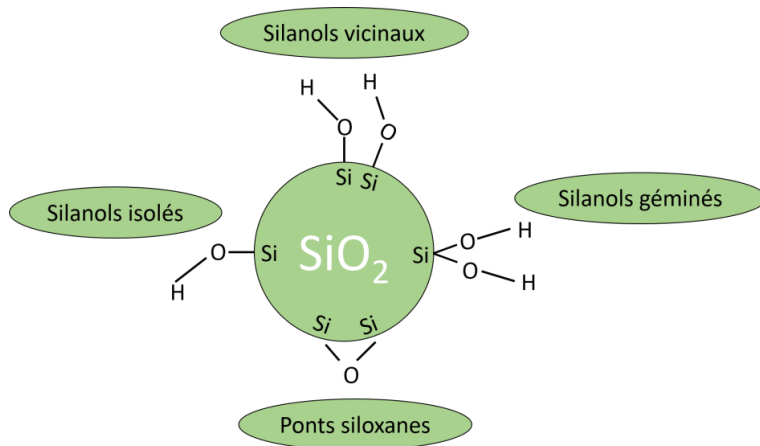


Figure II - 4 : Représentation schématique de la surface d'une particule de silice avec les silanols géminés, vicinaux et isolés ainsi que les siloxanes.

2.2.2 Silice traitée thermiquement

Après le traitement thermique de la poudre brute à 400 °C sous air pendant 10 h, qui sera nommée poudre calcinée, les mêmes caractérisations que celles effectuées sur la poudre brute ont été réalisées.

Tout d'abord l'analyse micrographique (Figure II - 5) ne révèle pas de modification de la forme des particules, ni de la taille, avec une distribution de taille des particules équivalente à celle de la poudre brute (304 ± 24 nm). De plus, il est à noter que le traitement thermique à 400 °C pendant 10 h, n'a pas initié de frittage entre les particules ni n'a entraîné d'agglomération.

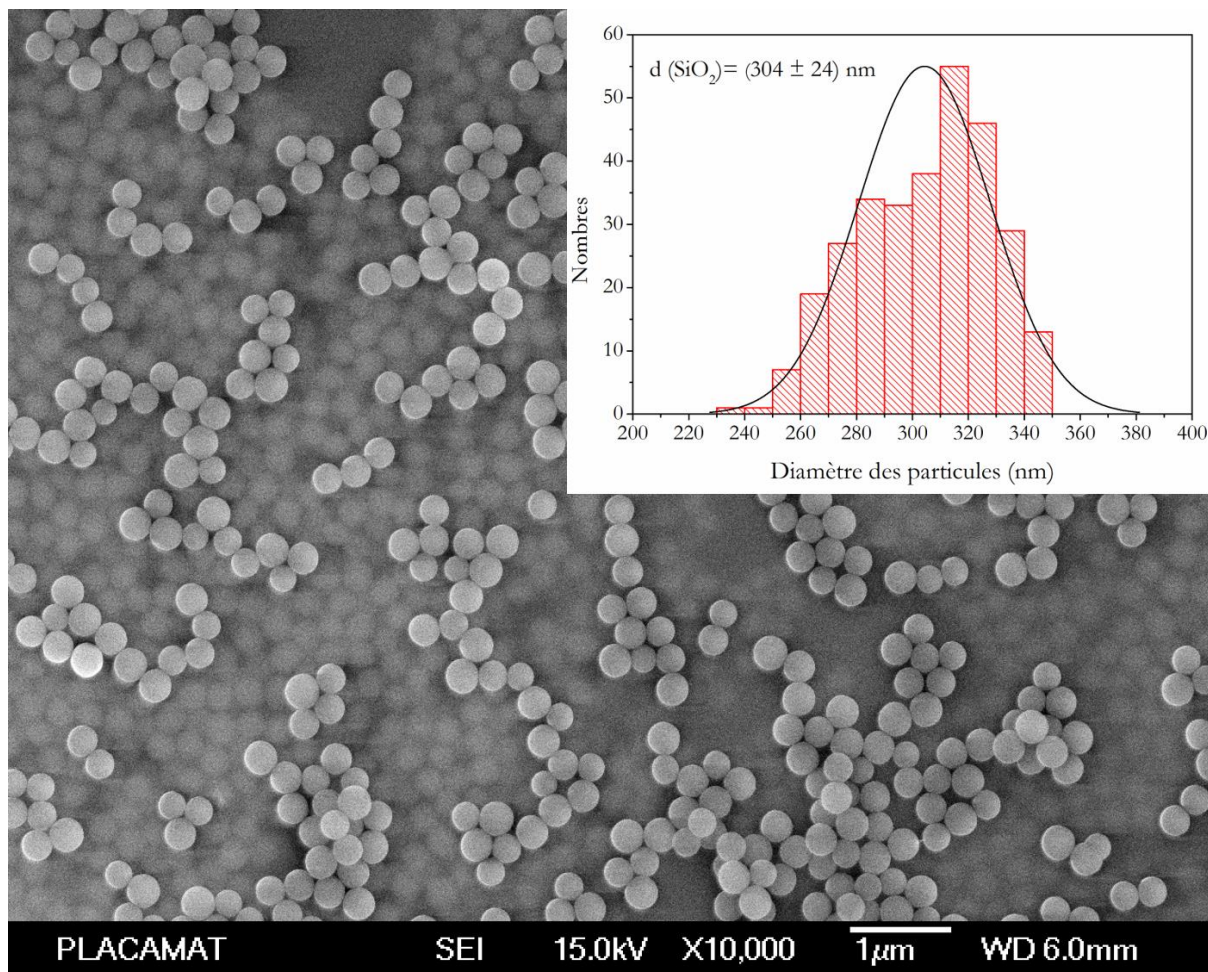


Figure II - 5 : Micrographie des particules de silice de 300nm traitées thermiquement à 400 °C pendant 10 h, encart : distribution en taille évaluée sur un lot de 300 particules.

L'analyse par ATG-SM (Figure II - 6-a et b), réalisée dans les mêmes conditions que celles de la poudre brute (25 à 900 °C, 5 °C.min⁻¹ sous argon), montre une première perte de masse identifiée comme de l'eau physisorbée qui a été adsorbée naturellement par la surface au contact de l'air ambiant après refroidissement dans un dessiccateur (en effet, après le traitement thermique à 400 °C la poudre est stockée dans une étuve à 110 °C, puis refroidie dans un dessiccateur, pour limiter le phénomène d'adsorption d'eau présent dans l'air ambiant). Cette perte de masse est inférieure à 1 % de la masse de poudre sèche (masse déterminée à T_{ATG} = 200 °C). A partir de 200 °C plus aucune perte n'est mesurée jusqu'à T > 600 °C, cette variation peut soit être due à une divergence de la microbalance causée par la faible prise de masse entre 200 et 600 °C ou par la désorption d'eau chimisorbée causée par la condensation des silanols. Toutefois, l'analyse ATG-SM ne mesure pas de molécules d'eau dans cette gamme de température. Cette analyse par ATG-SM ne permet pas d'identifier de molécules d'eau après T > 600°C, il est nécessaire de compléter cette analyse par de la spectrométrie IR. L'analyse d'adsorption d'azote révèle un isotherme de type II avec une surface spécifique de 16 m².g⁻¹ avec 6 m².g⁻¹ de surface des micropores (Figure II - 6-c).

L'analyse IR de la poudre calcinée ne montre plus l'influence des pics vibrationnels des composés organiques entre 3000 et 2900 cm^{-1} et entre 1500 et 1350 cm^{-1} (Figure II - 6-d). La disparition de la bande vibrationnelle à 935 cm^{-1} , significative d'une élimination des silanols est également à noter. Néanmoins, la présence d'une bande d'absorption à 3715 cm^{-1} , caractéristique des H liés à des silanols isolés¹³ (Tableau II - 1), vient confirmer la présence de silanols isolés qui permet à la surface de conserver une certaine réactivité et un caractère hydrophile⁹. Ce caractère hydrophile est confirmé par un angle de contact égal à 20 °.

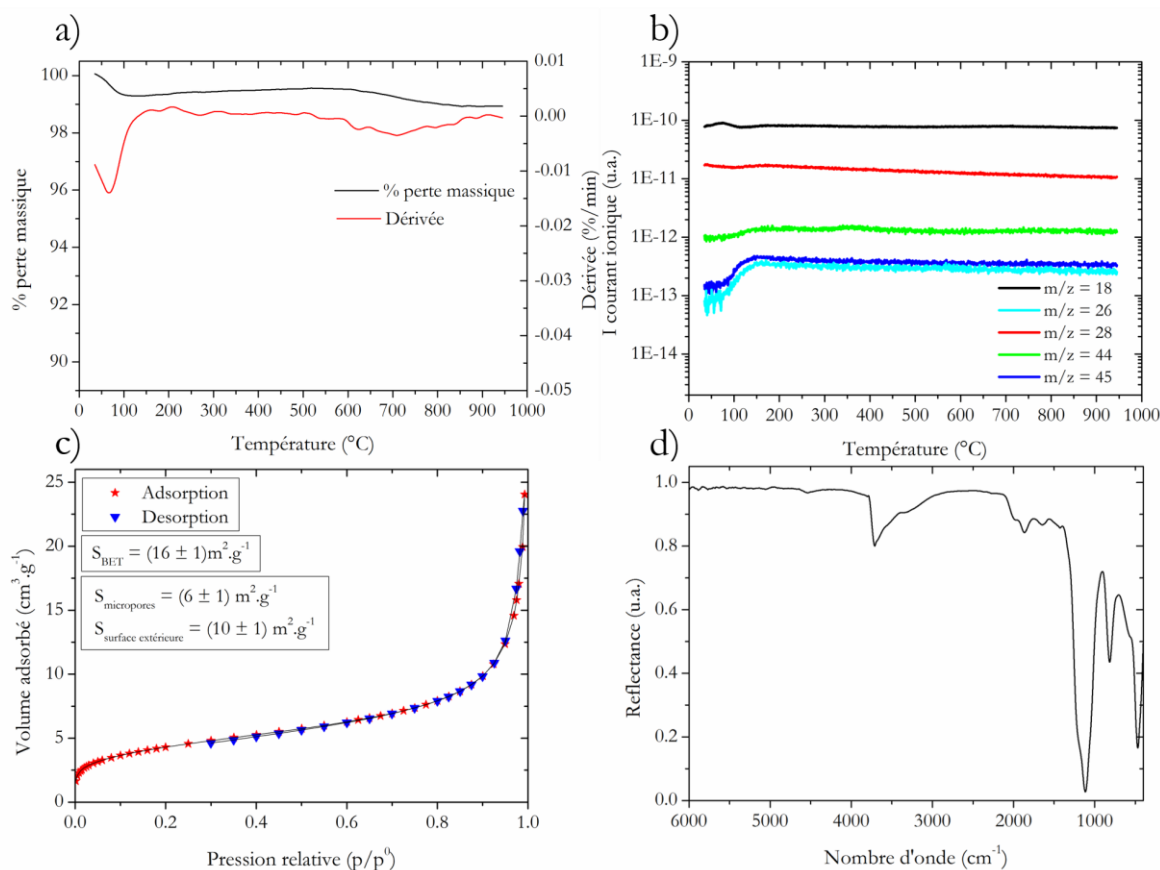


Figure II - 6 : Caractérisation de la poudre calcinée à 400 °C 10 h, a) l'évolution de la perte de masse en fonction de la température et sa dérivée, b) spectre de masse, c) l'isotherme d'adsorption et desorption d'azote et d) le spectre infrarouge en réflexion entre 6000 et 400 cm^{-1} .

Les analyses par IR ont permis de confirmer la conservation de silanols de surface après traitement thermique à 400 °C, par la présence de silanols isolés. Ces silanols nécessitent une énergie plus importante pour être éliminés par condensation, ce qui permet de confirmer que la perte de masse mesurée à $T < 600^\circ\text{C}$ par ATG-SM est significative d'une condensation des silanols isolés. Ainsi, la présence de ces silanols isolés facilitera la réhydroxylation de la surface des particules, mais la présence de résidus de composés carbonés résiduels n'est pas à exclure.

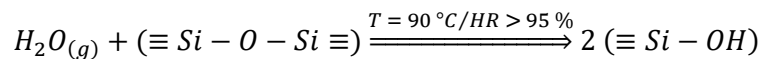
2.2.3 Silice réhydroxylée

2.2.3.1 Protocole de réhydroxylation

Le protocole de réhydroxylation est guidé par la pression de la vapeur d'eau et doit conduire à la formation de silanols avec les siloxanes présents à la surface de la silice (Équation II - 2). La réactivité de la silice en présence d'eau est connue ; en effet un passage à l'air ambiant pendant 24 h permet de réhydroxyler partiellement la surface d'une silice déhydroxylée⁷. Dans cette étude, une atmosphère riche en vapeur d'eau a été privilégiée, permettant un meilleur contrôle de l'atmosphère.

L'atmosphère de l'enceinte étanche, ici une enceinte en verre, va s'enrichir en vapeur d'eau, grâce à la présence d'eau sous température ($T = 90 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$) (voir Figure II - 7). Ainsi, la poudre présente dans l'enceinte va adsorber de l'eau et se réhydroxyler. La réaction de réhydroxylation (Équation II - 2) est la suivante :

Équation II - 2



La pression de vapeur saturante se définit comme la pression d'équilibre entre la phase liquide et gazeuse d'un corps dans une enceinte fermée à une température donnée. Il est possible de déterminer cette valeur de pression de vapeur saturante à partir de la formule de Rankine¹⁶ (Équation II - 3) :

Équation II - 3

$$\ln(p_{sat}) = 13,7 - \frac{5120}{T}$$

Avec p_{sat} la pression de vapeur saturante en bar et T la température en K.

La pression de vapeur de l'eau dans l'air dépend de cette pression de vapeur saturante p_{sat} et du taux d'humidité selon l'équation suivante¹⁷ :

Équation II - 4

$$p_{vap} = HR \times p_{sat}$$

Avec HR l'humidité relative et p_{vap} est la pression de vapeur de l'eau dans l'air en bar.

Dans une enceinte fermée, la pression de vapeur de l'eau est égale à la pression de vapeur saturante, si on néglige l'air initialement présent dans l'enceinte, ce qui correspond à un taux d'humidité de 100%.

Dans notre enceinte où une température de 100°C est imposée, l'humidité relative mesurée à l'aide d'un hygromètre électronique est comme attendue proche de 100% ($> 95\%$), facilitant ainsi la réhydroxylation de la surface des particules de la poudre calcinée.

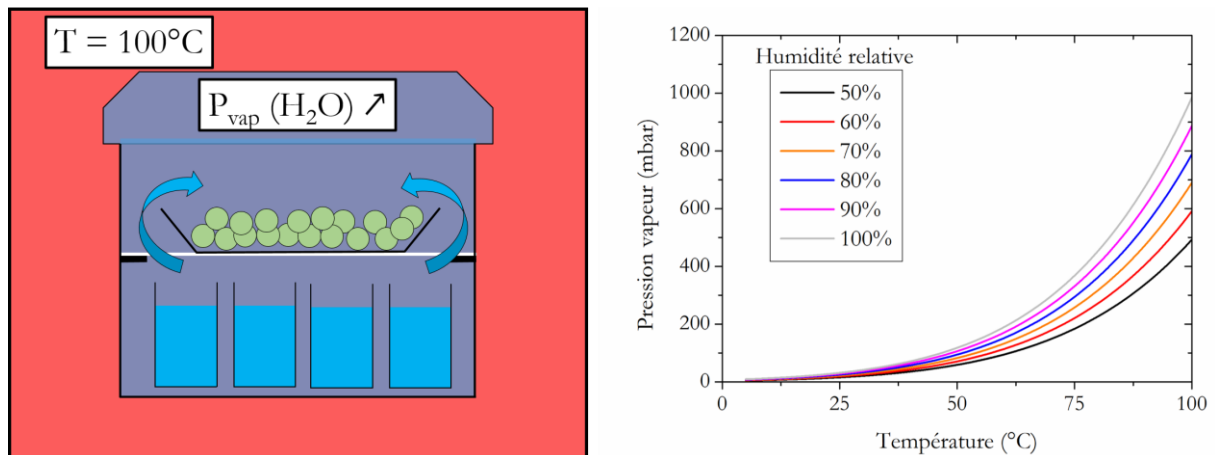


Figure II - 7 : Schéma du montage employé pour la réhydroxylation de surface des particules de silice dans une enceinte en verre placée dans une étuve à 100°C contenant des béciers remplis d'eau et les particules de silice. Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température et du taux d'humidité relative.

Le traitement de réhydroxylation a été appliqué pendant 24 h.

2.2.3.2 Caractérisation des particules réhydroxylées

Comme le montre la Figure II - 8, la forme et la taille des particules de silice sont conservées après la réhydroxylation, avec une distribution de taille équivalente ($293 \pm 10 \text{ nm}$).

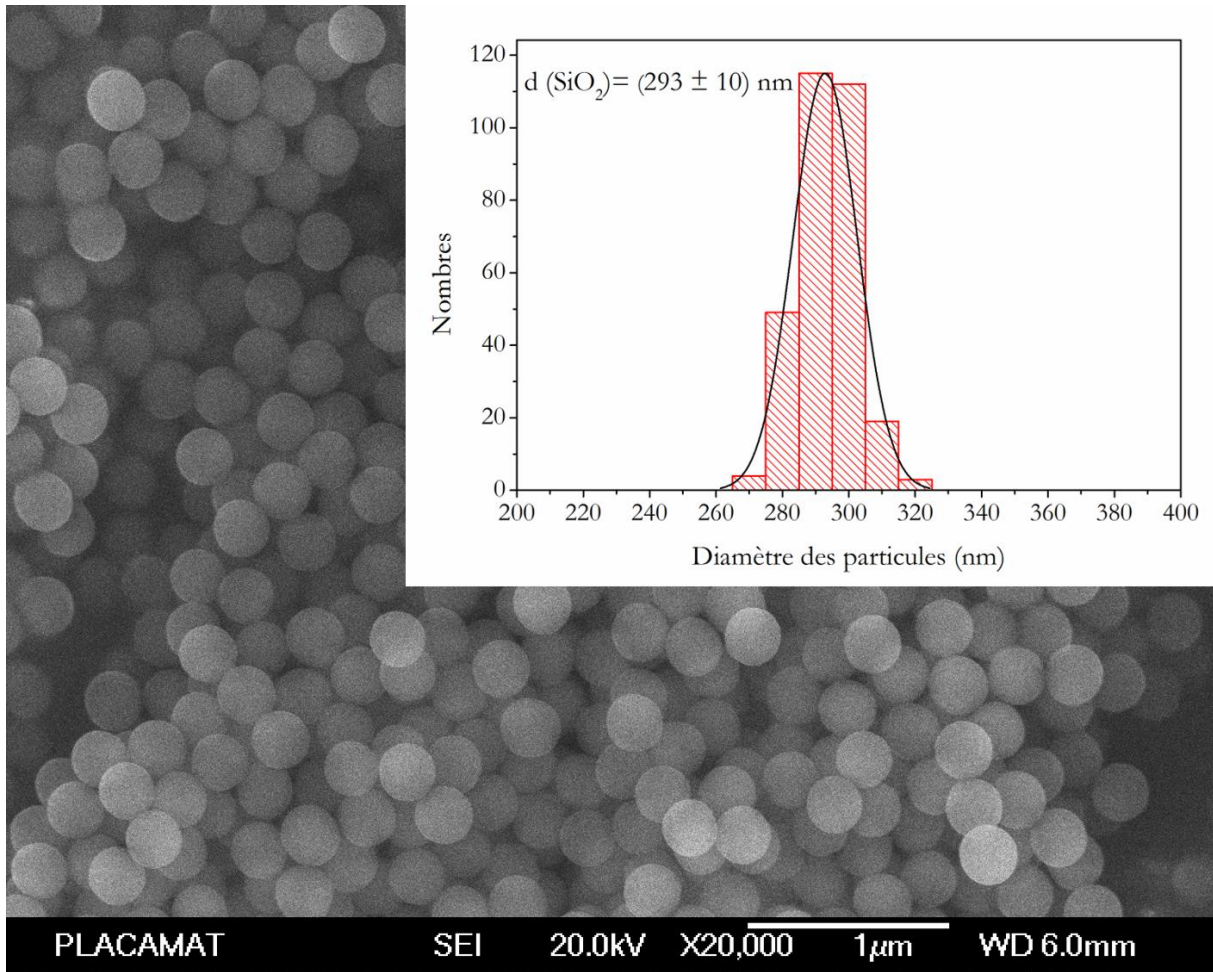


Figure II - 8 : Micrographie MEB des particules de silice de 300nm traitées thermiquement (400 °C – 10 h) puis réhydroxylées pendant 24 h ; encart : distribution en taille des particules évaluée sur un lot de 304 particules.

Les pertes de masse déterminées par ATG-SM révèlent la contribution unique de $m/z = 18$ significatif d'une perte d'eau (Figure II - 9 - a). La première perte de masse jusqu'à 150 °C est de 3,8 % et la seconde observée de 300 à 900 °C entraîne une perte additionnelle de 2,3 % (Figure II - 9 - b). Il s'agit respectivement des pertes de l'eau physisorbée et chimisorbée. La seconde perte de masse entre 300 et 900 °C est induite par la condensation des silanols, pour laquelle deux silanols donnent une molécule d'eau et entraîne la formation d'un siloxane (Équation II - 1 et Figure II - 3). Ainsi, le nombre de mole de groupements hydroxyles peut être déterminé à partir du nombre de moles d'eau éliminées après 300 °C, d'après l'Équation II - 1 $n_{OH} = 2n_{H_2O}$ qui devient Équation II - 5.

Équation II - 5

$$n_{OH} = \frac{2 \times \Delta m_{(300 < T < 900^\circ C)}}{M_{H_2O}}$$

Avec n_{OH} le nombre de mole par gramme de SiO_2 , $\Delta m_{(300 < T < 900^\circ C)}$ la perte de masse de la déhydroxylation entre 300 et 900 °C par rapport à la masse sèche à $T_{ATG} = 900^\circ C$ ($\Delta m_{(300 < T < 900^\circ C)} = \frac{m_{T=300^\circ C} - m_{T=900^\circ C}}{m_{T=900^\circ C}}$)

(sans unité) et M_{H_2O} la masse molaire de l'eau en $g \cdot mol^{-1}$. Ainsi, pour une perte de 2,3 % massique, n_{OH} est égal à 2,6 $mmol \cdot g^{-1}$ de SiO_2 ce qui équivaut à 43,4 $mg \cdot g^{-1}$ de SiO_2 .

La deuxième perte de masse étant uniquement significative de la déhydroxylation de la surface, il est possible de déterminer la quantité d'hydroxyle présent à la surface des particules, à partir de l'Équation II - 6 utilisée pour déterminer la concentration surfacique en silanol^{6,10} :

Équation II - 6

$$\delta_{OH} = n_{OH} \times \frac{N_A}{S_{BET}}$$

Avec δ_{OH} la concentration surfacique en hydroxyle ($OH \cdot nm^{-2}$), S_{BET} la surface spécifique ($nm^2 \cdot g^{-1}$) et N_A le nombre d'Avogadro (mol^{-1}).

Avec une surface spécifique de 13 $m^2 \cdot g^{-1}$ (Figure II - 9-c), la concentration en silanols est de 120 $OH \cdot nm^{-2}$. Cette valeur dépasse largement les limites observées sur différentes tailles de particules de silice, qui sont proches de 8 $OH \cdot nm^{-2}$ ¹⁸. Les études sur le calcul de la concentration en silanols par rapport à la surface spécifique ont été effectuées sur des silices avec des surfaces spécifiques très élevées ($> 100 m^2 \cdot g^{-1}$), néanmoins aucune limite d'utilisation, en taille de particule, n'a été donnée. Cette concentration en silanols très élevée est donc à interpréter avec précaution. La spectroscopie infrarouge confirme d'une part, une hydratation des particules avec la présence de la bande large assignée aux OH entre 3800 et 3000 cm^{-1} , pouvant aussi être assignés aux OH liés à du silicium (voir Tableau II - 1), et d'autre part, une réhydroxylation avec le pic vibrationnel des OH des silanols à 935 cm^{-1} (Figure II - 9-d).

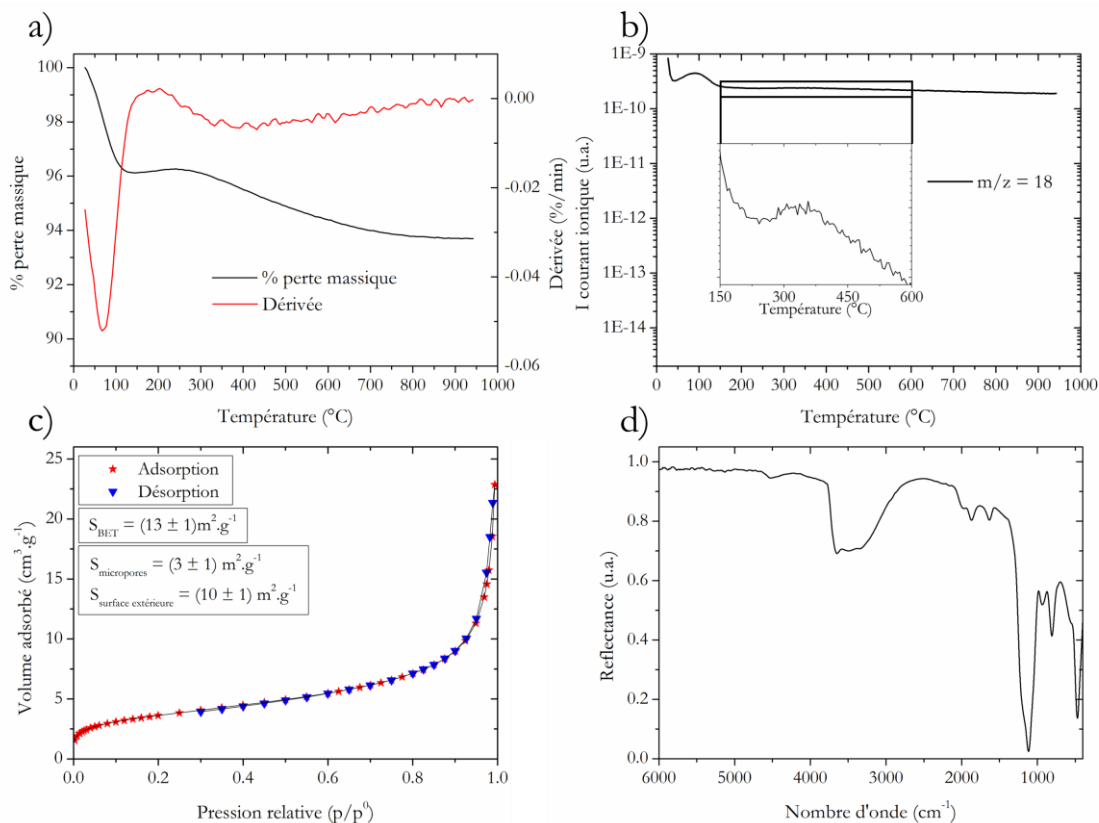


Figure II - 9 : Caractérisation de la poudre réhydroxylée, a) l'évolution de la perte de masse en fonction de la température et sa dérivée, b) Spectre de masse, c) l'isotherme d'absorption et de désorption et en d) le spectre infrarouge en réflexion entre 6000 et 400cm⁻¹.

Ce procédé de réhydroxylation a montré son efficacité, tout d'abord par la perte de masse mesurée après 300 °C, qui est significative de la condensation des silanols qui est par ailleurs confirmée avec l'apparition du pic vibrationnel à 935 cm⁻¹. Toutefois, la méthode de quantification des silanols ne semble pas adaptée à la surface spécifique des poudres utilisées.

2.2.4 Influence de la chimie de surface de la silice

Comme le montrent les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage, la morphologie des particules constituant la poudre brute n'est modifiée ni par une calcination ni par une étape de réhydroxylation. Ensuite, les analyses par ATG-SM permettent de révéler trois gammes de températures caractéristiques, une première jusqu'à 150 °C qui dépend de la présence d'eau physisorbée et qui, pour la poudre brute uniquement, s'étend jusqu'à 220 °C en raison de la présence d'espèces carbonées (voir Figure II - 2 - b). La seconde gamme de température est un plateau quasiment sans perte de masse entre 150 °C et 300 °C. Après 300 °C, la perte de masse est à nouveau significative, elle reflète la présence de silanols et d'espèces organiques. Le Tableau II - 2 répertorie le pourcentage massique perdu à chacune de ces températures pour les trois poudres. Les poudres brute et réhydroxylée ont une perte de masse similaire jusqu'à 150 °C alors qu'entre 150 et 300 °C la poudre brute enregistre une perte de 0,9 %wt alors qu'elle est quasi nulle pour la poudre réhydroxylée. Cette différence entre les deux pourrait s'expliquer par l'élimination

des composés organiques. Ensuite après 300 °C, la poudre brute perd 5,6 % de sa masse contre 2,3 % pour la poudre réhydroxylée. Dans cette gamme de température et pour la poudre brute, il n'est pas possible de discriminer les pertes de masse, induites par les silanols de celles relatives aux dépôts des espèces organiques. Pour la poudre réhydroxylée cette perte de masse est uniquement due à la condensation des silanols en eau chimisorbée. Néanmoins pour la poudre calcinée, l'évolution du pourcentage massique confirme l'élimination des espèces organiques avant 300 °C, mais il n'est pas possible de l'assurer jusqu'à 800 °C. Cette perte de 0,4 % peut être causée par la condensation des silanols isolés ou bien par la présence de résidus d'espèces organiques en très faibles quantités.

Tableau II - 2 : Evolution des pertes de masse pour les poudres brutes, calcinées et réhydroxylées à trois températures spécifiques.

	Poudre	T = 150 °C	T = 300 °C	T = 800 °C
Perte de masse (%wt)	Brute	3,7	4,6	10,2
	Calcinée	0,7	0,6	1,0
	Réhydroxylée	3,9	3,9	6,2

Pour confirmer l'élimination complète des composés organiques de la surface des particules après calcination, la comparaison des spectres infrarouge est présentée Figure II - 10. Les spectres infrarouge mesurés entre 4000 et 2500 cm^{-1} (Figure II - 10 - b) et entre 1500 et 1300 cm^{-1} (Figure II - 10 - c) confirment l'élimination complète des composés organiques lors du traitement thermique à 400 °C de la poudre brute. Ainsi la perte de masse mesurée après 300 °C, par ATG de la poudre calcinée, est causée par la condensation des silanols isolés, dont la présence est par ailleurs confirmée par le pic vibrationnel située à 3715 cm^{-1} ¹⁹.

Ensuite, la réhydroxylation de la surface des particules réhydroxylées est confirmée par le spectre entre 1300 et 600 cm^{-1} (Figure II - 10 - d). Toutefois, le pic à 935 cm^{-1} est moins intense que celui de la poudre brute, alors que les pics des siloxanes ont la même intensité, ce qui signifie qu'il y a moins de silanols après la réhydroxylation qu'à la surface des particules brutes.

La raie caractéristique des OH se situe entre 4000 et 2500 cm^{-1} , ils peuvent être liés à l'eau ou aux silanols. Pour les silanols, les vibrations caractéristiques sont 3520, 3670, 3710 et 3745 cm^{-1} , respectivement pour les hydrogènes liés à des silanols géminés, vicinaux et isolés (3710 et 3745 cm^{-1})¹⁹. La surface de la poudre calcinée est donc uniquement composée de silanols isolés, alors que la surface des poudres brutes et réhydroxylées est composée de silanols vicinaux. La présence de silanols géminés ne peut pas être confirmée car leur contribution ne peut être discriminée de celle des vibrations des liaisons hydrogènes de l'eau.

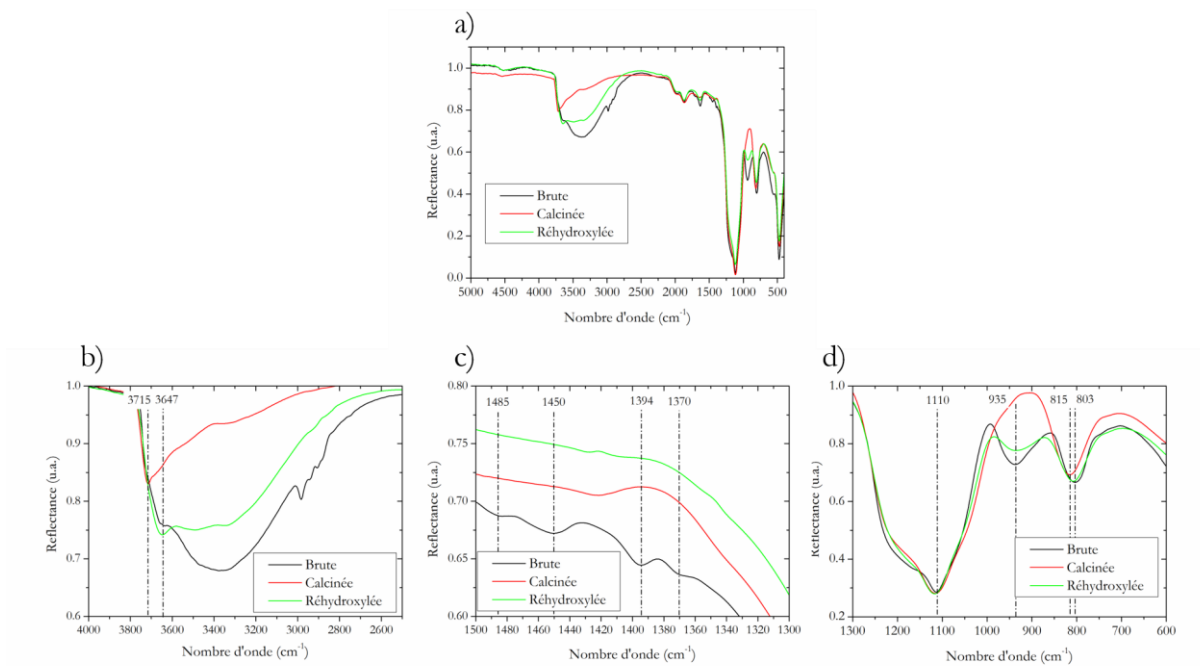


Figure II - 10 : a) Comparaison des spectres infrarouge des poudres brutes (noire), calcinées (rouge) et réhydroxylées (verte) dans des gammes spécifiques, b) pour déterminer la présence de silanols ($3715\text{-}3647\text{ cm}^{-1}$) et des composés organiques ($3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$), c) les composés organiques ($1485, 1450, 1394$ et 1370 cm^{-1}) et d) les silanols (935 cm^{-1}) et siloxanes (1110 et 810 cm^{-1}). Signal normalisé entre 0 et 1.

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide par rotation à l'angle magique du silicium (RMN MAS ^{29}Si) permet de déterminer l'environnement atomique du silicium. Il existe une classification des siliciums basée sur la notation Q^n , où n est significatif du nombre d'oxygène ponté entre deux siliciums dans un groupement de géométrie tétraédrique (Figure II - 11). Q^2 est significatif de silanols géminés, Q^3 pour les silanols isolés et vicinaux et Q^4 pour les siloxanes, avec respectivement des résonances centrées à $-90, -100$ et $-110\text{ ppm}^{5,7,20,21}$. La Figure II - 11 montre les spectres de résonances obtenus pour les poudres calcinées et réhydroxylées. La présence du signal de Q^3 pour la poudre calcinée permet de confirmer la présence de silanols isolés qui est moins intense que celui des siloxanes. Pour la poudre réhydroxylée, le signal des Q_2 apparaît et le signal Q_3 devient majoritaire devant Q_4 . Non seulement le spectre RMN permet de confirmer la présence de silanols vicinaux mais aussi d'identifier la présence de silanols géminés à la surface des particules de silice réhydroxylée.

Le comportement hydrophile des poudres brutes et calcinées a pu être vérifiée avec la mesure de l'angle de contact mais n'a pas été déterminé pour la poudre réhydroxylée, toutefois la présence de silanols de surface implique une augmentation du caractère hydrophile des particules⁴. Il est donc attendu que le caractère hydrophile des particules soit conservé après la réhydroxylation.

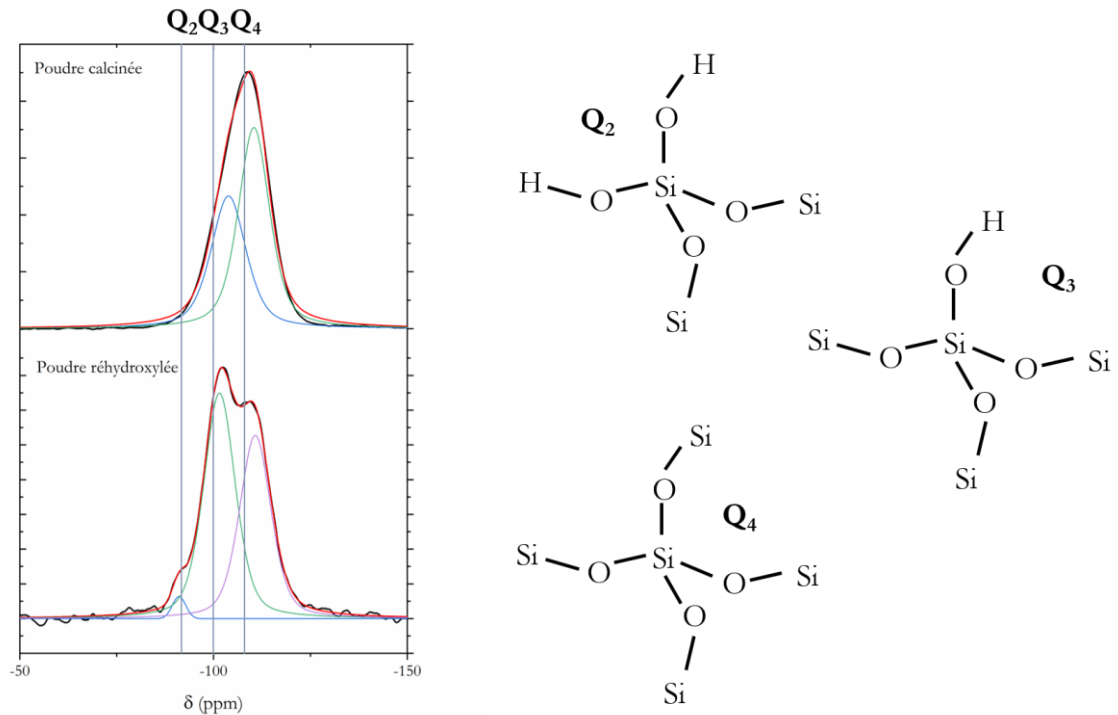


Figure II - 11 : Spectres RMN MAS (10kHz) du ^{29}Si des particules de poudres calcinées et réhydroxylées et les résonances théoriques des silanols Q_2 , Q_3 et Q_4 , à -90, -100 et -110 ppm. Représentation schématique des groupements silanols et siloxanes avec leur notation.

La combinaison de plusieurs caractérisations structurales complémentaires a permis de valider les protocoles mis en place pour éliminer toute composante organique de la surface des particules de la poudre brute, et pour réhydroxyler la surface des particules de la poudre calcinée. De plus, il a pu être démontré que la surface des particules de la poudre calcinée conserve des silanols isolés ce qui permet de maintenir une certaine réactivité par rapport à la réhydroxylation.

2.2.5 Autres protocoles de réhydroxylation de la surface des particules de silice étudiés

D'autres protocoles ont été étudiés pour réhydroxyler la surface :

- Réhydroxylation des particules dans de l'eau pure sous agitation et sous température.

Ce protocole de réhydroxylation s'inspire d'un protocole présenté par Zhuravlev⁹, pour lequel une poudre est ajoutée dans de l'eau portée à ébullition. Dans notre cas, l'ébullition n'est pas souhaitée, afin d'éviter tout risque de perte d'eau ou même d'évaporation complète de l'eau. Ainsi, le protocole a été modifié pour atteindre une température de 50 °C, en maintenant l'agitation et en fermant le système avec du parafilm pour éviter l'évaporation de l'eau. Après passage de 24 h de notre poudre calcinée dans ce système, l'eau est évaporée dans une étuve à 110 °C et une poudre sèche réhydroxylée est récupérée.

La Figure II - 12 montre l'efficacité du procédé de réhydroxylation de la surface, avec la perte de masse significative de la condensation des silanols pour $T > 300$ °C, de 2,2 %wt et l'apparition du pic vibrationnel à 935 cm^{-1} assigné à un mode de vibration des silanols par IR.

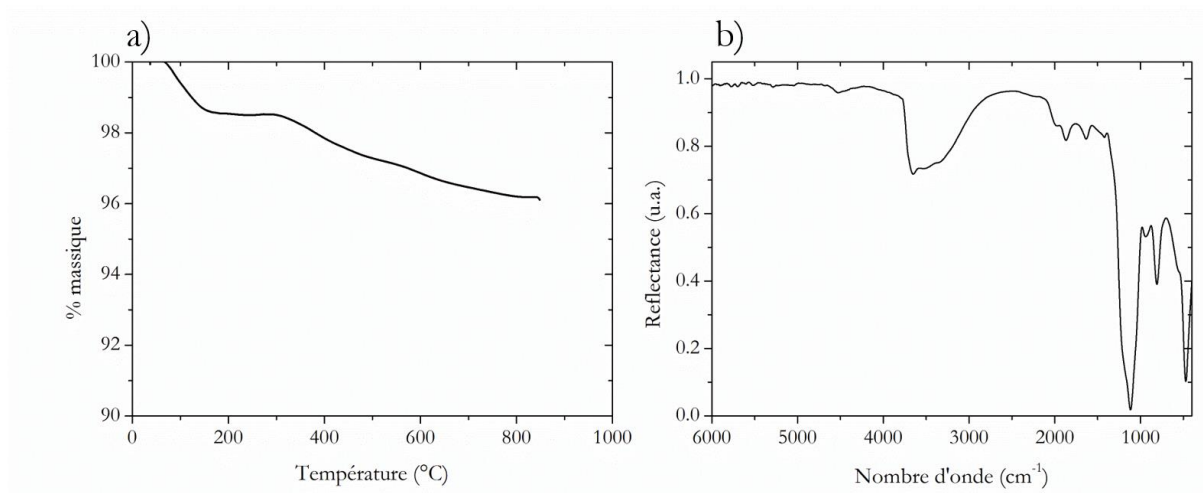


Figure II - 12 : Caractérisation de la poudre réhydroxylée dans de l'eau, a) l'évolution de la perte de masse par ATG et b) le spectre infrarouge obtenu par réflexion.

- Réhydroxylation des particules par nettoyage de la surface des particules brutes par traitement sous ultraviolet couplé à l'Ozone (UV / Ozone).

La capacité des UV pour décomposer les molécules organiques a été développée dans le but d'obtenir une surface propre exempte de résidus organiques. Toutefois, le temps nécessaire pour éliminer ces composés peut durer plusieurs heures. En combinant les UV à l'ozone, le temps est réduit à moins d'une minute²², le protocole mis en place est présenté en Annexe.

La Figure II - 13, montre l'évolution du spectre IR de la poudre traitée sous UV / Ozone pendant 350 min avec des prélèvements effectués toutes les 50 min. Après 350 min la présence du composé organique reste légèrement visible par IR, tout comme l'intensité du pic vibrationnel des silanols à 935 cm⁻¹ qui reste très intense.

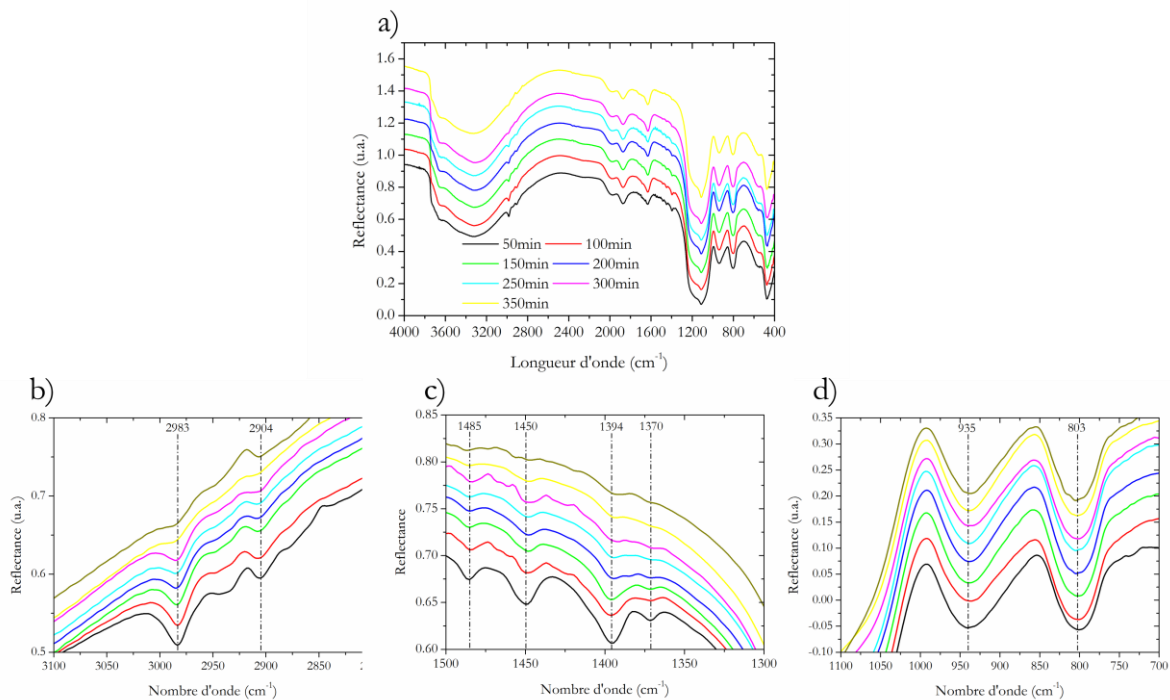


Figure II - 13 : a) Spectre infrarouge du nettoyage de la surface des particules brutes par UV/Ozone entre 0 et 350min. b et c) les zones spécifiques aux composés carbonés et d) sur celle des silanols.

Les deux procédés décrits précédemment s'avèrent efficaces mais ils n'ont pas été retenus pour la suite de la thèse. Le nettoyage aux UV n'est pas réalisable sur une grande quantité de poudre, en effet il est nécessaire de déposer une monocouche de poudre sous la lampe UV ce qui rend les quantités traitées trop faibles, (inférieures à 200 mg) et le nettoyage peut être inégal sur la totalité de la surface des particules. Ensuite la réhydroxylation dans l'eau n'a pas été sélectionnée car le protocole s'avère moins pratique que celui mis en place dans l'enceinte saturée en vapeur d'eau (partie 2.2.3.1, p 62).

Pour la suite de l'étude, les poudres brutes, calcinées et réhydroxylées seront toutes trois utilisées pour comprendre l'influence de la chimie de surface sur les interactions poudre / solvant.

2.3 Etude de l'interaction poudre / solvant

Dans le cas du frittage hydrothermal la quantité de solvant ajoutée à la poudre a un impact sur la densification. Dans la majorité des études sur les procédés de frittage basse température assistés par solvant, cette quantité de solvant est ajoutée sur une poudre sèche puis mélangée dans un mortier (MB : mélangeage-broyage). Cependant, il existe des protocoles différents, par exemple, un cru est préparé puis hydraté dans des conditions de forte concentration en vapeur d'eau^{23,24}, protocole qui se rapproche du protocole de réhydroxylation mis en place. Toutefois, l'utilisation de protocole comme celui-ci n'est pas répandue. En effet, après l'étape de MB de 2 à 5 min dans un mortier, le mélange est généralement directement ajouté dans l'enceinte de frittage ou bien compacté sous forme de cru. Le contrôle de la quantité initiale de solvant ajoutée à la poudre est primordial. Cependant et à notre connaissance, une seule étude vise à savoir si la

quantité de solvant est bien préservée après l'étape de MB et la préparation du cru²⁵. Dans cette étude relative au frittage de ZnO, il ne subsistait plus que 3 %wt d'acide acétique, par rapport la masse de poudre de ZnO, alors qu'une quantité égale à 15 %wt avait été ajoutée initialement. Toutefois, ce résultat ne permet pas de discriminer si la perte de solvant intervient lors de l'étape de MB du solvant avec la poudre ou par extrusion du solvant lors de la préparation du cru, induite par la diminution du volume de la porosité. C'est pourquoi, cette partie se focalisera sur la caractérisation de cette quantité de solvant et des paramètres physico-chimiques (présence des silanols) qui impactent son évolution. L'objectif est ici de montrer l'importance des interactions poudre / solvant sur le contrôle de la quantité de solvant. Un organigramme récapitulant les expériences réalisées dans cette partie, ainsi que les définitions des termes utilisés, les objectifs et les protocoles mis en places, sont reportés sur la Figure II - 14.

<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Etude à l'air ambiant</p>	1	<p>Mise en évidence du phénomène de désorption sur des poudres</p> <p>➤ Définitions des termes</p>		<p><i>Protocole</i></p> <p>● Poudre (brute, calcinée et réhydroxylée)</p> <p>● Poudre + solvant</p> <p>Ajout du solvant + MB</p>
	Termes	Définition		
	m_0	Masse du mortier		
	m_1	m_0 + masse poudre sèche		
	m_2	m_1 + masse eau ajoutée		
m_t	Evolution de m_2 en fonction du temps après l'étape de mélangeage / broyage (MB)			
m_{seuil}	Masse m_2 stabilisée ($t > 40$ min)			
Termes	Equations		<p><i>Objectif</i></p> <p>Déterminer m_t après l'étape de MB ainsi que m_{seuil} pour calculer le $\%wt_{seuil}$ de la poudre de silice.</p>	
$\%wt_{eau\ ajoutée}$	$100 \times (m_2 - m_1) / (m_1 - m_0)$			
$\%wt_{eau}$	$100 \times (m_t - m_1) / (m_1 - m_0)$			
$\%wt_{eau\ perdue}$	$100 \times (m_t - m_1) / (m_2 - m_0)$			
$\%wt_{seuil}$	$100 \times (m_{seuil} - m_1) / (m_1 - m_0)$			
<p>➤ Réversibilité de l'hydratation : désorption / adsorption</p>				
Etape 1		Etape 2	Etape 3	
Désorption à l'air ambiant de la poudre réhydroxylée		Étuvage de la poudre réhydroxylée	Réhydratation de la poudre à l'air ambiant après étuvage	
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Etude par analyse thermogravimétrique</p>	2	<p>➤ Définitions des termes</p>		<p><i>Protocole</i></p> <p>Préparation : poudre + solvant par MB</p> <p>↓ ATG</p> <p><i>Objectif</i></p> <p>Déterminer $\% \text{eau perdue}_{ATG}$ après l'étape de MB.</p>
	Termes	Définitions		
	m'_0	Masse du mélange poudre sèche et d'eau après l'étape de mélangeage / broyage pendant 5 min		
	$m'_{T_{ATG}}$	Masse de poudre sèche déterminée à $T_{ATG} = 200$ °C		
	m'_T	Masse en fonction de la température, du mélange poudre sèche + eau ajoutée		
	Termes	Equations		
$\%wt$	$100 \times (1 - (m'_0 - m'_T / m'_{T_{ATG}}))$			
$\%wt_{eau\ ajoutée_{ATG}}$	$100 \times (m'_0 - m'_{T_{ATG}} / m'_{T_{ATG}})$			
$\%wt_{eau_{ATG}}$	$100 \times (m'_T - m'_{T_{ATG}} / m'_{T_{ATG}})$			
$\% \text{eau perdue}_{ATG}$	$100 \times (\%wt_{eau\ ajoutée_{ATG}} \times \rho_{H_2O} / V_{H_2O})$			
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Influence de la mise en forme</p>	3	<p><i>Protocole</i></p> <p><i>Objectif</i></p> <p>Déterminer $\% \text{eau ajoutée}_{cru}$ après l'étape d'ajout du solvant.</p>		
	<p>➤ Définitions des termes</p>			
	Termes	Définitions		
	$m_{cru(T)}$	Masse du cru hydraté en fonction de la température		
	$m_{cru_{T_{ATG}}}$	Masse du cru sec à $T_{ATG} = 200$ °C		
	Terme	Equation		
$\% \text{eau ajoutée}_{cru}$	$100 \times (m_{cru(T)} - m_{cru_{T_{ATG}}}) / m_{cru_{T_{ATG}}}$			

Figure II - 14 : Organigramme récapitulatif des expériences réalisées, leur objectif et protocole.

2.3.1 Etude de la désorption du solvant à l'air ambiant

Dans cette partie, une étude sur l'interaction entre la poudre et l'eau à l'air ambiant sera présentée. La comparaison entre l'utilisation de poudres brutes, calcinées et réhydroxylées va permettre de mettre en évidence le rôle de la chimie de surface sur l'interaction poudre / solvant.

2.3.1.1 Protocole

Afin de réaliser une étude de la perte de masse d'eau à l'air ambiant, relative au mélange poudre / solvant utilisé au cours de cette thèse, il a été décidé de travailler avec une quantité de poudre de 200 mg à laquelle 20 %wt d'eau seront ajoutés (40 µL). Avant l'étape de MB, la poudre est stockée dans une étuve à 110 °C. Le choix d'utiliser un mortier du plus petit calibre possible se justifie par le fait que la masse du mortier doit être adaptée à la balance de précision, qui a une limite de masse maximale de 250 g. Dans notre étude, la masse du mortier avec son pilon est de 50 g. Premièrement la masse m_0 (masse du mortier avec son pilon) est relevée, ensuite environ 200 mg de poudre sèche est ajouté, la masse m_1 ($m_1 = m_0 + \text{masse poudre sèche}$) est précisément mesurée. L'ajout de l'eau, génère la masse m_2 ($m_2 = m_1 + \text{masse eau ajoutée}$). Un MB de 5 min est réalisé dans le mortier, au bout de $t = 5 \text{ min}$ une nouvelle masse est mesurée, $m_{(t=5\text{min})}$, s'en suivent des pesées jusqu'à stabilisation de la masse. Ainsi le pourcentage massique en eau est déterminé à partir de l'Équation II - 7 :

Équation II - 7

$$\% \text{ wt}_{\text{eau}} = \frac{m_t - m_1}{m_1 - m_0} \times 100$$

Dans cette étude les trois poudres présentées dans la partie précédente seront étudiées (brute, calcinée et réhydroxylée).

2.3.1.2 Résultats

La Figure II - 15 montre l'évolution de la quantité d'eau en fonction du temps pour les poudres brutes, calcinées et réhydroxylées. La zone verte délimite le temps de MB de 5 min dans le mortier. La quantité d'eau après l'étape de MB, pour chacune des poudres, est présentée dans le Tableau II - 3 avec son équivalent en pourcentage d'eau perdue par rapport à l'eau ajoutée initialement. Ainsi que la quantité d'eau finale après stabilisation est relevée.

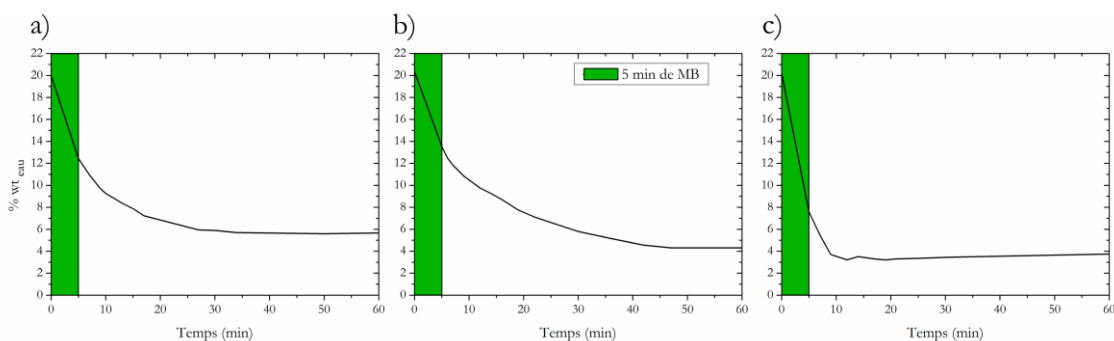


Figure II - 15 : Evolution de la quantité d'eau en fonction du temps sur une poudre a) brute, b) calcinée et c) réhydroxylée à l'air ambiant. Le point à $t = 0$ correspond au $\%wt_{\text{eau}}$ ajoutée de Figure II - 14 partie 1 et l'évolution de l'ordonnée correspond à l'Équation II - 7. Encart vert : MB pendant 5min.

Tableau II - 3 : Evolution de la quantité d'eau restante et son équivalent en quantité perdue après le MB et après stabilisation.

	Poudre brute		Poudre calcinée		Poudre réhydroxylée	
	$\%wt_{\text{eau}}$	$\%wt_{\text{eau}}$ perdue	$\%wt_{\text{eau}}$	$\%wt_{\text{eau}}$ perdue	$\%wt_{\text{eau}}$	$\%wt_{\text{eau}}$ perdue
Après 5min de MB	12	40	14	30	8	60
Finale	6	70	5	75	4	80

Ces résultats montrent une désorption rapide du solvant lors de l'étape de MB, avec une perte d'eau comprise entre 30 et 60 % de la masse ajoutée initialement. La poudre calcinée est la poudre qui perd le moins de solvant alors que la poudre réhydroxylée est celle qui en perd le plus, en particulier après cette étape de 5 min de MB. Ensuite la quantité finale d'eau est comprise entre 4 et 6 % de la masse de poudre sèche. Ces valeurs sont atteintes plus ou moins rapidement en fonction de la poudre, la désorption est nettement plus rapide pour la poudre réhydroxylée, qui atteint une valeur seuil en 10 min, contrairement à la poudre calcinée qui atteint cette limite en 45 min. Le traitement initial de la poudre a donc un impact significatif sur la cinétique de désorption.

2.3.1.3 Réversibilité d'hydratation

La Figure II - 16 montre l'évolution de la quantité d'eau présente dans la poudre réhydroxylée lors de trois étapes réalisées sur le même lot de poudre (200 mg de poudre calcinée) et en continu dans le même creuset. La première étape est significative de la déshydratation de la poudre réhydroxylée en sortie de l'enceinte humide, le pourcentage massique en eau diminue de 33 %wt à 7 %wt (stabilisation après 295 min). Ensuite la seconde étape est l'étuvage à 110 °C pendant 15 h de la poudre réhydroxylée, après cette étape il reste 0,4 %wt d'eau à la surface des particules. La dernière étape est la réhydratation des particules à l'air ambiant, une reprise de masse de l'ordre de 7 %wt est obtenue après 20 min d'exposition. Toutes ces mesures ont été effectuées dans la même pièce avec une l'humidité relative variant entre 50 et 60 % et une température comprise entre 20 et 23 °C.

Toutefois, il est nécessaire de savoir que ces expériences sont réalisées dans des creusets en alumine, donc lors de la première étape il est possible que la surface du creuset soit humide. Ceci peut impliquer que la quantité d'eau initiale soit surestimée. Néanmoins, au bout des 400 min à l'air il est raisonnable d'estimer que la masse d'eau déterminée est uniquement celle de la poudre. Après l'étuvage, la prise de masse est mesurée instantanément en sortie de l'étuve puis toutes les minutes ; la valeur d'adsorption à l'air ambiant tend vers 7 %wt. Cette quantité est confirmée par une ATG réalisée sur la poudre après l'étape 3, la perte mesurée est de 6% entre 20 et 200°C (Figure II - 16-b). Avant l'ATG, une étape de MB est réalisée afin d'éliminer les agglomérats ce qui permet d'ajouter une quantité de poudre plus élevée dans la nacelle. Cette étape de MB peut expliquer la différence de perte de masse de l'eau physisorbée entre la fin de l'étape 3 et l'ATG.

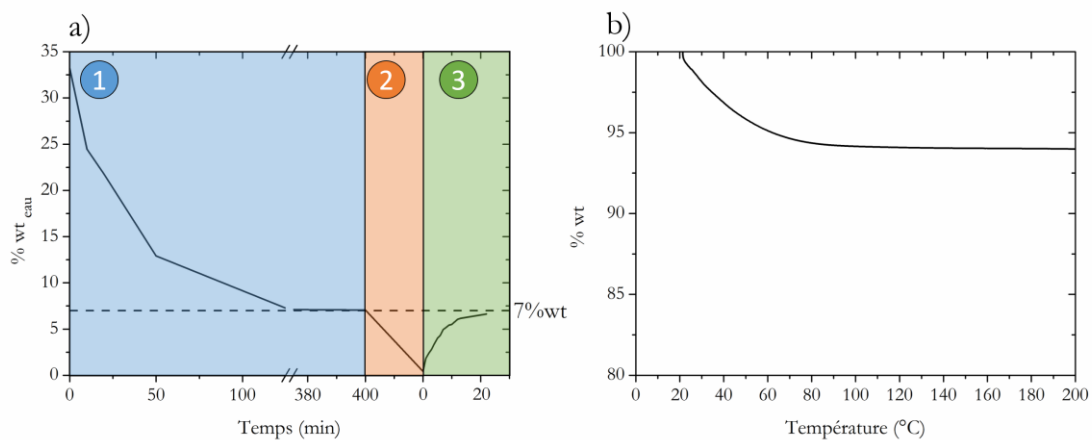


Figure II - 16 : a) Evolution du %wt en eau après réhydroxylation en fonction du temps lors de différentes étapes. 1 : Après sortie du dessiccateur de la poudre séchage à l'air ambiant (T=23 °C, HR = 50 - 60 %), 2 : étuvage à 110 °C (15 h) et 3 : réhydratation à l'air ambiant (T = 20°C ; HR = 60 %). b) Evolution du pourcentage massique, déterminé par ATG, de la poudre après l'étape 3.

2.3.1.4 Epaisseur de la couche d'eau

Les deux études réalisées, à l'air ambiant, montrent une tendance à la désorption de l'eau ajoutée, avec une évolution vers une valeur seuil comprise entre 6 et 7 %wt de la masse de poudre sèche. La Figure II - 17 montre l'évolution de l'épaisseur de la couche d'eau autour d'une particule de 300 nm de diamètre en fonction de la quantité massique d'eau ajoutée. Cette courbe a été tracée en fonction des caractéristiques de la poudre calcinée, c'est-à-dire : un diamètre de 304 nm et une masse volumique de 2.14 g.cm⁻³, le calcul est détaillé en Annexe. D'après le zoom sur la Figure II - 17, pour des valeurs comprises entre 6 et 7 %wt, la couche d'eau varie entre 6,6 et 7,7 nm. Dans la littérature, l'analyse de poudre par réflectance totale atténuée (ATR), a permis de déterminer l'épaisseur et le nombre de couches d'eau adsorbées par une surface de silice en fonction de l'humidité relative²⁶. La structure de l'eau diffère en fonction de sa proximité avec la surface, les trois premières couches sont de structure « ice-like », apparaît ensuite une couche d'eau de transition et les dernières couches correspondent à de l'eau liquide (voir Figure II - 18). Les premières couches « ice-like » sont des couches très organisées grâce aux fortes interactions avec la surface, qui peuvent être assimilées à des silanols et des molécules d'eau, elles représentent quatre couches d'eau successives (voir

Figure II - 18). Les couches suivantes se désorganisent en fonction de la distance avec la surface²⁷. Dans ces études, le diamètre d'une molécule d'eau est de 2,82 Å, cette valeur est déduite à partir le diamètre de Van der Waals²⁸. Ainsi, d'après les épaisseurs de la couche d'eau calculées à la valeur seuil, le nombre de couches d'eau physisorbée incluant des silanols varie entre 23 et 27 couches d'eau, et celui correspondant uniquement à l'eau physisorbée se situe entre 19 et 23 couches

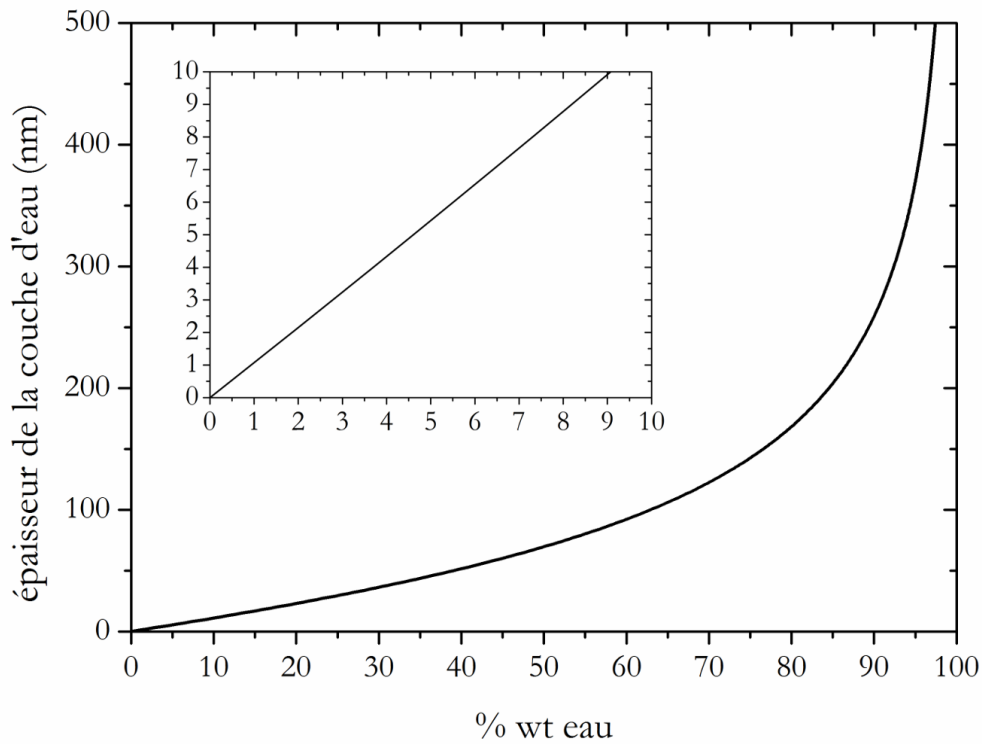


Figure II - 17 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'eau en fonction du pourcentage massique en eau sur des particules de silice de 300nm de diamètre et de $2,14 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho_{\text{eau}} = 0,998 \text{ g.cm}^{-3}$ à $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $p = 1 \text{ bar}$.

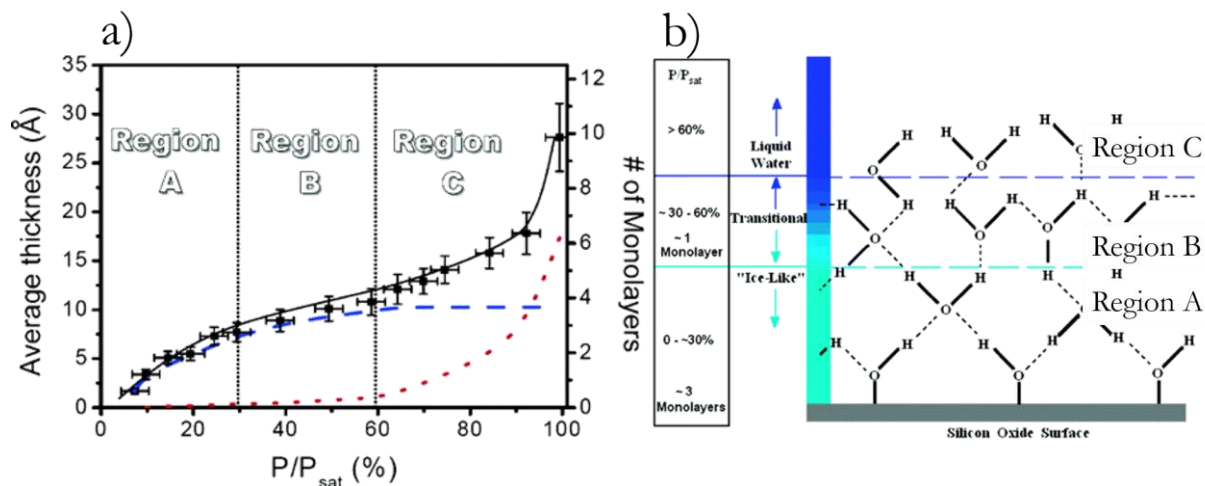


Figure II - 18 : a) Isotherme d'adsorption d'eau sur une surface de silice avec les couches d'eau et épaisseurs estimées par ATR. Les régions A, B et C représentent les différentes couches d'eau : eau de structure « ice-like » (Region A, RH < 30%), couche transitoire (Region B, 30 < RH < 60%) et de l'eau libre (Region C, RH > 60%) et b) représentation schématique de la structure des différentes couches d'eau sur une surface de silice²⁸.

Ces expériences à l'air ambiant ont permis de mettre en évidence la désorption rapide du solvant avec une valeur seuil oscillant entre 6 et 7 %wt. Il a donc pu être mis en évidence que lors de l'étape de MB, le solvant commence à être éliminé. Ensuite, la réactivité de la poudre à l'air ambiant a aussi été caractérisée en considérant le phénomène d'adsorption de l'eau de l'air ambiant. Ces résultats ont permis de confirmer une quantité limite d'adsorption des poudres calcinées et réhydroxylées comprise entre 6 et 7 %wt qui semblerait indépendante de l'état de surface des particules. Toutefois, ces résultats obtenus dans des conditions d'humidité et de température variables doivent être confirmés par des études dans des conditions contrôlées telles que les analyses thermogravimétriques sous flux de gaz inerte.

2.3.2 Etude de la désorption du solvant par analyse thermogravimétrique

2.3.2.1 Etude sur poudre

2.3.2.1.1 Protocole

Pour que cette étude soit comparable à la précédente le même protocole sera suivi, c'est-à-dire une quantité de poudre de 200 mg à laquelle 40 μ L (V_{H_2O}) d'eau (20 %wt) sont ajoutés puis MB pendant 5 min dans un mortier en agate. Le mélange est ensuite ajouté, rapidement, dans la nacelle en platine, utilisée pour l'analyse thermogravimétrique, puis le cycle thermique est lancé sous argon jusqu'à 900 °C à 1 °C.min⁻¹. Le cycle thermique ne comporte pas de temps de palier à température ambiante. Une rampe de chauffe lente (1 °C/min⁻¹) a été choisie afin de limiter les effets de cinétique de chauffe et pouvoir ainsi déterminer avec précision la quantité initiale d'eau après l'étape de MB.

2.3.2.1.2 Résultats

La Figure II - 19 représente la perte de masse entre 20 et 200 °C observées pour les poudres brutes, calcinées et réhydroxylées après MB pendant 5min dans un mortier en agate avec 20 %wt en eau. Pour chacune des poudres, la masse sèche a été déterminée à T = 200 °C. La poudre calcinée conserve plus d'eau après l'étape de MB par rapport à la poudre réhydroxylée. Le Tableau II - 4 répertorie les pertes de masse à 200 °C et leur équivalent en pourcentage d'eau perdue après l'étape de MB. La quantité d'eau présente après l'étape de MB varie entre 14 et 8 %wt par rapport à la masse de poudre sèche, ce qui équivaut à 70 et 40 % d'eau restant par rapport à la quantité initialement ajoutée, respectivement pour la poudre calcinée et la poudre réhydroxylée. Les résultats obtenus par ATG sont très proches de ceux obtenus à l'air ambiant (Tableau II - 3).

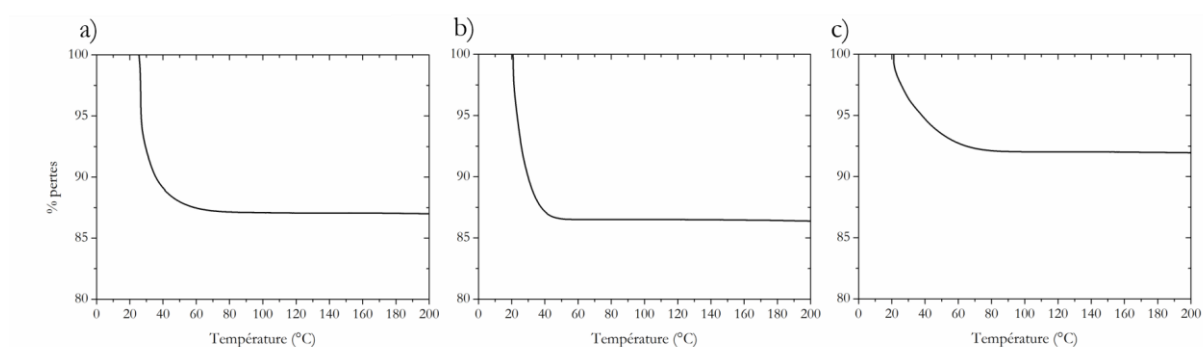


Figure II - 19 : Evolution de la perte de masse sur les poudres a) brute, b) calcinée et c) réhydroxylée après MB pendant 5 min dans un mortier avec 20 %wt d'eau ajoutée.

Tableau II - 4 : Evolution de la quantité d'eau pour les poudres brutes, calcinées et réhydroxylées après MB de 5min dans un mortier avec 20 %wt d'eau ajouté et sont équivalent en quantité d'eau perdu.

	Poudre brute	Poudre calcinée	Poudre réhydroxylée
%wt (T = 200°C)	87	86	92
%wt eau_{ATG} (t = 5min MB)	13	14	8
% eau perdue_{ATG}	35	30	60

2.3.2.1.3 Valeur seuil

La Figure II - 20 représente la perte de masse de la poudre calcinée à laquelle a été ajoutée 7 %wt d'eau puis MB dans un mortier en agate pendant 5 min. A 200 °C, une perte d'environ 6 %wt est enregistrée, ce qui signifie que lors de l'étape de MB moins de 1 %wt a été perdu. Il reste donc 86 % de l'eau ajoutée initialement.

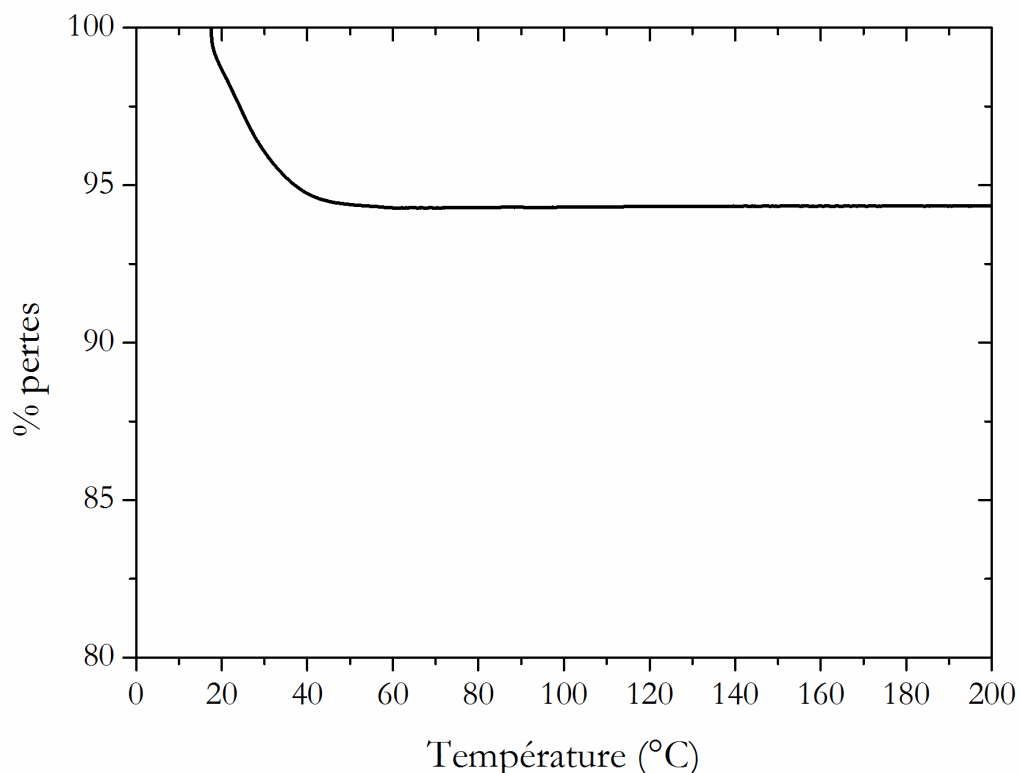


Figure II - 20 : Perte de masse évaluée à 200°C par ATG de la poudre calcinée à laquelle a été ajouté 7%wt d'eau.

2.3.2.2 Influence de la mise en forme : Etude sur cru

Bien que ce protocole soit le plus utilisé dans les procédés basse température assisté par solvant, l'ajout d'eau ou de solvant directement sur la poudre implique beaucoup de paramètres. Tout d'abord il y a l'influence de l'expérimentateur, la température de la pièce et son humidité qui vont impacter la quantité de solvant restante. Ensuite il a été démontré que la chimie de surface de la poudre impacte aussi la cinétique de désorption, c'est pourquoi il est nécessaire de veiller au bon stockage de la poudre. Tous ces paramètres font que le critère de reproductibilité n'est pas assuré avec cette méthode d'hydratation de la poudre. C'est pourquoi dans cette partie l'étape d'hydratation se fera sur le cru, ainsi les forces capillaires présentes dans les matériaux poreux vont permettre par un phénomène de succion capillaire d'absorber le solvant de le répartir et de le retenir dans le cru²⁹.

2.3.2.2.1 Protocole

La première étape est la préparation d'un cru, les crus réalisés doivent avoir un diamètre maximal de 6 mm, adapté à la nacelle de mesure, ils sont réalisés avec 100 mg de poudre sèche et non pas 200 mg comme dans la partie précédente. Au préalable, 10 %wt en eau sont ajoutés à la poudre puis l'ensemble est MB dans un mortier. Le mélange est pressé uniaxialement sous 60 MPa. Comme déjà précisé, l'ajout de cette quantité d'eau permet de faciliter l'étape de MB. Le cru est ensuite étuvé pendant 24 h afin d'éliminer l'eau ajoutée.

A sa sortie un refroidissement d'une dizaine de minute est réalisé dans un dessiccateur sous vide, pour limiter l'adsorption de l'eau présent dans l'air ambiant. La compacité du cru est de 50 % (la masse volumique est déterminée par mesure géométrique), puis la quantité désirée de solvant est ajoutée sur les deux faces du cru à l'aide d'une micropipette au goutte à goutte. Les gouttes sont ajoutées les unes après les autres, lorsque la précédente est totalement absorbée. Pour la présente étude, 20 %wt d'eau sont ajoutées au cru, cela représente 10 µL par face. Dès lors que le solvant est ajouté, le cru hydraté est placé dans la nacelle de l'ATG et subit le même cycle thermique que pour la poudre.

2.3.2.2.2 Résultats

Pour déterminer la masse sèche, la masse du cru à $T_{ATG} = 200\text{ °C}$ ($m_{cru_{T_{ATG}}}$) a été utilisée ce qui permet de déterminer la quantité d'eau ajoutée (voir Figure II - 14). Dans le cas des crus préparés à partir des poudres brutes et réhydroxylées, la masse sèche comprend également la masse des silanols et des composés organiques, ces derniers sont uniquement présents sur les particules de la poudre brute. La Figure II - 21 montre l'évolution du pourcentage massique en eau ajoutée dans le cru ($\%eau\ ajoutée_{cru}$) en fonction de la température et de la poudre. Un pourcentage massique négatif signifie une perte autre que l'eau ajoutée, qui a été éliminée totalement. Pour les poudres réhydroxylée et brute ce pourcentage négatif est significatif des silanols et des espèces carbonées. Les ATG des crus préparés avec la poudre brute et réhydroxylée prouvent qu'il ne fallait pas utiliser la masse de cru sec (voir Figure II - 14, partie 3) mais bien la masse du cru à $T_{ATG} = 200\text{ °C}$, car la perte de masse induite par ces résidus (composés organiques et silanols) n'est pas négligeable. Ainsi le pourcentage d'eau ajoutée dans le cru est déterminé à partir de l'Équation II - 8 :

Équation II - 8

$$\%eau\ ajoutée_{cru} = 100 \times \frac{m_{cru(T)} - m_{cru(T=200^{\circ}C)}}{m_{cru(T=200^{\circ}C)}}$$

Avec $m_{cru(T)}$ la masse du cru à T.

Le Tableau II - 5 présente la quantité d'eau à l'état initial par rapport à $m_{cru_{T_{ATG}}}$. Dans le cas de la poudre brute et réhydroxylée la quantité est légèrement supérieure à 20 %wt alors que pour la poudre calcinée la quantité est légèrement inférieure. Pour le cru réalisé à partir de la poudre brute cette différence peut être causée par la présence des espèces carbonées, qui n'ont pas été éliminées lors de l'étuvage à 110 °C (voir Figure II - 2). Ou bien, comme pour la poudre réhydroxylée, à cause de la réactivité de la poudre à l'air ambiant qui a eu le temps d'adsorber de l'eau.

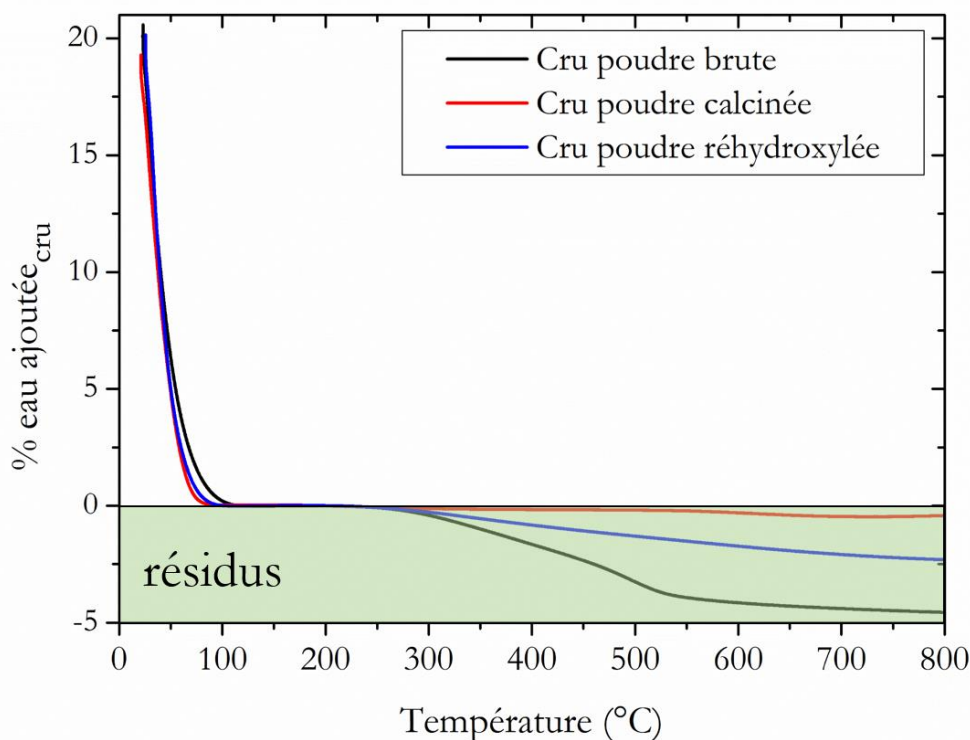


Figure II - 21 : Evolution de la quantité d'eau dans le cru en fonction de la température pour des crus hydratés avec 20 %wt en eau et constitués des poudres brutes (noire), calcinées (rouge) et réhydroxylées (bleu).

Tableau II - 5 : Quantité d'eau ajoutée dans le cru à l'état initial.

Cru	Brute	Calcinée	Réhydroxylée
% eau ajoutée _{cru}	20,6	19,3	20,2

Ces études par ATG ont permis de confirmer le comportement de la poudre qui a été observé avec les mesures à l'air ambiant. Tout d'abord la quantité de solvant présente après l'étape de MB est relativement proche de celles de l'étude à l'air ambiant, ainsi le comportement de désorption rapide du solvant est confirmé. Ensuite, les mêmes expériences ont été réalisées sur des crus mettant en évidence le rôle du milieu poral pour conserver la quantité de solvant souhaitée.

2.4 Discussion

Dans la première partie de ce chapitre, consacrée à la caractérisation de la poudre de silice commerciale, des particules de silice, sphérique, d'un diamètre de 300 nm et monodisperse ont été sélectionnées. Toutefois, les particules nécessitent un traitement thermique pour éliminer les résidus organiques de synthèse. Ces résidus sont issus de la décomposition d'alcool et de TEOS, qui sont utilisés dans la synthèse de particules de silice de précipitation dites de Stöber⁸. Le traitement thermique réalisé entraîne la déhydroxylation de la surface, induite par la condensation des silanols. Afin de rendre la surface des particules plus réactive au frittage, sa réhydroxylation est nécessaire. Plusieurs protocoles ont été étudiés, les trois protocoles ont

permis la réhydroxylation de la surface comme il a pu être caractérisé par ATG et IR. Suite à la comparaison de ces protocoles celui de l'enceinte saturée en vapeur d'eau a été conservé pour la suite des travaux.

Ensuite, l'interaction poudre / solvant a été étudiée. En effet, dans le frittage basse température assisté par solvant, le rôle du solvant est essentiel dans la densification, il est donc primordial de bien en contrôler les paramètres. Tout d'abord, il y a la nature du solvant, qui dans la plupart des expériences de frittage basse température assisté par solvant pour la plupart des matériaux, est de l'eau pure, ou bien avec un pH modifié par ajout de minéralisateur ou d'acide ou encore en y ajoutant des espèces qui vont limiter les phénomènes de dissolution non-congruente³⁰. Ensuite, la quantité de solvant initiale est un paramètre très important, comme il a pu être observé dans la littérature^{23,31-33}. Toutefois, la comparaison de poudre de silice avec des états de surface différents (brute, calcinée et réhydroxylée), par la combinaison de caractérisations complémentaires, a permis de mettre en évidence des cinétiques de désorption rapide et des valeurs seuils de la quantité d'eau adsorbée à la surface des particules de la poudre.

Après avoir corroboré les résultats de perte de masse à l'air ambiant avec ceux obtenus par ATG, la cinétique de désorption implique une perte de masse significative après l'étape de MB, avec une perte pouvant atteindre 60% de la quantité d'eau initialement ajoutée, pour la poudre réhydroxylée. Les poudres brutes et calcinées perdent, respectivement, 40 et 30 % de l'eau ajoutée. Ce comportement n'était pas intuitif, en supposant que l'affinité poudre / solvant serait plus importante entre la poudre réhydroxylée et l'eau. L'influence de la surface spécifique est donc mise en avant comme facteur pouvant impacter cette désorption. En effet dans le cas des poudres brutes et calcinées, la surface spécifique des micropores est de $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ alors que pour la poudre réhydroxylée elle est réduite à $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, cette réduction de la surface des micropores peut avoir un impact sur le phénomène de succion capillaire des pores qui dans le cas de la poudre réhydroxylée serait moins présente pour retenir l'eau initialement ajoutée. Des études ont également montré que la concentration en silanols peut avoir un impact sur l'évolution de la masse volumique de l'eau. En effet, la structure de l'eau liée, aux silanols de surface, va être modifiée et entraîner la diminution de sa masse volumique lorsque la concentration en silanols est importante, cette influence peut se développer jusqu'à 5 nm de la surface^{34,35}. Ainsi la cinétique de désorption, très rapide, de la poudre réhydroxylée peut être causée par un phénomène d'évaporation de l'eau qui est combinée au phénomène de diminution de la masse volumique de l'eau liée aux silanols proche de la surface des particules. Cependant, la différence de comportement entre les poudres analysées reste à ce stade difficile à interpréter, il existe peu de littérature sur ces phénomènes.

Un comportement similaire a pu être observé pour les trois poudres en fin de désorption : une stabilisation de la perte de masse jusqu'à une valeur seuil comprise entre 6 et 7 %wt est mesurée. Cette quantité d'eau mesurée à l'air ambiant, a été confirmée par mesure ATG. Ainsi, grâce à la mise en place d'un protocole de caractérisation simple il a pu être possible d'identifier une valeur seuil comprise entre 6 et 7 %wt de la masse de la poudre sèche. Cette valeur seuil correspond à une couche d'eau d'une épaisseur allant de 6 à 8 nm.

La comparaison des poudres avec des états de surface différents a permis de montrer que la présence de silanols n'avait pas d'impact sur la désorption et la valeur seuil de la quantité d'eau à la surface des particules de la silice. Comme la chimie de surface ne permet pas de contrôler la quantité initiale d'eau alors l'influence de la mise en forme a été étudiée. Les mesures par ATG ont montré que la quantité d'eau est parfaitement contrôlée par la méthode d'hydratation du cru. L'utilisation du milieu poreux d'un cru est la méthode la plus efficace pour contrôler avec précision la quantité initiale d'eau, grâce à la contribution des forces capillaires induites par la porosité du cru. Néanmoins, il ne faut pas négliger les paramètres tels que la mouillabilité ainsi que la tension de surface entre l'eau et la silice, leur influence n'a pas pu être observée dans cette étude. Ils peuvent avoir une influence sur la répartition du solvant au sein du cru, avec une compétition entre la force capillaire de milieu poreux et la tension de surface des particules.

2.5 Conclusion

Dans le contexte du frittage hydrothermal il est nécessaire de connaître parfaitement les caractéristiques des particules utilisées : leur taille, morphologie, pureté et leur chimie de surface. Contrôler la quantité de solvant à l'état initial est déterminant du point de vue des mécanismes de densification qui interviennent. En ce sens, l'interaction poudre / solvant est un paramètre tout aussi déterminant car ces interactions vont jouer sur les phénomènes d'absorption / désorption et donc sur la quantité de solvant présent lors des étapes de densification. Il a été démontré que le contrôle de la quantité d'eau, dans le cas de la silice, n'est pas possible pour des quantités ajoutées de 20 %wt, quelle que soit la chimie de surface des particules.

Le phénomène de désorption du solvant impactera les mécanismes qui interviennent lors de la densification. En effet, dans le cas simple où un minéralisateur est ajouté dans l'eau à une concentration connue et qu'une quantité précise de cette solution est ajoutée sur une poudre sèche puis MB pendant quelques minutes, si le phénomène de désorption du solvant se produit, alors la concentration en minéralisateur dans le solvant aura évolué vers une valeur plus importante qui dépendra du temps de MB, de la température, de l'humidité de la pièce, de l'expérimentateur etc... Ainsi cette désorption du solvant peut remettre en cause un grand nombre d'étude réalisées en frittage basse température assisté par solvant.

Cette préparation de mélange poudre / solvant qui semble être triviale, au vu de son utilisation, ne l'est aucunement. En effet, les nombreux paramètres qui peuvent impacter la quantité de solvant lors l'étape de MB vont impliquer un manque de reproductibilité entre les expériences. Pour limiter ce manque de reproductibilité il semble nécessaire d'utiliser la méthode d'hydratation sur cru. Ainsi dans le cas de la silice, les prochaines expériences de frittage hydrothermal sur poudre se feront avec une quantité fixe 6,6 %wt en solvant. Ensuite, l'utilisation de cru permettra de travailler avec des quantités plus importantes de solvant. Toutefois, il sera nécessaire de contrôler la répartition du solvant au sein des crus.

Références

- (1) Ndayishimiye, A. Sur Un Nouveau Procédé de Frittage de Céramiques à Basse Température : Le Frittage Hydrothermal. Développement et Approche Mécanistique, 2017.
- (2) German, R. M. Chapter Four - Measurement Tools and Experimental Observations. In *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*; German, R. M., Ed.; Butterworth-Heinemann: Boston, 2014; pp 71–130. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-401682-8.00004-5>.
- (3) Ndayishimiye, A.; Largeteau, A.; Mornet, S.; Duttine, M.; Dourges, M.-A.; Denux, D.; Verdier, M.; Gouné, M.; Hérisson de Beauvoir, T.; Elissalde, C.; Goglio, G. Hydrothermal Sintering for Densification of Silica. Evidence for the Role of Water. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2018**, *38* (4), 1860–1870. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.011>.
- (4) Chen, C.; Zhang, N.; Li, W.; Song, Y. Water Contact Angle Dependence with Hydroxyl Functional Groups on Silica Surfaces under CO₂ Sequestration Conditions. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49* (24), 14680–14687. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03646>.
- (5) Ek, S. Determination of the Hydroxyl Group Content in Silica by Thermogravimetry and a Comparison with 1H MAS NMR Results. *Thermochim. Acta* **2001**, *379* (1–2), 201–212. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00618-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00618-9).
- (6) Mueller, R.; Kammler, H. K.; Wegner, K.; Pratsinis, S. E. OH Surface Density of SiO₂ and TiO₂ by Thermogravimetric Analysis. *Langmuir* **2003**, *19* (1), 160–165. <https://doi.org/10.1021/la025785w>.
- (7) Cheng, Z.; Shan, H.; Sun, Y.; Zhang, L.; Jiang, H.; Li, C. Evolution Mechanism of Surface Hydroxyl Groups of Silica during Heat Treatment. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *513*, 145766. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145766>.
- (8) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26* (1), 62–69. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5).
- (9) Zhuravlev, L. T. The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *173* (1–3), 1–38. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00556-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2).
- (10) Potapov, V. V.; Zhuravlev, L. T. Temperature Dependence of the Concentration of Silanol Groups in Silica Precipitated from a Hydrothermal Solution. *Glass Phys. Chem.* **2005**, *31* (5), 661–670. <https://doi.org/10.1007/s10720-005-0111-z>.
- (11) Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. H.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. Recommendations for the Characterization of Porous Solids, 2012. <https://doi.org/10.1515/iupac.66.0925>.
- (12) Rouquerol, F.; Luciani, L.; Llewellyn, P.; Denoyel, R.; Rouquerol, J. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. **2003**, 28.
- (13) Gallas, J.-P.; Goupil, J.-M.; Vimont, A.; Lavalley, J.-C.; Gil, B.; Gilson, J.-P.; Miserque, O. Quantification of Water and Silanol Species on Various Silicas by Coupling IR Spectroscopy and In-Situ Thermogravimetry. **2009**, 10.
- (14) Khan, A. S.; Khalid, H.; Sarfraz, Z.; Khan, M.; Iqbal, J.; Muhammad, N.; Fareed, M. A.; Rehman, I. U. Vibrational Spectroscopy of Selective Dental Restorative Materials. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2017**, *52* (6), 507–540. <https://doi.org/10.1080/05704928.2016.1244069>.
- (15) Iler, R. K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Nachdr.; Wiley: New York, NY, 2004.
- (16) Schmelting, T.; Strey, K. Equilibrium Vapor Pressure Measurements for the N-Alcohols in the Temperature Range from –30 °C to +30 °C. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **1983**, *87* (10), 871–874. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19830871008>.
- (17) Jones, R. Review Paper: Indoor Humidity Calculation Procedures. *Build. Serv. Eng. Res. Technol.* **1995**, *16* (3), 119–126. <https://doi.org/10.1177/014362449501600301>.
- (18) Zhuravlev, L. T. Concentration of Hydroxyl Groups on the Surface of Amorphous Silicas. *Langmuir* **1987**, *3* (3), 316–318. <https://doi.org/10.1021/la00075a004>.
- (19) Morrow, B. A.; Cody, I. A.; Lee, L. S. M. Infrared Studies of Reactions on Oxide Surfaces. 7. Mechanism of the Adsorption of Water and Ammonia on Dehydroxylated Silica. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80* (25), 2761–2767. <https://doi.org/10.1021/j100566a009>.

- (20) Ide, M.; El-Roz, M.; De Canck, E.; Vicente, A.; Planckaert, T.; Bogaerts, T.; Van Driessche, I.; Lynen, F.; Van Speybroeck, V.; Thybault-Starzyk, F.; Van Der Voort, P. Quantification of Silanol Sites for the Most Common Mesoporous Ordered Silicas and Organosilicas: Total versus Accessible Silanols. *Phys Chem Chem Phys* **2013**, *15* (2), 642–650. <https://doi.org/10.1039/C2CP42811C>.
- (21) Rimola, A.; Costa, D.; Sodupe, M.; Lambert, J.-F.; Ugliengo, P. Silica Surface Features and Their Role in the Adsorption of Biomolecules: Computational Modeling and Experiments. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (6), 4216–4313. <https://doi.org/10.1021/cr3003054>.
- (22) Vig, J. R. UV/Ozone Cleaning of Surfaces. In *Treatise on Clean Surface Technology: Volume 1*; Mittal, K. L., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1987; pp 1–26. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-9126-5_1.
- (23) Guo, J.; Guo, H.; Baker, A. L.; Lanagan, M. T.; Kupp, E. R.; Messing, G. L.; Randall, C. A. Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (38), 11457–11461. <https://doi.org/10.1002/anie.201605443>.
- (24) Seo, J.-H.; Verlinde, K.; Rajagopalan, R.; Gomez, E. D.; Mallouk, T. E.; Randall, C. A. Cold Sintering Process for Fabrication of a High Volumetric Capacity Li₄Ti₅O₁₂ Anode. *Mater. Sci. Eng. B* **2019**, *250*, 114435. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.114435>.
- (25) Bang, S. H.; Ndayishimiye, A.; Randall, C. A. Anisothermal Densification Kinetics of the Cold Sintering Process below 150 °C. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (17), 5668–5672. <https://doi.org/10.1039/D0TC00395F>.
- (26) Xiao, C.; Shi, P.; Yan, W.; Chen, L.; Qian, L.; Kim, S. H. Thickness and Structure of Adsorbed Water Layer and Effects on Adhesion and Friction at Nanoasperity Contact. *Colloids Interfaces* **2019**, *3* (3). <https://doi.org/10.3390/colloids3030055>.
- (27) Chen, L.; He, X.; Liu, H.; Qian, L.; Kim, S. H. Water Adsorption on Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces of Silicon. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (21), 11385–11391. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01821>.
- (28) Asay, D. B.; Kim, S. H. Evolution of the Adsorbed Water Layer Structure on Silicon Oxide at Room Temperature. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (35), 16760–16763. <https://doi.org/10.1021/jp053042o>.
- (29) Daïan, J.-F. Equilibre et Transferts En Milieux Poreux I- Etats d'équilibre. **2013**.
- (30) Galotta, A.; Sglavo, V. M. The Cold Sintering Process: A Review on Processing Features, Densification Mechanisms and Perspectives. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2021**, *41* (16), 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.024>.
- (31) Guo, J.; Berbano, S. S.; Guo, H.; Baker, A. L.; Lanagan, M. T.; Randall, C. A. Cold Sintering Process of Composites: Bridging the Processing Temperature Gap of Ceramic and Polymer Materials. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26* (39), 7115–7121. <https://doi.org/10.1002/adfm.201602489>.
- (32) Guo, J.; Baker, A. L.; Guo, H.; Lanagan, M.; Randall, C. A. Cold Sintering Process: A New Era for Ceramic Packaging and Microwave Device Development. *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100* (2), 669–677. <https://doi.org/10.1111/jace.14603>.
- (33) Guo, J.; Pfeiffenberger, N.; Beese, A.; Rhoades, A.; Gao, L.; Baker, A.; Wang, K.; Bolvari, A.; Randall, C. A. Cold Sintering Na₂Mo₂O₇ Ceramic with Poly(Ether Imide) (PEI) Polymer to Realize High-Performance Composites and Integrated Multilayer Circuits. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1* (8), 3837–3844. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00609>.
- (34) Etzler, F. M.; Fagundus, D. M. The Extent of Vicinal Water: Implications from the Density of Water in Silica Pores. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *115* (2), 513–519. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90069-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90069-5).
- (35) Takei, T.; Mukasa, K.; Kofuji, M.; Fuji, M.; Watanabe, T.; Chikazawa, M.; Kanazawa, T. Changes in Density and Surface Tension of Water in Silica Pores. *Colloid Polym. Sci.* **2000**, *278* (5), 475–480. <https://doi.org/10.1007/s003960050542>.

Annexes

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un équipement SEM-JEOL-6700 de la plateforme PLACAMAT a été utilisé pour la microscopie électronique à balayage. Deux préparations ont été étudiées dans le travail reporté dans ce chapitre : 1) ajout de la poudre sèche directement sur un scotch carbone double face (Figure II - 8), et 2) préparation d'une suspension de particules dans de l'éthanol suivi de l'ajout d'une goutte de cette suspension sur une grille TEM en cuivre qui est ensuite collée à l'aide d'un scotch carbone double face sur le plot métallique installé sur la platine porte objet (Figure II - 1 et Figure II - 5). Les micrographies ont été acquises avec une tension d'accélération de 20 kV.

Analyse thermogravimétrique

1^{ère} protocole sans couplage de spectromètre de masse : Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'ICMCB. Sur un lit de poudre sèche, sortie d'étuve à 110°C et refroidi sous vide, a été ajoutée 20%wt d'eau avant l'étape de MB pendant 5min. Une partie de ce mélange a été ajoutée dans la nacelle ATG (creuset en platine), le programme est lancé sans temps de pause avec une rampe de 1°C.min⁻¹ jusqu'à 900°C, sous argon.

2nd protocole avec couplage spectromètre de masse : Les analyses ont été réalisées avec l'appareil NETZSCH STA 449F5 de la plateforme chimie moléculaire et matériaux (C2M) de l'ISM (Université Bordeaux), par Marie-Anne Dourges. Après étuvage à 110 °C, les poudres refroidissent à température ambiante puis sont ajoutées dans la nacelle en platine puis traitées jusqu'à 900 °C avec une rampe de 5 °C.min⁻¹ sous argon.

Adsorption d'azote

Les analyses par adsorption d'azote ont été réalisées avec le 3Flex de Micromeritics de la plateforme C2M de l'ISM, par Marie-Anne Dourges. La poudre est au préalable séchée sous vide et à température fixée pour éliminer toute présence d'espèces adsorbées (eau, CO₂...), mais sans impacter cependant l'eau naturellement présente dans l'échantillon. Ainsi pour chacune des poudres le traitement a été effectué à 120 °C.

Il est possible de déterminer la taille des particules, si elles sont sphériques, à partir de la surface spécifique et de la masse volumique théorique, qui est de 2.20 g.cm⁻³ pour la silice, avec l'Equation A2-1 définie par Rouquerol *et al.*¹² :

Équation A2-1

$$d = \frac{6}{\rho \times a}$$

Avec d le diamètre des particules en μm , ρ la masse volumique théorique en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et a la surface spécifique en $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Pycnométrie hélium

Les mesures de la masse volumique ont été effectuées à l'ISM avec un pycnomètre AccuPyc II 1340 de Micromeritics. La pycnométrie hélium utilise le déplacement de gaz pour calculer le volume d'un échantillon. L'hélium pénètre dans toute la porosité accessible, c'est-à-dire la porosité en contact avec l'air ambiant, la porosité ouverte. Le dispositif est composé de deux enceintes de mesures. Une première enceinte à volume connu, où l'échantillon pesé juste avant, est inséré. Du gaz va être introduit jusqu'à l'équilibre. Le volume total de l'enceinte est alors occupé par le gaz et le solide. Ensuite le gaz est détendu dans une autre enceinte afin d'en mesurer le volume. Ainsi, le volume du solide est déduit par la soustraction du volume du gaz au volume de l'enceinte. Les valeurs obtenues par pycnométrie hélium seront utilisées comme masse volumique du squelette, c'est-à-dire le volume de la matière et des pores fermés, pour le calcul de la densité relative.

Spectrométrie Infrarouge

L'analyse infrarouge est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) BRUKER Equinox 55, disponible à l'ICMCB. Les mesures sont effectuées en réflexion sur une poudre placée dans un creuset. La poudre est un mélange de 1 %wt de silice ajouté au KBr, pour obtenir des pics intenses sans saturation. Le KBr a été au préalable calciné à 400 °C et conservé dans une étuve à 120 °C. L'atmosphère de l'enceinte de mesure est maintenue sèche, pour limiter l'influence de l'eau et du CO_2 de l'air ambiant.

Dans cette étude, pour 300 mg de KBr, 3mg de silice est ajoutée puis le mélange est broyé dans un mortier en agate avant d'être placé dans le creuset. Les analyses sont effectuées entre 400 et 6000 cm^{-1} , avec l'acquisition de 32 scans.

Résonance Magnétique Nucléaire

Les expériences de Résonance Magnétique Nucléaire de l'Etat Solide ont été réalisées par Mathieu Duttine (ICMCB) à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance III WB 500 MHz (11,7 T), équipé d'une sonde 2,5 mm CP MAS (deux canaux). Les spectres de RMN du proton (^1H) ont été enregistrés en rotation à l'angle magique (MAS, $\omega_r=30$ kHz) avec une impulsion de 2,5 μs ($\pi/2$) et un temps de recyclage de 5 s. Les expériences de polarisation croisée (CP) ^1H vers ^{29}Si ont été réalisées en rotation à l'angle magique ($\omega_r=10$ kHz) avec des impulsions de 3,8 μs , un temps de recyclage de 4,5 s et un temps de contact compris entre 3,5 et 20 ms (10 ms pour les spectres présentés aux figures II-9 et II-31). Les valeurs de déplacements chimiques (δ) sont exprimées en partie par million (ppm) et relatives à un composé de référence, le tétraméthylsilane (TMS, $\delta(^1\text{H})=0$ ppm et $\delta(^{29}\text{Si})=0$ ppm).

Nettoyage UV/Ozone

La source UV est fournie par un appareil de la société Novascan. L'oxygène est ajouté dans l'enceinte, la longueur d'onde à 184.9 nm est absorbée par l'oxygène qui génère de l'ozone. La longueur d'onde à 253.7nm n'est pas absorbée par l'oxygène mais par les composés organiques et l'ozone. Le couplage de ces deux longueurs d'onde associé à l'apport continu d'oxygène génère la formation et la destruction d'ozone en continu, produisant un produit intermédiaire de l'oxygène atomique qui est très oxydant.

Calcul de l'épaisseur de la couche d'eau en fonction du %wt en eau

Pour déterminer l'épaisseur de la couche d'eau sur la totalité des particules de silice en fonction de la quantité d'eau ajoutée, il est nécessaire de poser quelques hypothèses : toutes les particules sont recouvertes de manière homogène par l'eau ajoutée c'est-à-dire que la mouillabilité de l'eau sur les particules est totale et toutes les particules font la même taille.

Détail du calcul :

- 1^{ère} étape : Calcul du volume d'une particule

$$V_{particule} = \frac{4}{3} \times \pi \times r^3$$

Avec $V_{particule}$ le volume d'une particule et r le rayon d'une particule

- 2nde étape : Calcul du volume occupé par N particules dans une masse connue de matière

$$V_{N\ particules} = \frac{m_N}{\rho}$$

Avec $V_{N\ particules}$ le volume occupé par N particules, m_N la masse des N particules et ρ la masse volumique de la poudre, déterminée par pycnométrie hélium.

- 3^{ème} étape : Déterminer le nombre de particule

$$N = \frac{V_{N\ particules}}{V_{particule}}$$

Avec N le nombre de particule.

- 4^{ème} étape : Détermination du volume d'eau ajouté sur N particules en fonction de l'épaisseur de la couche d'eau

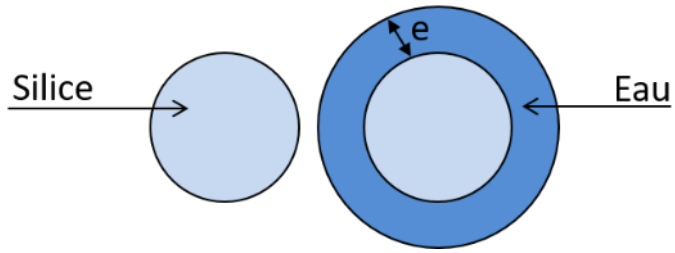


Figure A - II - 1 : Représentation schématique d'une particule de silice recouverte d'une épaisseur d'eau homogène (e).

$$V_{eau_{N\text{ particules}}} = N \times \left(\frac{4}{3} \times \pi \times (r + e)^3 - V_{particule} \right)$$

Avec e l'épaisseur de la couche d'eau autour d'une particule

- 5^{ème} étape : Détermination du pourcentage massique d'eau

$$\%wt_{eau} = 100 \times \left(\frac{V_{eau_{N\text{ particules}}} \times \rho_{eau}}{m_N + (V_{eau_{N\text{ particules}}} \times \rho_{eau})} \right)$$

Optimisation du contrôle et de la répartition du solvant

CHAPITRE 3

3 CHAPITRE 3 : Optimisation du contrôle et de la répartition du solvant

3.1 Introduction

Le chapitre précédent a montré, dans le cas de la silice, que la mise en place d'une méthode d'hydratation par ajout de solvant sur un cru sec permet de contrôler la quantité initiale de solvant. En se basant sur ce protocole de cru hydraté de nouvelles problématiques sont mises en exergue, à savoir la répartition du solvant au sein du cru et la quantité maximale de solvant acceptée par le cru.

Pour répondre à ces problématiques, la première partie de ce chapitre se concentrera sur la caractérisation de la répartition du solvant dans le cru par analyse tomographique aux rayons X, en fonction du protocole de préparation du cru. La quantité maximale de solvant qu'il est possible d'ajouter dans le cru sera également étudiée.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, une étude du frittage hydrothermal de la silice, avec l'eau pure comme solvant, sera présentée. La mise en place d'un protocole d'essais interrompus sur le cycle de frittage a permis de déterminer, avec précision, l'évolution de la densité relative, de la distribution en taille de la porosité et de la surface spécifique grâce à l'utilisation d'une chaîne complète de caractérisations complémentaires. Les différentes techniques utilisées dans cette chaîne de caractérisation sont présentées et les aspects théoriques de ces techniques sont explicités en annexe à la fin du chapitre.

Dans la dernière partie de ce chapitre, l'influence de l'ajout d'un minéralisateur sur la densification est présentée. Comme il a été montré dans les études précédentes relatives au frittage hydrothermal de la silice, l'ajout d'un minéralisateur exalte le phénomène de dissolution ainsi que le mécanisme de dissolution / précipitation¹⁻³. Toutefois, ici, ce sera son influence sur la répartition du solvant au sein du cru, après l'ajout du solvant directement sur le cru sec, qui sera développée. En effet, l'ajout du minéralisateur induit une modification de la viscosité du solvant⁴ pouvant impacter la distribution de la phase liquide dans la porosité du cru.

Dans ce chapitre plusieurs échelles vont être appréhendées, tout d'abord l'échelle macroscopique avec la distribution du solvant dans le cru étudié par microtomographie X. Cette étude sera complétée par une caractérisation plus fine de la microstructure et de la porosité jusqu'à l'échelle mésoscopique, par intrusion de mercure, pycnométrie hélium, microscopie électronique à balayage (MEB) et adsorption d'azote.

3.2 Etude de la répartition et de la quantité de solvant ajoutée dans le cru

3.2.1 Caractérisation de la distribution du solvant dans le cru par microtomographie X

Dans cette partie une attention particulière sera portée sur la distribution du solvant au sein des crus préparés à partir de plusieurs protocoles. La microtomographie X est une méthode d'imagerie 3D non destructive

qui permet de caractériser la microstructure interne d'un matériau. Le matériau est placé entre une source de rayons X et un détecteur, des radiographies 2D sont prises à différentes positions angulaires autour d'un axe perpendiculaire à l'axe des rayons X. L'image 3D est ensuite reconstruite à partir de l'ensemble des radiographies avec un algorithme de reconstruction (Figure III - 1). L'appareil fonctionne sur le même principe qu'un scanner médical⁵ mais avec une cinématique inversée : ici, c'est l'échantillon qui tourne autour d'un axe alors que la source et le détecteur restent fixes. Durant cette première phase d'acquisition un certain nombre de radiographies sont acquises sur un tour complet de l'échantillon (environ 1500 projections). Elles sont ensuite traitées pendant la phase de reconstruction pour estimer le coefficient d'atténuation linéaire aux rayons X en chaque point de l'échantillon. Ce coefficient étant notamment une fonction de la masse volumique et du numéro atomique de l'élément traversé, une représentation 3D de la structure interne du matériau est obtenue. Dans cette étude, l'acquisition a été faite avec une taille de voxel (plus petit élément discrétisant du volume reconstruit) de 1 μm de côté. Ainsi, dans chacun de ces voxels cubiques, en considérant un empilement cubique simple, 27 particules de 300 nm de diamètre sont présentes.

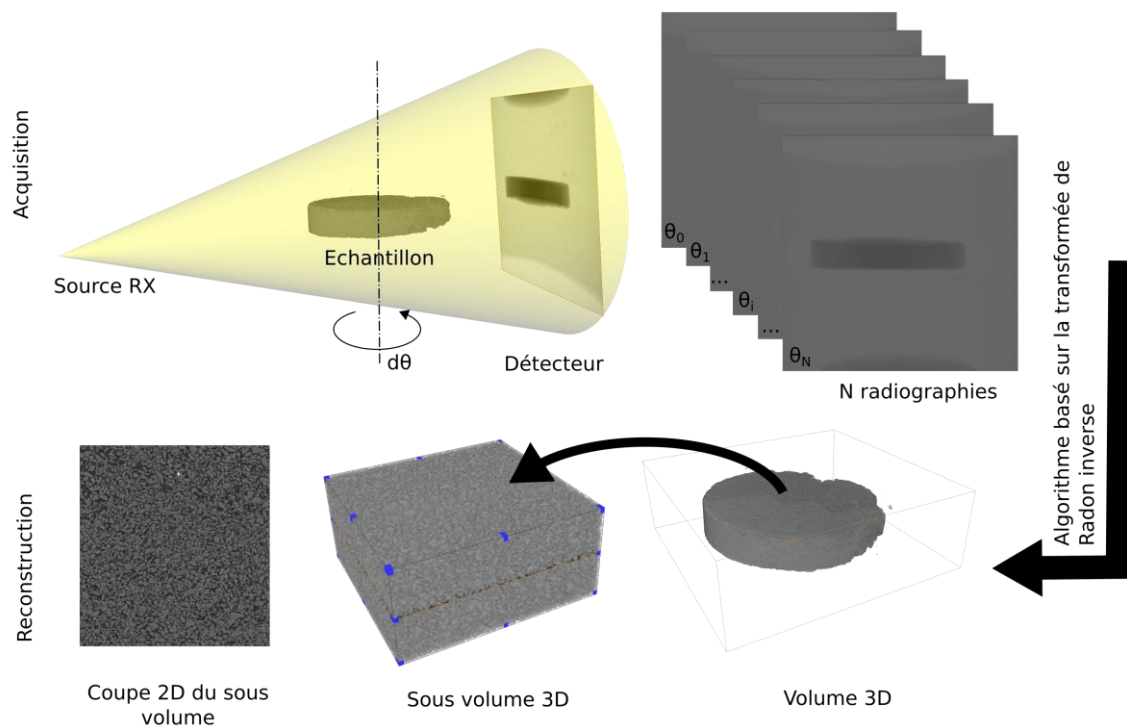


Figure III - 1 : Représentation schématique des étapes de l'analyse d'un échantillon par microtomographie X jusqu'à la reconstruction du volume en 3D.

L'intensité du faisceau de rayons X incident transmis au travers de la matière, suit une loi de Beer-Lambert qui décrit le phénomène d'atténuation du rayonnement le long du chemin emprunté par le faisceau au travers du matériau (Équation III - 1).

Équation III - 1

$$I_T = I_0 e^{-\mu x}$$



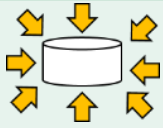
Avec I_T l'intensité du faisceau transmis, I_0 l'intensité du faisceau incident, μ le coefficient d'atténuation linéaire et x l'épaisseur de la matière traversée par le faisceau. La théorie à la base de ce procédé de caractérisation est détaillée plus précisément dans l'article des Techniques de l'ingénieur *Tomographie à rayons X*⁶ et dans la Thèse de Grégory Hauss⁷.

Le coefficient d'atténuation dépend de la masse volumique de la phase considérée, du numéro atomique des éléments et de l'énergie des photons X. La silice étant un matériau peu atténuant des rayons X, il sera possible d'observer la distribution de l'eau en son sein. Pour discerner une différence de contraste entre l'eau et la silice il est nécessaire d'utiliser un agent de contraste. Dans cette étude le chlorure de baryum ($BaCl_2$) est utilisé, son pouvoir atténuant est supérieur à celui de la silice, ainsi une différence de contraste sera visible entre les deux composés.

3.2.1.1 Protocole

Pour réaliser des crus hydratés plusieurs protocoles sont proposés. La première étape, qui est réalisée pour tous les protocoles, est l'étape de mélangeage / broyage (MB) avec une quantité d'eau d'environ 10 à 20 %wt. Cette étape permet d'éliminer les agglomérats, de limiter le phénomène d'électricité statique, très présent lorsque le mélangeage / broyage est réalisé à sec, et de répartir de façon la plus homogène possible une fine couche de solvant autour des particules. La seconde étape est la préparation d'un cru par pressage uniaxial (PU), la présence d'eau permet de faciliter le glissement des particules lors du pressage. Ensuite ce cru peut subir une étape supplémentaire de compression isostatique à froid (CIP). Après les étapes de pressage finales c'est-à-dire PU ou CIP, une étape de séchage est réalisée pour éliminer l'eau résiduelle dans le cru. En effet la quantité d'eau ajoutée initialement pour faciliter le mélange, ici environ 10 à 20%wt doit être éliminée après réalisation du cru. Les paramètres de chaque étape sont précisés dans le Tableau III - 1.

Tableau III - 1 : Représentation schématique des différentes étapes pour réaliser un cru et leurs paramètres.

Etape	Mélangeage / Broyage (MB)		Pressage uniaxial (PU)		Compression isostatique à froid (CIP)	
Illustration						
Paramètres	% wt ajouté	10-20	Pression (MPa)	60	Pression (MPa)	200
	Temps (min)	5	Temps (min)	5	Temps (min)	10

L'étape d'hydratation a lieu soit lors de l'étape de MB avec une quantité de solvant pouvant aller jusqu'à 20%wt de la masse de poudre sèche, soit directement sur un cru sec réalisé par PU ou PU + CIP. Dans ce second cas, les crus, avant hydratation, sont étuvés à 110°C pendant 24h après leur préparation, la quantité

d'eau ajoutée pendant le MB est ainsi éliminée, il sera alors possible d'hydrater le cru sec par ajout d'eau sur le cru directement sur les deux faces (Tableau III - 2 – Protocole : Ajout d'eau sur le cru).

Les protocoles des crus préparés sont répertoriés dans le Tableau III - 3.

- Préparation des crus :
 - Cru 1 : MB → PU → étuvage → hydratation.
 - Cru 2 : MB → PU → CIP → étuvage → hydratation.
 - Cru 3 : hydratation → MB → PU.

Tableau III - 2 : Représentation schématique des protocoles d'hydratation des crus, uniquement lors de l'étape de MB ou d'ajout d'eau sur le cru sec réalisé par PU ou PU + CIP.


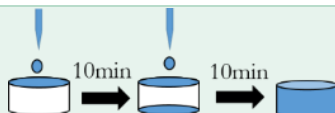
Protocole d'hydratation	Mélangeage / Broyage (MB)	Ajout d'eau sur le cru
Illustration		
Quantité de solvant (%wt)	20	20

Tableau III - 3 : Paramètres de préparation des crus étudiés.

Cru	Protocole de préparation du cru	Etuvage (110 °C - 24 h)	Protocole d'hydratation	Quantité de solvant ajoutée (%wt)
1	MB + PU	Oui	Ajout sur le cru	20
2	MB + PU + CIP	Oui	Ajout sur le cru	20
3	MB + PU	Non	MB	20

La quantité de solvant initiale est de 20 %wt pour les trois crus. Pour les crus 1 et 2 la quantité a été répartie entre les deux faces, l'ajout du solvant se fait au goutte à goutte. Avant d'ajouter la goutte suivante, la goutte précédente doit être complètement absorbée par le cru, le temps d'imbibition du solvant est de 10 min, puis s'en suit l'acquisition des images. Pour le cru 3, l'acquisition a lieu directement après sa préparation par PU.

Pour l'étude par microtomographie X, l'agent de contraste, BaCl₂, est ajouté à l'eau, sa limite de solubilité est de 360 g.L⁻¹. Afin de limiter l'impact de la viscosité sur la répartition du solvant dans le cru, la solution préparée est de 180 g.L⁻¹(8). Ce choix permet de garantir un contraste suffisant tout en assurant l'imprégnation totale du cru par le solvant.

3.2.1.2 Résultats

Les crus 1, 2 et 3 ont été hydratés avec de l'eau additionnée de BaCl₂, ce qui a permis d'obtenir les images de la Figure III - 2. Les images de sections vues de côté a), b) et c) et celles vues du dessus d), e) et f), correspondent respectivement aux crus 1, 2 et 3, Des zones claires et des zones sombres peuvent être observées. Les zones sombres représentent la silice et la porosité remplie d'air, les zones claires

correspondent à la silice et la porosité remplie d'eau enrichie en agent de contraste. La résolution de l'appareil ne permet pas de discriminer le signal de la porosité de celui de la particule.

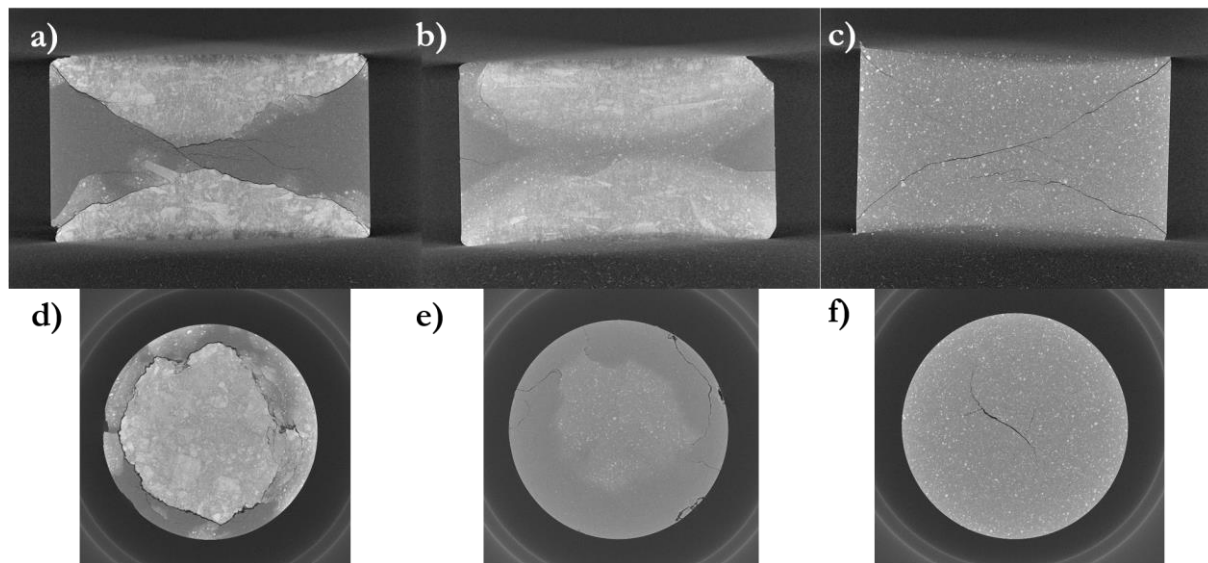


Figure III - 2 : Sections obtenues par microtomographie X des crûs de silice : vues de côté a) cru 1 b) cru 2 et c) cru 3 puis vues de dessus d) cru 1, e) cru 2 et f) cru 3.

Pour le cru 1 (Figure III - 2 – a et d), la répartition du solvant est limitée par la présence de fissures dans le cru. Pour le cru 2 (Figure III - 2 – b et e), l'absence de fissures permet au solvant de se répartir de manière plus homogène. Enfin pour le cru 3 (Figure III - 2 – c et e), aucune différence de contraste n'est observable, ce qui tend à montrer que le solvant est distribué de façon homogène dans tout le cru. Toutefois, des fissures sont aussi visibles dans le cru 3 (Figure III - 3 – f).

3.2.1.3 Conclusion

L'analyse des crûs 1 et 2 par microtomographie X permet de montrer l'influence du protocole de compaction sur la répartition du solvant dans le cru. Tout d'abord pour le cru hydraté après PU et étuvage (cru 1), la présence de nombreuses fissures apparaît clairement. D'une façon générale, la répartition de l'eau dans un solide poreux et sa teneur critique en eau dépendent du système poreux, en particulier du nombre de capillaires (pores les plus petits) qui sont remplis d'eau en premier. Dans le cas de nos crûs, il apparaît clairement que les fissures, générées lors de la compaction uniaxiale, constituent des discontinuités à l'échelle macroscopique, celles-ci forment une barrière capillaire à la bonne répartition du solvant, le solvant reste dans la porosité fine plutôt que de s'écouler au travers de la fissure. Cette barrière capillaire est considérée comme une interface entre deux zones qui présentent de fortes variations de porosité. Les images Figure III - 2 – a et d montrent que le front de diffusion du solvant s'arrête à la rencontre de la discontinuité que représente la fissure. Ces images mettent en évidence l'ampleur des fissures dans le cru qui s'étendent sur tout l'échantillon dans sa diagonale formant un double cône en forme de sablier. L'application d'une contrainte isostatique après l'étape de PU permet de dissiper les contraintes internes induites par le PU et ainsi de refermer les fissures. (Figure III - 2 – b et e). Ainsi, dans le cru 2 la distribution du solvant semble

plus homogène, néanmoins des zones sans solvant sont encore observées, en particulier sur les parties extérieures au niveau du centre du cru. De plus, une différence de contraste est discernable dans la zone hydratée, ce contraste peut être causée par une variation de la concentration en agent de contraste dans le volume qui aurait réagi avec la surface des particules de silice.

3.2.2 Caractérisation de la quantité maximale de solvant (teneur critique) par microtomographie X

Comme présenté dans le chapitre précédent, l'hydratation de cru sec permet de mieux contrôler la quantité de solvant initiale. Toutefois, si la répartition du solvant au sein du cru dépend de la géométrie du système poreux et des défauts générés lors de la compaction, la teneur maximale de solvant au sein du cru peut également être limitée par le volume des pores, leur taille, leur morphologie, leur degré de connexion, leur tortuosité. Ainsi une analyse quantitative, par microtomographie X, par ajout de solvant, sur un cru sec, est proposée, l'ajout d'eau se faisant *in situ*, lors de la mesure. L'objectif de cette étude est double : il s'agit de déterminer la répartition du solvant à l'intérieur du cru au cours de son ajout et d'établir une correspondance entre le volume ajouté et le volume de la porosité disponible grâce à la caractérisation du volume de la porosité disponible dans les crus secs.

3.2.2.1 Caractérisation de la porosité des crus

3.2.2.2 Protocole

Le taux de compaction des crus 1 et 2 a été caractérisé en combinant plusieurs techniques complémentaires. Premièrement une mesure géométrique a été réalisée, les crus obtenus étant parfaitement cylindriques cette mesure est possible et permet de déterminer la masse volumique apparente, qui est la masse volumique englobant le volume de la matière et de la porosité ouverte et fermée. La silice étant amorphe, sa masse volumique théorique varie en fonction de son taux d'hydroxylation entre 2,0 et 2,2 g.cm⁻³ (9). La masse volumique théorique d'un matériau dépend uniquement du volume total occupé par la matière sans la contribution d'aucune porosité, elle est aussi connue sous le nom de masse volumique cristallographique pour les matériaux cristallisés. La masse volumique théorique de notre silice est déterminée par pycnométrie hélium sur la poudre et sur le cru. Les crus sont composés de porosité interconnectée ce qui permet de faire l'hypothèse qu'il n'y a pas de porosité fermée. Ensuite, une seconde détermination de la masse volumique apparente est évaluée par intrusion de mercure à basse pression. Ainsi, à l'aide de ces différentes techniques permettant de caractériser la masse volumique, il est possible de déterminer le volume de la porosité des crus 1 et 2.

3.2.2.2.1 Résultats

Les crus 1 et 2 ont été caractérisés afin de déterminer le volume de la porosité disponible dans un cru, avant ajout du solvant. Lors de cette étape de caractérisation les crus sont secs, donc le cru 1 sec est considéré comme équivalent au cru 3 sec, ayant uniquement subi un pressage uniaxial. Les caractérisations utilisées sont la pycnométrie hélium, la mesure géométrique et l'intrusion de mercure. Le Tableau III - 4 répertorie

les valeurs déterminées. La masse volumique du squelette (ρ_s) des deux crus est de $2,16 \text{ g.cm}^{-3}$, très proche de la masse volumique théorique de la poudre ($\rho_{\text{théo}} = 2,14 \text{ g.cm}^{-3}$). Cette différence peut s'expliquer par un taux d'hydroxylation moins important des particules dans le cru par rapport à la poudre dont les particules ont une surface de contact avec l'air ambiant plus importante⁹. Ensuite, la masse volumique apparente (ρ_{app}) a été calculée par mesure géométrique et intrusion de mercure. Dans le premier cas, les aspérités de surface ne sont pas prises en compte contrairement à l'intrusion de mercure. Ce phénomène est à l'origine de la différence de ρ_{app} entre l'intrusion de mercure et la mesure géométrique, le volume déterminé par mesure géométrique est ainsi légèrement surestimé. L'application d'une contrainte isotrope (CIP) sur le cru 2 préparé initialement sous contrainte uniaxiale, permet de gagner 1 % de densité relative (d_{rel}) par rapport au cru 1 (MB+ PU). Les valeurs du volume de porosité (V_{poro}) ont été déterminées à partir de la masse des crus secs. L'utilisation de la mesure géométrique et de l'intrusion de mercure permet d'obtenir une gamme du volume de porosité disponible pour l'ajout de solvant directement sur le cru, comprise entre 235 et 224 μL pour le cru 1 et entre 206 et 214 μL pour le cru 2.

Tableau III - 4 : Evolution de la densité relative en fonction de la préparation de la technique de détermination du volume.

Cru	Pycnométrie	Mesure géométrique			Intrusion de mercure		
	Hélium						
	$\rho_s \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	$\rho_{\text{app}} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	$d_{\text{rel}} \text{ (\%)}$	$V_{\text{poro}} \text{ (\mu L)}$	$\rho_{\text{app}} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	$d_{\text{rel}} \text{ (\%)}$	$V_{\text{poro}} \text{ (\mu L)}$
1	2,16	1,06	49	235	1,09	50	224
2	2,16	1,08	50	214	1,11	51	206

3.2.2.3 Caractérisation de la teneur critique en solvant dans le cru

3.2.2.3.1 Protocole

Dans cette partie, l'analyse par microtomographie X est réalisée en mode vidéo, c'est-à-dire que dans ce cas l'échantillon n'est pas en rotation, et le solvant est ajouté au-dessus du cru. L'ajout du solvant se fait à l'aide d'un pousse-seringue, réglé à une vitesse d'ajout de $100 \mu\text{L.min}^{-1}$, directement sur une face du cru, ici le cru 2.

3.2.2.3.2 Résultats

La Figure III - 3 – a représente les images acquises et le rectangle noir est la surface traitée sur Image J pour déterminer l'évolution du niveau de gris moyen sur cette surface et son évolution au cours du temps est représenté sur la Figure III - 3-b. L'ajout d'une goutte entraîne une diminution du niveau de gris, vers des niveaux plus sombres, une goutte est caractérisée par un pic. L'évolution de l'imbibition du solvant dans le cru est observable sur la Figure III - 3-c, en fonction du temps. L'étape 1 est le début de l'acquisition, les étapes 2 et 3 sont les étapes intermédiaires au cours de l'imbibition du cru jusqu'à saturation à l'étape 4 et sa sursaturation à l'étape 5. Les étapes 1 à 5 sont identifiées sur la Figure III - 3-b.

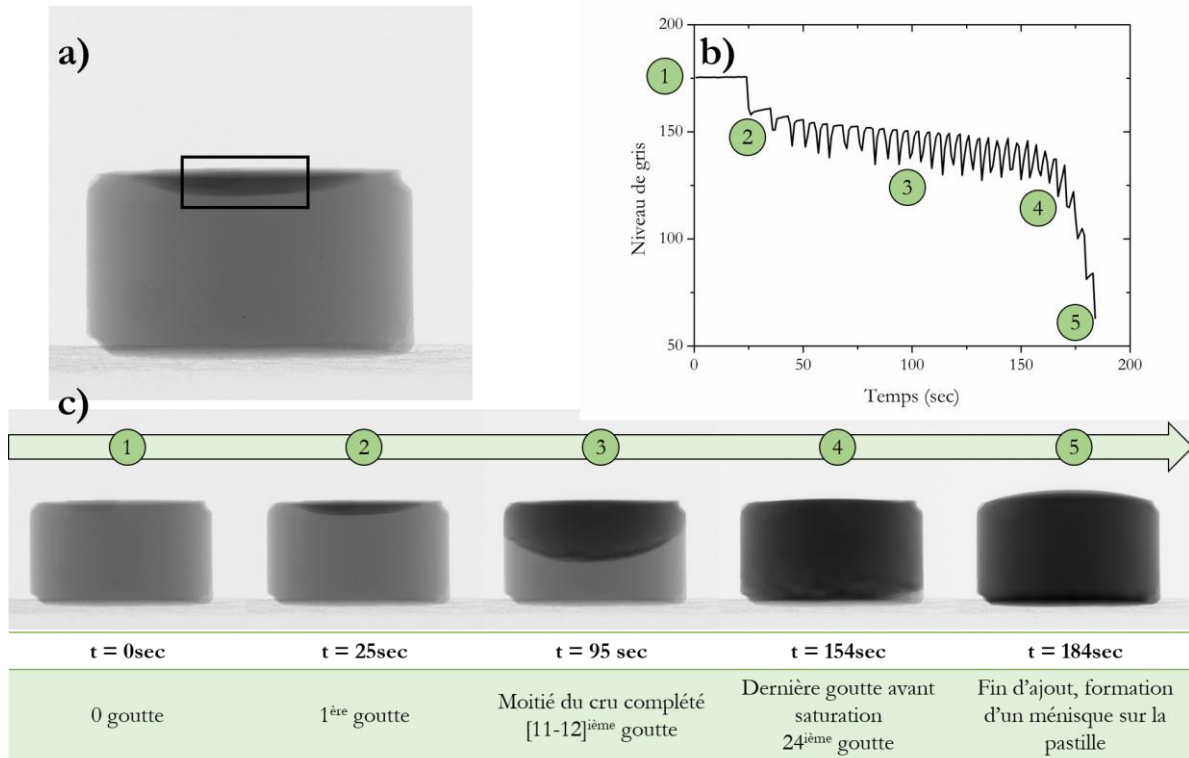


Figure III - 3 : a) Section représentant le signal du faisceau transmis par le cru 2 avec l'ajout d'une goutte de solvant et le rectangle représente la surface traitée par ImageJ pour tracer b) l'évolution du niveau de gris en fonction du temps dans le rectangle en a) avec les étapes 1 à 5 représentées en c) par l'évolution de l'imbibition du cru en fonction du temps.

La première goutte de solvant tombe 25 secondes après le début de l'acquisition. Le cru est complété par le solvant à partir de la 24^{ème} goutte, soit après 119 secondes d'imbibition. La Figure III - 3-b montre une rupture du plateau du niveau de gris moyen à partir de l'étape 4. Cette chute démontre que le cru n'accepte plus de solvant, ce qui corrobore avec la présence d'un ménisque à la surface du cru à l'étape 5 (voir étape 5 Figure III - 3-c).

Au préalable de cette expérience d'imbibition des crus, le volume d'une goutte a été déterminé, il est égal à 8,9 μL . Le volume de la goutte a été déterminé par l'ajout d'une quantité connue de liquide à la même vitesse d'ajout. Ainsi, l'ajout de 24 gouttes représente un volume total de 213.6 μL . Cette valeur de volume est dans la gamme de volume de porosité disponible, déterminée dans la partie 3.2.2.1, (page 96) pour le cru 2 (206 – 214 μL).

3.2.2.4 Conclusion

L'analyse d'imbibition *in situ* de crus par microtomographie X en mode vidéo a permis de déterminer le volume critique de solvant dans le cru, de vérifier que cette valeur est équivalente au volume de la porosité du cru, et de confirmer aussi que la porosité est bien interconnectée. Cette analyse montre aussi que l'ajout de solvant sur une seule face du cru permet d'accéder à toute la porosité du cru, toutefois ceci a été vérifié uniquement lorsque le volume ajouté est égal au volume total de la porosité.

3.3 Etude du frittage de la silice

Pour évaluer et suivre la densification d'un matériau, il est nécessaire de déterminer sa masse volumique et sa porosité au cours du frittage. De nombreuses techniques de caractérisations permettent de déterminer l'évolution de la masse volumique, du volume et de la distribution en taille de la porosité¹. Dans cette partie, une attention particulière est portée sur le choix et la combinaison des techniques les plus appropriées pour déterminer, avec précision, l'avancement de la densification. Cet objectif a abouti à la mise place d'une chaîne complète de caractérisations complémentaires qui sera utilisée pour caractériser 9 échantillons à différents stades du cycle de densification (état initial, sur la rampe de chauffe, au cours du palier) défini pour la silice avec de l'eau pure comme solvant.

3.3.1 Mise en place d'une chaîne de caractérisation

3.3.1.1 Définition

Tout d'abord il est nécessaire de définir les termes qui seront utilisés. La Figure III - 4 est une représentation schématique de la microstructure d'un matériau ainsi que de sa porosité ouverte et le volume de matière. Les termes sont définis et répertoriés dans le Tableau III - 5.

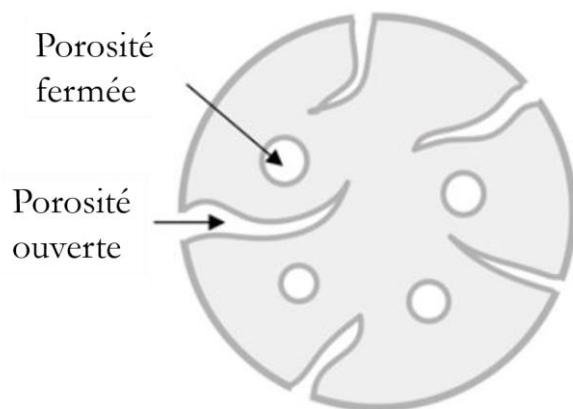


Figure III - 4 : Représentation schématique de la porosité ouverte et fermée dans un matériau.

Tableau III - 5 : Tableau des termes utilisés dans la caractérisation de la masse volumique ainsi que leur définition et leur appellation utilisée dans la suite.

Terme	Définition	Appellation
Porosité ouverte	Porosité en communication avec l'atmosphère, soit directement soit de proche en proche	
Porosité fermée	Porosité qui n'est pas en communication avec l'atmosphère	
Volume théorique	Volume de la matière excluant le volume de la porosité ouverte et fermée	$V_{théo}$
Volume apparent	Somme des volumes de la matière et de la porosité ouverte et fermée	V_{app}
Volume du squelette	Somme des volumes de la matière et de la porosité fermée	V_s
Masse volumique théorique	Masse d'un matériau divisée par son volume théorique	$\rho_{théo}$
Masse volumique apparente	Masse d'un matériau divisée par son volume apparent	ρ_{app}
Masse volumique du squelette	Masse d'un matériau divisée par son volume du squelette	ρ_s

Les techniques de caractérisations utilisées pour déterminer l'évolution de la masse volumique sont : la pycnométrie hélium, l'intrusion de mercure, l'adsorption d'azote, la mesure géométrique et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les paramètres accessibles pour les techniques de caractérisations employées sont répertoriées dans le Tableau III - 6.

Tableau III - 6 : Liste des techniques de caractérisations utilisés pour déterminer les paramètres de masse volumique, de distribution en taille de la porosité, la surface spécifique et la forme de la porosité.

Paramètres	Techniques de caractérisation
$\rho_{théo}$	Massif et poudre cristallisés : DRX Poudres amorphes et cristallisées : pycnométrie hélium
ρ_{app}	Intrusion de mercure, mesure géométrique
ρ_s	Pycnométrie hélium, intrusion de mercure
Distribution en taille de la porosité	Intrusion de mercure, adsorption d'azote
Surface spécifique	Adsorption d'azote
Forme de la porosité (2D)	MEB

Afin d'obtenir une caractérisation complète du matériau, une chaîne de caractérisation a été mise en place afin d'optimiser la quantité d'échantillon à analyser. En effet, certaines techniques de caractérisations sont destructives et d'autres non. Ensuite, une quantité importante de céramiques est nécessaire pour obtenir des

mesures précises. C'est la raison pour laquelle au cours de cette étude, toutes les expériences ont été doublées afin de pouvoir réaliser la chaîne de caractérisation décrite dans la Figure III - 5.

Cette chaîne de caractérisation peut être décrite comme suit. La première étape d'analyse par diffraction des rayons X (DRX) qui permet de déterminer le $\rho_{théo}$ dans le cas d'un matériau cristallisé n'est pas appropriée dans le cadre de cette étude car les céramiques sont composées de silice. Un étuvage à 110°C est systématiquement réalisé avant les mesures de masse sèche, d'épaisseur et de diamètre qui permettent ensuite de calculer le ρ_{app} , par mesure géométrique lorsque la géométrie du matériau le permet. La pycnométrie hélium permet de déterminer le ρ_s ¹⁰. Ces trois caractérisations sont non-destructives. Pour réaliser la mesure par adsorption d'azote, le matériau doit être fracturé pour pouvoir être introduit dans la cellule de mesure (diamètre < 6 mm). Une évaluation de la surface spécifique et de la distribution en taille de la porosité entre 200 et 2 nm est obtenue grâce à des modèles mathématiques¹¹⁻¹³. Cette technique est considérée comme non destructive car l'azote est inerte. Les caractérisations microstructurales par MEB, sont destructives lorsqu'une métallisation est nécessaire. La pycnométrie hélium peut être utilisée afin de déterminer $\rho_{théo}$ à partir de morceau de pastille broyé. Le broyage permet en effet d'ouvrir les porosités fermées, et dans le cas de matériau amorphe cette méthode peut être utile pour déterminer $\rho_{théo}$. D'autres morceaux peuvent aussi être conservés pour compléter l'analyse par intrusion de mercure réalisée sur la seconde pastille. La distribution en taille et ρ_{app} ^{14,15} sont déterminés par cette technique qui est destructive car le matériau est contaminé par du mercure à la fin de l'analyse.

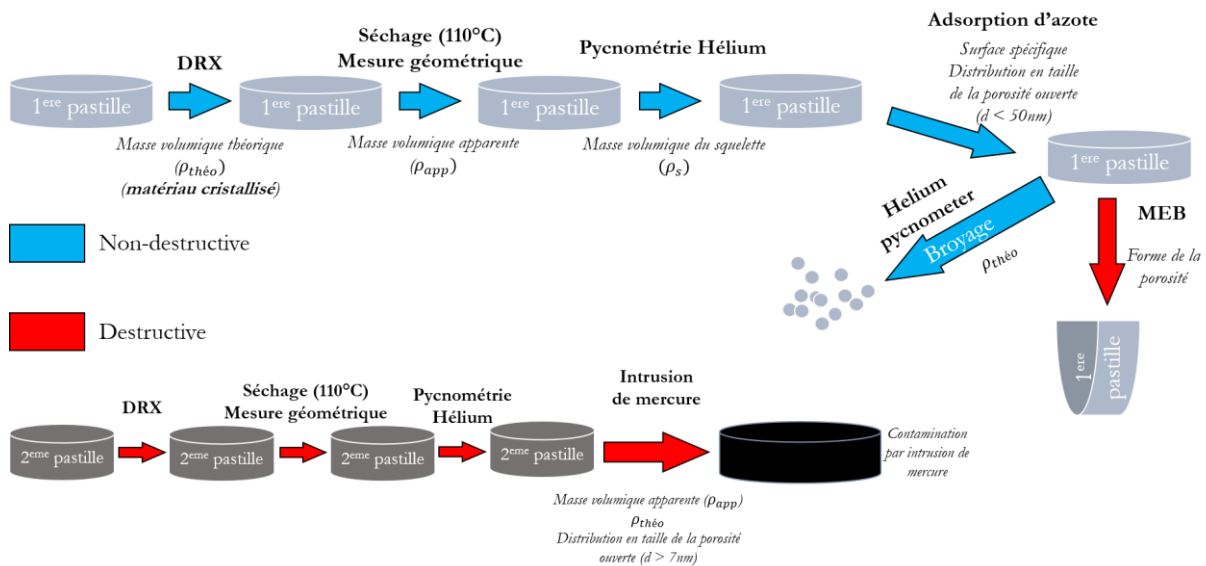


Figure III - 5 : Représentation schématique de la chaîne de caractérisation mise en place pour caractériser la masse volumique, la distribution en taille de la porosité, la surface spécifique et la forme de la porosité. Les flèches bleues et rouges représentent, respectivement, les analyses non destructives et destructives.

3.3.1.2 Protocole

La Figure III - 6 présente les différentes céramiques étudiées lors de cette étude par essais interrompus au cours du cycle de densification réalisé à 300 °C avec une rampe de chauffe de 8 °C.min⁻¹ pendant 5 h sous

350 MPa (Figure III-5). L'application de la pression jusqu'à 350MPa se fait à froid et est maintenue constante, à l'aide d'une presse manuelle, tout au long du cycle. Le premier échantillon considéré est le cru préparé par PU (60 MPa – 5 min) puis CIP (200 MPa – 10 min) (échantillon 1). Ensuite, les crus ont été hydratés sur la poudre directement, comme le cru 3 (voir partie 3.2.1, p 91) mais avec une étape de CIP en plus. La quantité d'eau ajoutée est de 10 %wt. Cette étude ayant été réalisée avant les résultats obtenus dans le chapitre 2, la quantité de solvant considérée est comprise entre 7 et 10 %wt. Les échantillons notés 2, 3 et 4 sont obtenus sur la rampe de chauffe à 170, 225 et 280 °C sous 350 MPa, respectivement. Les échantillons notés 5, 6, 7, 8 et 9 sont obtenus sur le palier à 300°C et 350MPa à $t = 0, 10, 30, 60$ et 300 min, respectivement.

Les échantillons 1 à 9 ont tous été préparés deux fois et soumis au cycle de caractérisation de la Figure III - 5. Pour des raisons de sécurité par rapport à l'autoclave, les essais interrompus sont réalisés par une trempe en pression et une sortie des échantillons à une température de 150°C. La sortie de l'échantillon n'est pas possible à 300 °C.

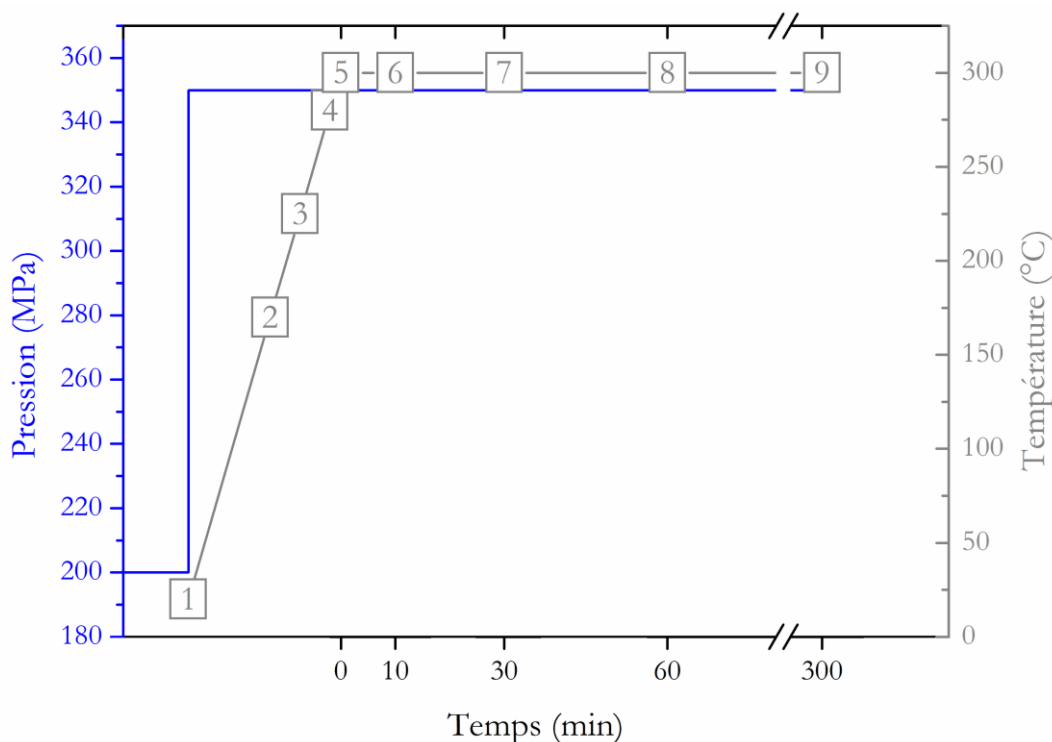


Figure III - 6 : Cycle de pression (courbe bleue), de température (courbe grise) et le temps de palier qu'ont subis les échantillons 1 à 9.

3.3.1.3 Evolution de la densification

Pour déterminer le taux de densification, les masses volumiques ont été déterminées pour tous les échantillons en utilisant trois techniques différentes, la pycnométrie hélium pour ρ_s , l'intrusion de mercure et la mesure géométrique pour ρ_{app} (Tableau III - 7). Les valeurs de ρ_{app} par mesure géométrique des échantillons 2 et 3 n'ont pas pu être évaluées car les géométries des céramiques obtenues ne le permettaient pas.

Tableau III - 7 : Valeurs des masses volumiques du squelette déterminées par pycnométrie hélium et des masses volumiques apparentes déterminées par intrusion de mercure et mesure géométrique. Les valeurs de ρ_{app} par intrusion de mercure des échantillons 1 à 5, 8 et 9, ont été obtenues avec une seule mesure est une précision à $10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$ et deux mesure pour les échantillons 6 et 7.

Techniques	Masse volumique (g/cm ³)	Echantillon								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pycnométrie hélium	ρ_s	2,15	2,13	2,12	2,14	2,15	2,15	2,17	2,19	2,22
Intrusion de mercure	ρ_{app}	1,10	1,35	1,44	1,53	1,59	1,61 (±0,06)	1,55 (±0,02)	1,64	1,63
Mesure géométrique	ρ_{app}	1,15 (±0,02)	-	-	1,54 (±0,02)	1,56 (±0,03)	1,58 (±0,03)	1,60 (±0,03)	1,62 (±0,03)	1,64 (±0,03)

Le taux de densification a pu être déterminé à partir de l'Équation III - 2 : Dans cette étude ρ_s est très proche du $\rho_{théo}$ déterminé pour la poudre (2,14 g.cm⁻³), cette valeur de ρ_s est considérée comme le $\rho_{théo}$ pour déterminer la densité relative, ce qui implique l'hypothèse de l'absence de porosité fermée. Il n'était pas possible de déterminer le $\rho_{théo}$, d'une céramique broyée, car la quantité de poudre n'était pas suffisante. Le Tableau III - 8 répertorie les valeurs de densité relative des échantillons.

Équation III - 2

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

Tableau III - 8 : Densités relatives déterminées à partir de l'Équation III - 2, à partir des masses volumiques obtenues par intrusion de mercure et par mesure géométrique.

Technique	Echantillon								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Densité relative Intrusion de Mercure	0,51	0,63	0,68	0,71	0,74	0,75 (±0,02)	0,71 (±0,01)	0,75	0,73
Densité relative Géométrique	0,53 (±0,01)	-	-	0,72 (±0,01)	0,72 (±0,01)	0,73 (±0,01)	0,74 (±0,01)	0,74 (±0,01)	0,74 (±0,01)

L'évolution de la densité relative déterminée par intrusion de mercure et mesure géométrique pour les différents échantillons en fonction du cycle thermique est représentée sur la Figure III - 7. Notons que les valeurs obtenues par les deux techniques sont très proches et ce quel que soit l'échantillon. Une augmentation des valeurs de densité est observée sur la rampe en température, de 51-53 % pour le cru jusqu'à 71-72 % à 280 °C et 72-74 % au début du palier à 300 °C. En revanche, la densification sur le palier en température n'évolue quasiment plus jusqu'à 5 h de palier, avec une densité maximale se situant entre 73-75 % atteinte après 10 min et 60 min de palier.

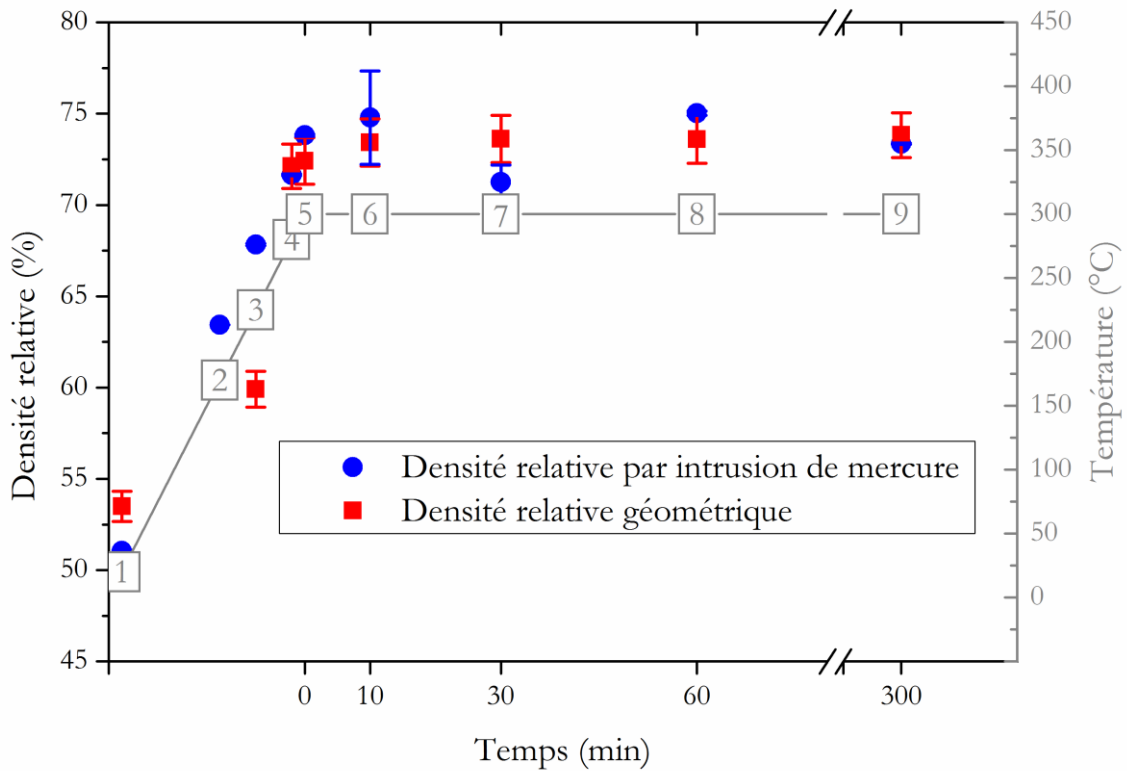


Figure III - 7 : Evolution de la densité relative en fonction du temps à partir du palier : évaluation par intrusion de mercure ● et par mesure géométrique ■ en fonction du cycle thermique (courbe grise).

3.3.1.4 Evolution de la distribution en taille de la porosité

L'évolution de la distribution en taille de la porosité a été obtenue à partir des caractérisations par intrusion de mercure et adsorption d'azote. Pour l'intrusion de mercure, la distribution en taille de la porosité est déterminée à partir de l'équation de Laplace-Washburn (Équation III - 3)¹⁶, pour des tailles de pores situés entre 367 μm et 8 nm de diamètre, la limite de pression est comprise entre 0.0034 MPa et 160 MPa.

Équation III - 3

$$r_p = - \frac{2 \times \gamma_{LV} \times \cos \theta}{P_L}$$

Avec, r_p le rayon des pores, γ_{LV} la tension superficielle du mercure dans le vide (0.485 N/m), θ l'angle de contact du mercure (généralement compris entre 130 et 140°) et P_L la pression appliquée.

Ensuite, par adsorption d'azote il est possible de déterminer la distribution en taille de la porosité à partir des méthodes Barret-Joyner-Halenda (BJH)¹⁷ et par DFT (density fonctionnal theory), la distribution est déterminée pour une taille de pores se situant entre 200 et 2 nm. Les deux techniques peuvent donc permettre de déterminer la taille de la porosité entre 367 μm et 2 nm.

3.3.1.4.1 Définition

Pour rappel, d'après IUPAC¹⁶ un vocabulaire spécifique est utilisé pour classifier la taille de la porosité. La macroporosité définit un diamètre de la porosité supérieure à 50 nm, la mésoporosité correspond à un diamètre compris entre 2 et 50 nm et la microporosité fait référence à un diamètre inférieur à 2 nm.

3.3.1.4.2 Résultats

Dans cette étude et compte tenu de l'appareil utilisé, l'intrusion de mercure permet de déterminer la distribution en taille de la porosité jusqu'à 8 nm. La Figure III - 8 montre l'évolution du volume de mercure introduit par gramme de matériau ainsi que la fraction volumique entre macroporosité et mésoporosité. Sur la montée en température, le volume de la porosité est majoritairement de la macroporosité, ensuite à partir de 280 °C, la mésoporosité devient majoritaire jusqu'à représenter 70 % de la porosité après 60 min de palier à 300 °C. Après 5 h de palier la distribution de la porosité est une répartition à 50 / 50 entre la macroporosité et la mésoporosité.

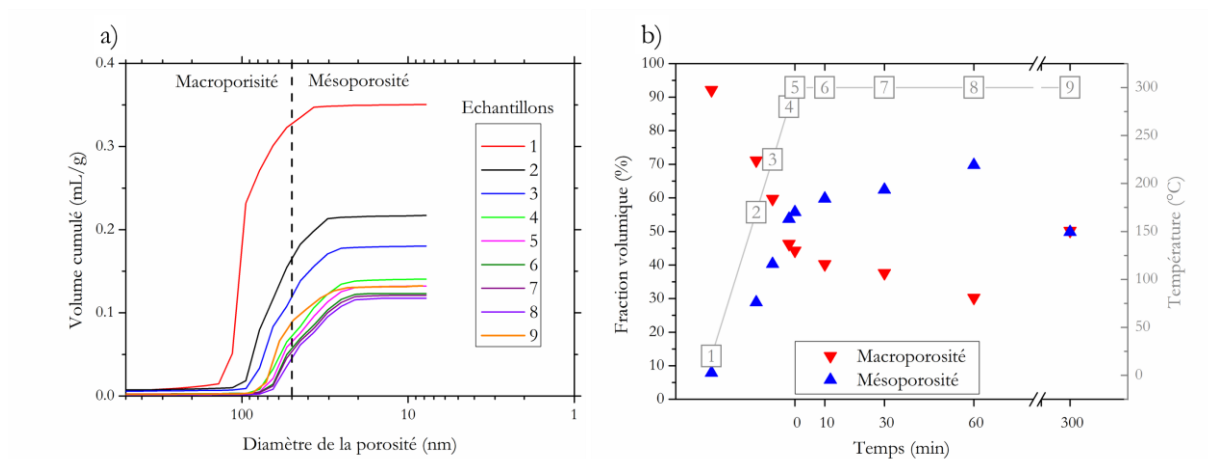


Figure III - 8 : a) Evolution du volume introduit dans la porosité du cru par intrusion de mercure, la limite entre macroporosité et mésoporosité à 50nm est délimitée par la ligne en pointillé. b) Evolution de la fraction volumique en macroporosité et mésoporosité en fonction du cycle thermique.

3.3.1.5 Evolution de la surface spécifique

La Figure III - 9 montre l'évolution de la surface spécifique de la poudre et des céramiques obtenues par des essais interrompus lors du cycle de pression et température. Les particules de silice utilisées dans cette étude ont une surface BET de $15,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ avec une surface de micropores de $5,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et une surface externe de $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, cette surface externe est en bon accord avec des particules sphériques de 280 nm de diamètre, elle est définie à partir de l'Équation III - 4.

Équation III - 4

$$d = \frac{6}{\rho_{\text{théo}} \times SE}$$

Avec d le diamètre des particules (m), ρ la masse volumique en $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et SE la surface externe en $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Une diminution de la surface spécifique est observée sur la rampe en température jusqu'à 300 °C, cette diminution est équivalente à 40 % de la surface spécifique de la poudre initiale. Sur le palier en température, et jusqu'à 5 h de palier à 300 °C, une diminution $1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, équivalente à 5 %, est mesurée. Cette diminution est peu significative et il n'est pas possible d'affirmer l'augmentation des contacts solide / solide entre les particules, qui aurait pu refléter le début du frittage^{18,19}.

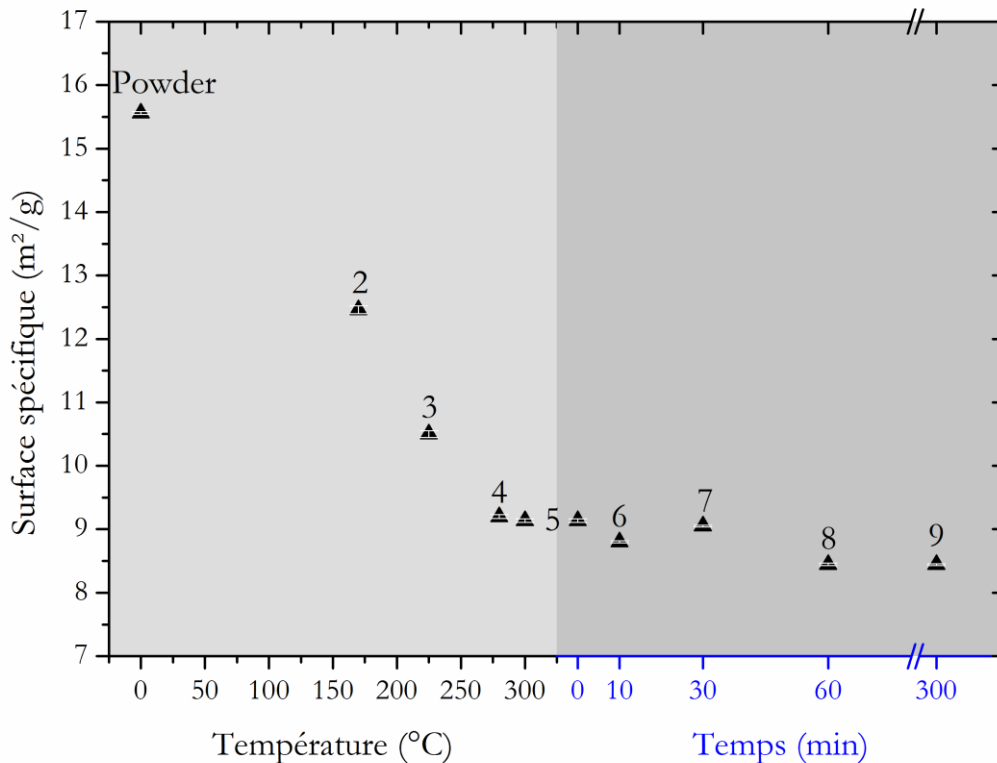


Figure III - 9 : Evolution de la surface spécifique en fonction de la température sur la rampe de chauffe et en fonction du temps de palier à 300 °C des céramiques élaborées sous 350 MPa et avec 10 %wt de H₂O.

3.3.1.6 Evolution de la microstructure

Des analyses microstructurales par MEB ont été effectuées sur des fractures des échantillons 5, 8 et 9 (Figure III - 10). Les images sur la Figure III - 10 révèlent une conservation de la forme sphérique des particules initiales ; ne sont observés ni modification de la morphologie ni grossissement des particules. Le grandissement de l'image ne permet pas d'observer la formation de cou de frittage entre les particules, toutefois des objets atypiques peuvent être observés à la surface des particules, parfois sous forme d'encoches ancrées dans la particule, indiquées par des flèches jaunes sur la Figure III - 10-a et la Figure III - 10 - b, ou par des excroissances au-dessus des particules, indiquées par des flèches vertes sur la Figure III - 10 - c et la Figure III - 10 - d. Ces objets atypiques pourraient correspondre à des morceaux de particules qui se sont décrochés lors de la fracture. L'arrachement d'un morceau de particule, pourrait former une

encoche et une excroissance à la surface de la particule qui était en contact. Il n'y a pas de marque prononcée de densification entre les particules dans ces conditions de frittage, de plus il n'y pas de formation de porosité fermée, ces observations sont tout à fait cohérentes avec une densité relative évaluée à 75 % pour les échantillons de 5 à 9.

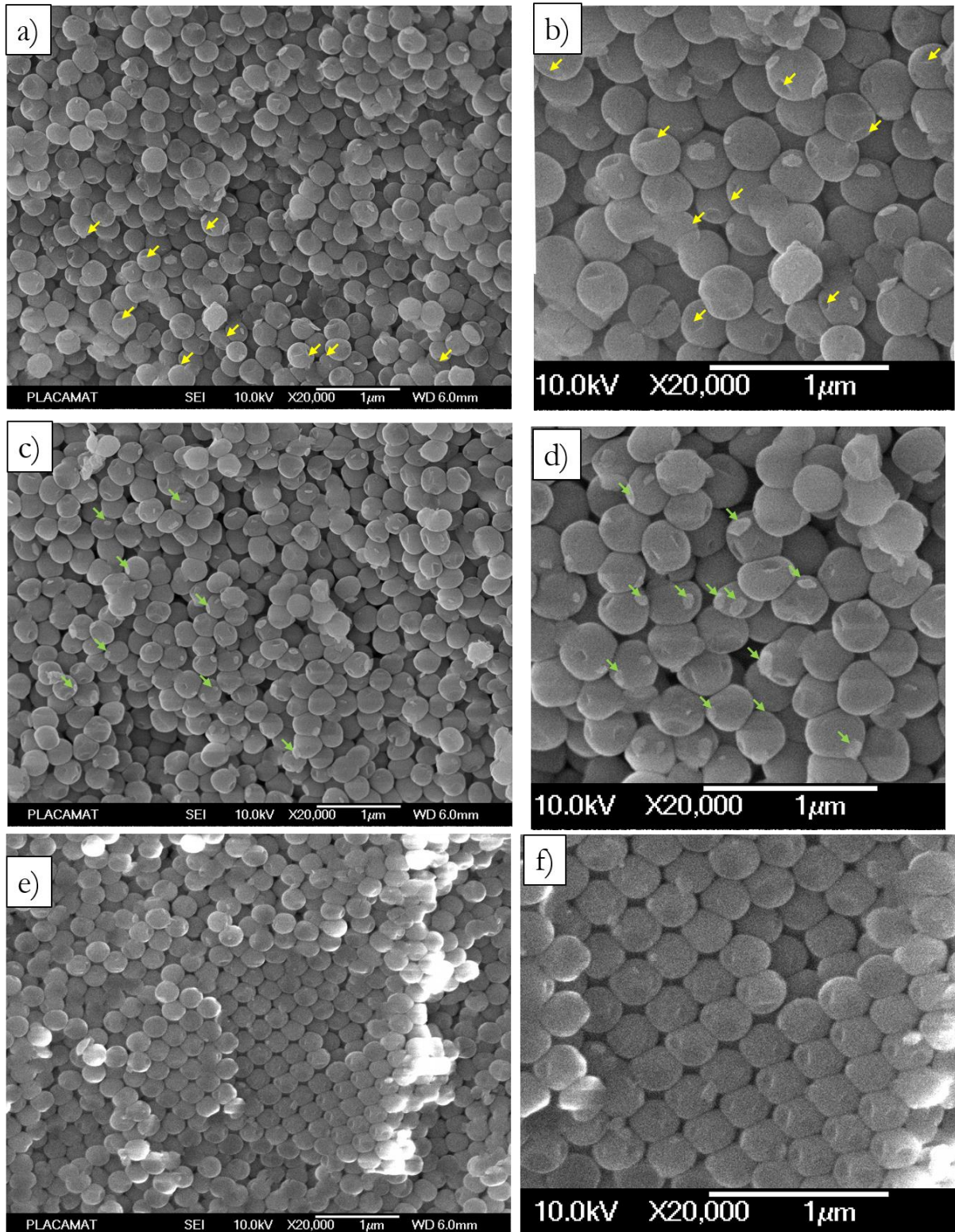


Figure III - 10 : Micrographies électroniques à balayage de fracture des céramiques préparées à 300°C sous 350MPa avec 10%wt en eau après 0min de palier en a) et b) un zoom, 60min de palier en c) et un zoom en d) et 5h de palier en e) et son zoom f).

3.3.2 Conclusion

L'utilisation d'une chaîne complète de caractérisations complémentaires sur plusieurs échantillons issus d'essais interrompus au cours du cycle du frittage a permis de confirmer que la densification n'évolue plus sur le palier en température à 300 °C. Cependant, si le volume poreux n'évolue plus, ces caractérisations fines ont permis de mettre en évidence une évolution de la distribution en taille de la porosité sur le palier, avec en particulier une diminution de la taille de la porosité vers une majorité de mésopores jusqu'à 60 min de palier. A partir de 5 h de palier à 300 °C, la fraction volumique est répartie à 50 / 50 entre macropores et mésopores. De plus, la diminution de la surface spécifique obtenue ne permet pas de confirmer l'initiation de la densification. L'analyse microstructurale par MEB complètent ces résultats en montrant que la densification reste à un stade peu avancé, même après 5 h de palier à 300 °C.

Cette étude très complète de l'évolution de la densification et de la taille de la porosité montre que dans les conditions de frittage étudiées, l'eau pure utilisée comme solvant permet seulement d'initier la densification et conduit sur le palier en température à une évolution non pas du volume poreux mais de la distribution en taille de la porosité. Le contrôle de la distribution en taille de la porosité sans densification pourrait être exploité et approfondi dans le cadre d'études spécifiques de céramiques poreuses, pour réaliser des céramiques avec une grande surface spécifique pouvant être utilisée en catalyse ou encore dans le stockage d'hydrogène²⁰.

3.4 Etude du frittage de la silice avec ajout de minéralisateur

L'étude du frittage de la silice avec l'eau comme solvant ne permet pas de faire évoluer la densification significativement. L'ajout d'un minéralisateur, ici NaOH, est donc nécessaire pour exalter les phénomènes de dissolution.

Dans cette partie, les deux procédés d'hydratation présentés partie 3.2.1 seront étudiés : 1) l'ajout de 7%wt de solvant (voir Chapitre 2) directement sur la poudre (protocole MB) puis l'ajout de cette poudre hydratée directement dans l'autoclave, sans préparation au préalable de cru. ; 2) l'ajout de solvant directement sur le cru (Tableau III - 2 protocole d'ajout sur le cru).

3.4.1 Ajout sur lit de poudre

3.4.1.1 Protocole

Une quantité de 7 %wt d'eau chargée à 0,2 et 2 M de NaOH a été ajoutée directement sur la poudre puis l'ensemble est MB pendant 5 min dans un mortier en agate et ajouté directement dans l'autoclave. Après un maintien de la pression à 350 MPa pendant 5 min, la température est augmentée jusqu'à 300 °C avec une rampe de 8 °C.min⁻¹ puis un palier de 60 min est réalisé, en maintenant la pression constante. La céramique obtenue est caractérisée par mesure géométrique, pycnométrie hélium, DRX et MEB. Lorsqu'un minéralisateur est ajouté, à forte concentration, la formation de quartz- α a déjà été observée dans le cas de la silice², ce qui justifie la réalisation d'une analyse DRX dans cette étude.

3.4.1.2 Résultat

3.4.1.2.1 Eau à 0,2 M de NaOH

La Figure III - 11 représente la microstructure d'une fracture de la céramique obtenue à partir de 7 %wt d'eau chargée à 0.2 M de NaOH. Des zones ordonnées et désordonnées sont observées sur la micrographie (Figure III - 11-a), les zones ordonnées semblent plus denses que les zones désordonnées et des microstructures différentes sont mises en évidence. La Figure III - 11 - b se concentre sur une zone ordonnée alors que la Figure III - 11 - c et la Figure III - 11 - d se concentrent sur une zone désordonnée. Un mode de fracture de type transgranulaire, est observé dans la zone ordonnée, ainsi qu'une perte de la forme sphérique des particules dont les contours deviennent parfois difficiles à discerner. Les images montrent la présence de cous entre les particules dans les zones les plus denses où de la porosité fermée apparaît, ce qui traduit un degré d'avancement du frittage plus élevé par rapport aux zones désordonnées où les fractures sont de type intergranulaires. Il est possible que certaines zones « organisées » de porosité plus fine soient davantage imprégnées de solvant. Ces zones plus denses et présentes dès l'étape initiale, retiendraient plus de solvant ce qui favoriserait la densification et la formation de cous.

La zone désordonnée est constituée de particules distinctes, la morphologie sphérique a été globalement conservée même si des particules déformées apparaissent. A noter également, le mode de fracture intergranulaire majoritaire et la présence de faciès de fracture plus atypique « en encoche ». Dans ce cas, une partie de la particule semble avoir été arrachée lors de la fracture, dans la zone de contact entre les particules. (Figure III - 11 - d).

La masse volumique théorique déterminée par pycnométrie est de $2,15 \text{ g.cm}^{-3}$ et de $1,66 \text{ g.cm}^{-3}$ par mesure géométrique. Le taux de densification déterminé à partir de l'Équation III - 2 est de 77 %.

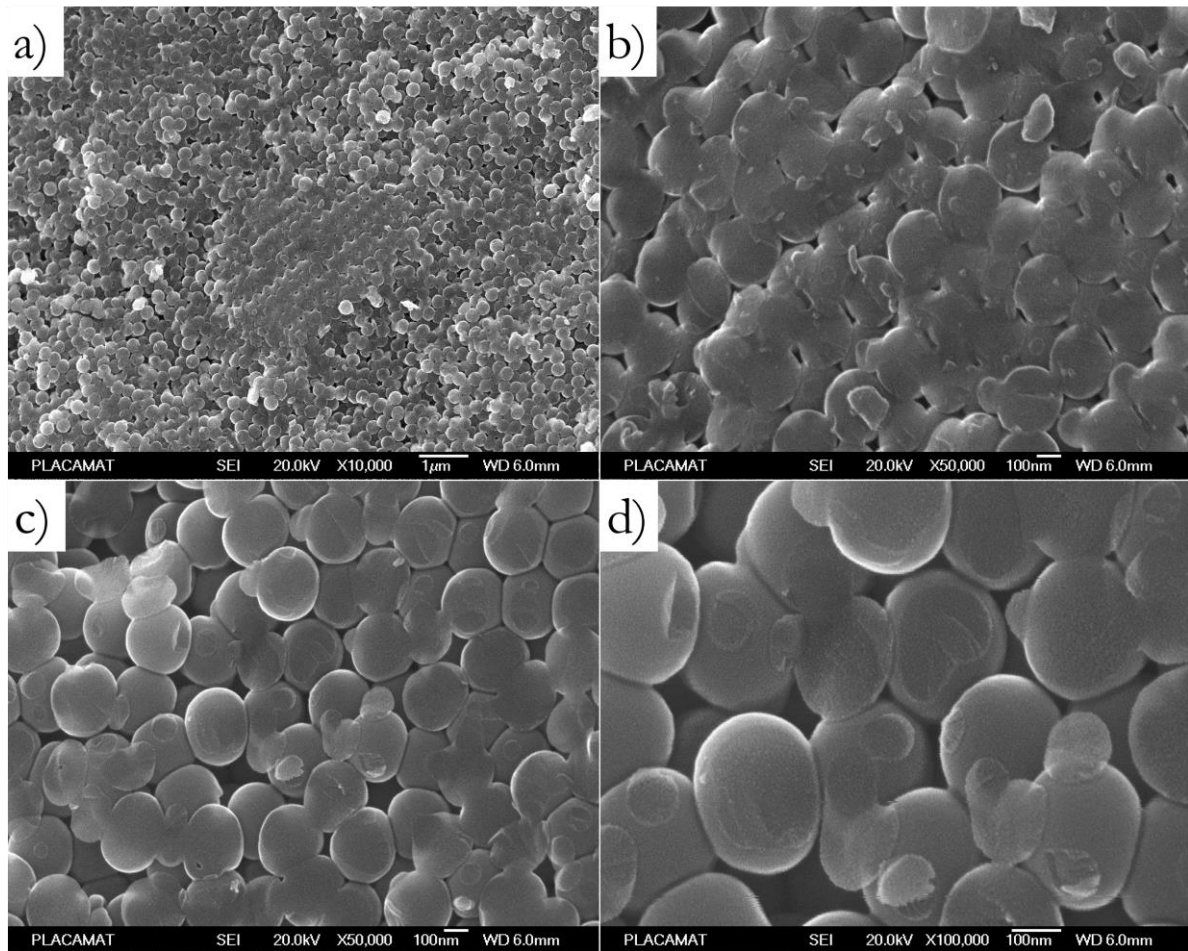


Figure III - 11 : Micrographies de la céramique frittée à 300 °C sous 350 MPa pendant 60 min de palier avec 7%wt d'eau enrichie à 0.2 M de NaOH à plusieurs grossissements a) 10 \times , b) 50 \times zone ordonnée, c) 50 \times zone désordonnée et d) 100 \times zone désordonnée.

3.4.1.2.2 Eau à 2 M de NaOH

Malgré une concentration plus forte en NaOH le diffractogramme présenté Figure III - 12 montre qu'il n'y pas de formation de quartz- α pendant le cycle de frittage de la silice, ce qui corrobore avec la masse volumique de 2,14 g.cm⁻³ déterminée par pycnométrie hélium. Ensuite, le taux de densification déterminé par pycnométrie hélium ($\rho_{théo} = 2,14$ g.cm⁻³) et mesure géométrique ($\rho_{app} = 1,63$ g.cm⁻³) à partir de l'Équation III - 2, est de 76 %.

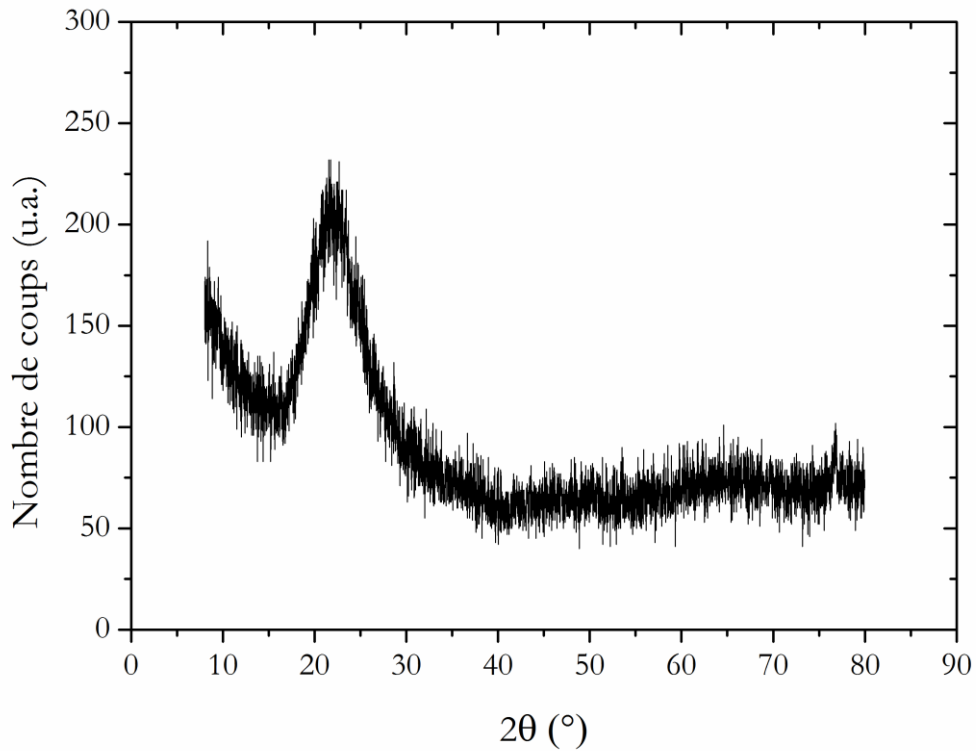


Figure III - 12 : Diffractogramme de l'échantillon fritté 300 °C-350 MPa pendant 60 min avec 7 %wt d'eau à 2 M de NaOH.

La Figure III - 13 représente plusieurs micrographies à différents grossissements d'une fracture de la céramique. La micrographie avec le grossissement le plus faible (Figure III - 13-a) permet de distinguer, des zones très organisées et d'autres désordonnées. Dans les deux types de zones, une perte de la forme sphérique des particules est associée à une disparition des particules individuelles au profit d'un assemblage plus cohésif. L'augmentation du grossissement de l'image permet de mieux visualiser le mode de fracture, la présence de fractures intergranulaire et transgranulaire apparaissent.

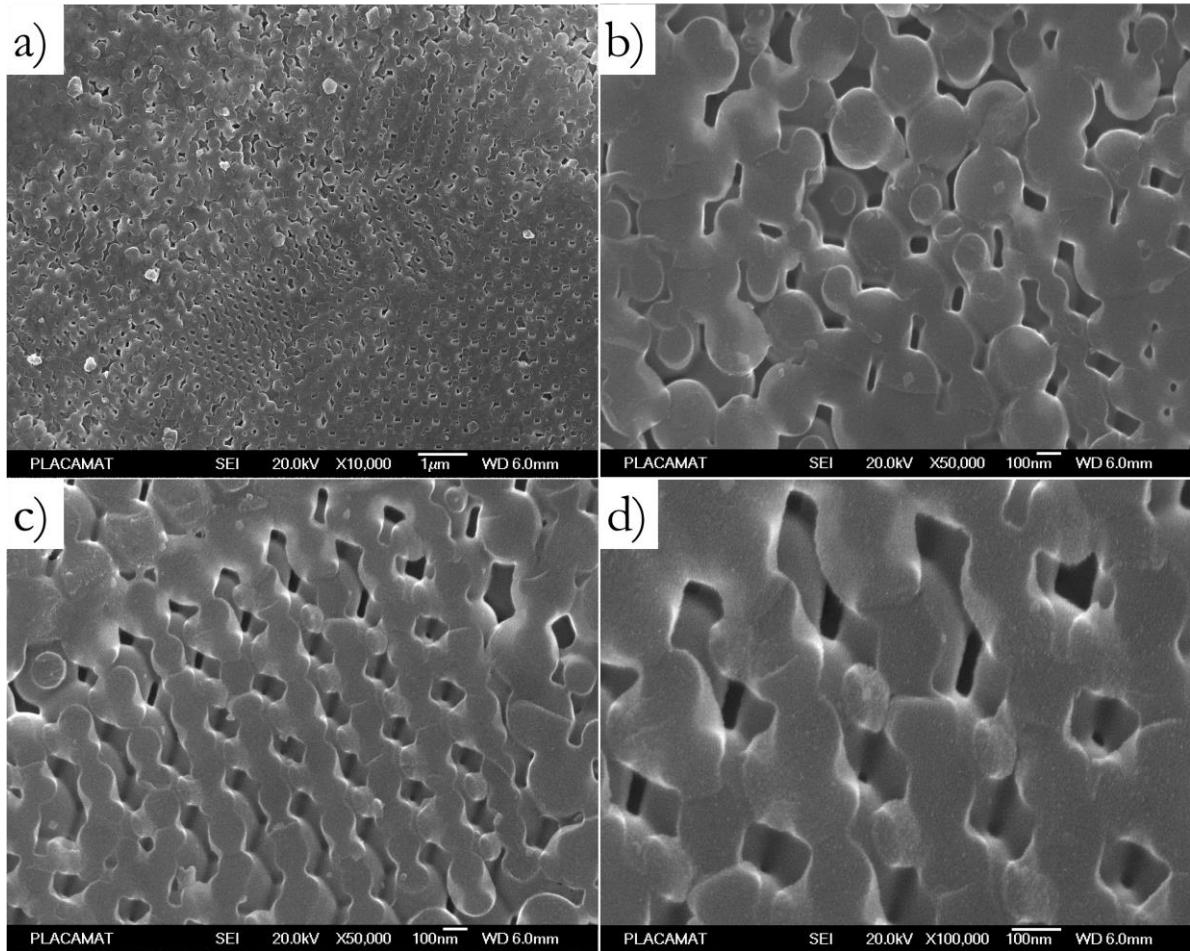


Figure III - 13 : Micrographies de la céramique frittée à 300 °C sous 350 MPa pendant 60 min de palier avec 7%wt d'eau enrichie à 2 M de NaOH à plusieurs grossissements a) 10 \times , b) 50 \times , c) 50 \times et d) 100 \times .

3.4.2 Ajout sur cru

3.4.2.1 Protocole

Dans cette partie l'hydratation du cru est réalisée par ajout du solvant directement sur le cru sec, préparé par PU + CIP (partie 3.2.1.1, p 93). Le même cycle de frittage est réalisé à 300 °C – 350 MPa – 60 min de palier et 20 %wt en eau chargée à 2 M en NaOH. La céramique obtenue est caractérisée par DRX et MEB.

3.4.2.2 Résultats

A la sortie de l'autoclave, la céramique a un aspect spécifique avec deux structures différentes. La surface a un aspect translucide, alors que la céramique à cœur est blanche comme la poudre initiale. La céramique est fracturée dès la sortie, les morceaux de structures différentes ont été caractérisés par DRX. Le diffractogramme sur la Figure III - 14 révèlent plusieurs phases, une phase cristallisée identifiée comme du quartz- α , à la surface et une phase amorphe, à cœur.

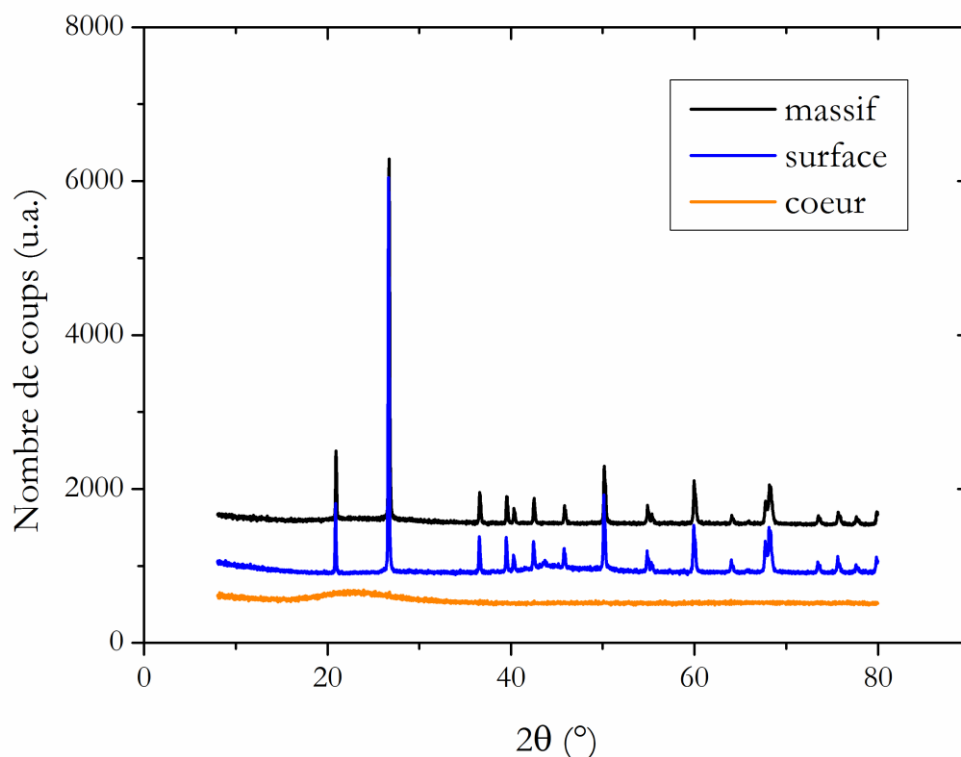


Figure III - 14 : Diffractogrammes des rayons X de la céramique réalisée à 300 °C – 350 MPa – palier de 60 min et ajout de 20 %wt d'eau enrichie en NaOH (2 M) à différentes positions de la céramique, le massif (noir) la surface (bleu) et le cœur (orange).

L'analyse microstructurale par MEB, Figure III - 15-a permet d'avoir une vision des caractéristiques macroscopiques entre la surface et le cœur de la céramique. A la surface la microstructure est caractéristique du quartz- α et au cœur de la silice. De plus, la forme de la zone 1 sur la Figure III - 15-a rappelle la forme de la goutte observée sur la Figure III - 3-b du solvant ajouté sur le cru sec. Les trois zones sont indiquées par les points 1 à 3 (1 : surface, 2 : frontière et 3 : cœur) (Figure III - 15-a). La microstructure de la partie à cœur (Figure III - 15-d) est très similaire à celle observée Figure III - 13-a, alors que la microstructure de la phase quartz- α (Figure III - 15-a) est constituée de grains d'une taille micrométrique. De plus, l'apparition d'aiguilles est observable à la frontière entre ces deux zones (Figure III - 15-c).

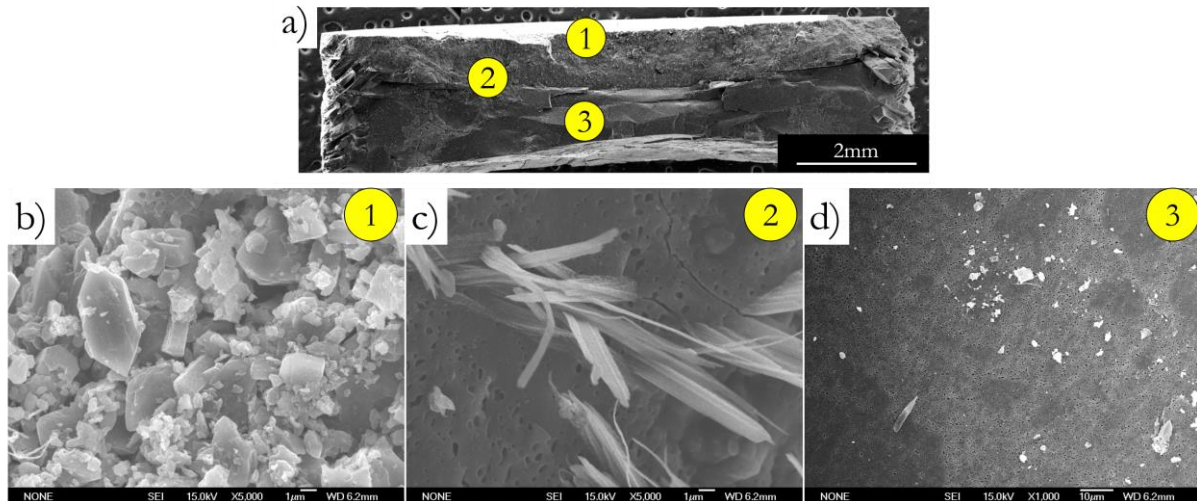
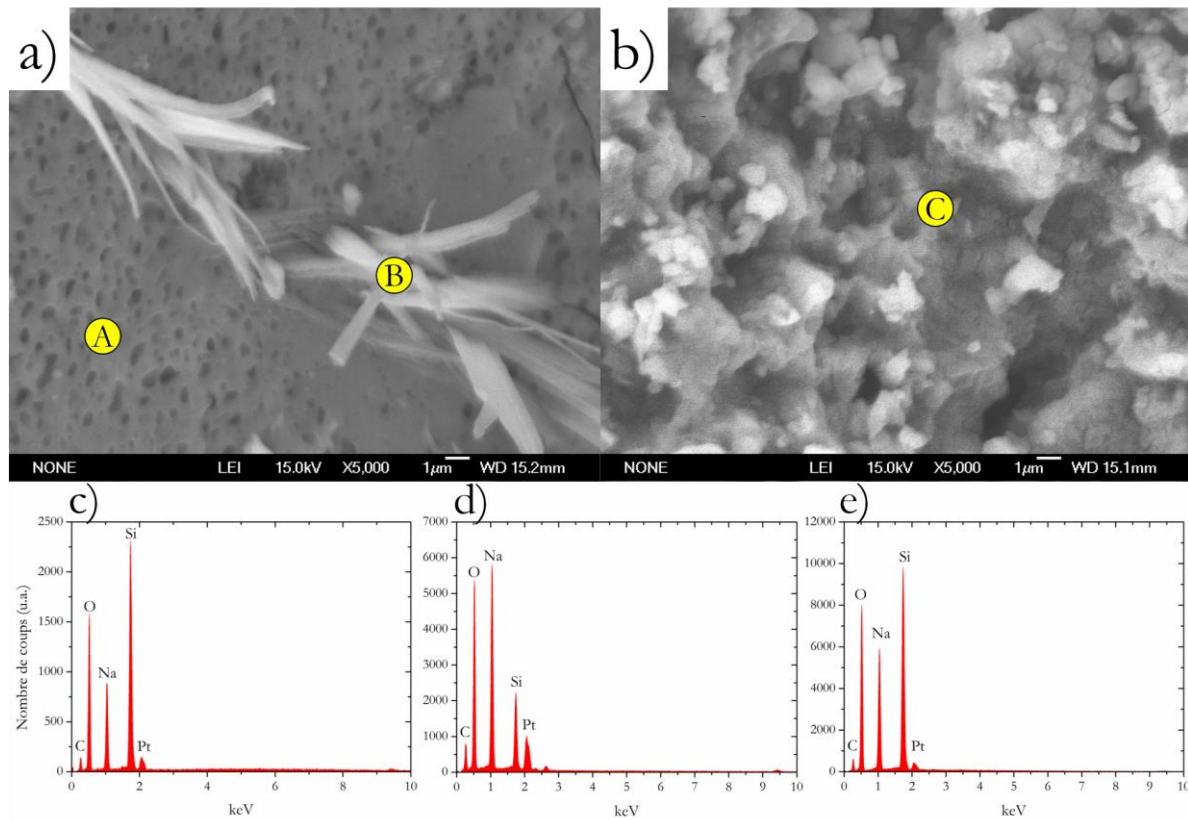


Figure III - 15 : Vue d'ensemble de la céramique après frittage de la surface de la céramique jusqu'à son cœur. Le point 1 représente la surface, le point 2 la frontière surface / cœur et 3 le cœur. Micrographie de b) la surface, c) la frontière et d) le cœur.

Des pointés EDS ont été effectués sur les trois zones caractéristiques des céramiques, la matrice de silice, les aiguilles et le quartz- α . Les Figure III - 16 – a et b montrent les micrographies des zones analysées par EDS, le point A correspond à de la silice, le point B aux aiguilles et le C au quartz- α . Les pointés EDS permettent de réaliser une analyse chimique d'un volume de $1 \mu\text{m}^3$, les spectres EDS obtenus révèlent les éléments présents dans cette zone et sont représentés Figure III - 16 c, d et e. Les éléments majoritairement présents sont le silicium, l'oxygène et le sodium avec la présence de platine qui est utilisé pour la métallisation.

Les analyses des pourcentages atomiques de ces pointés EDS révèlent qu'il existe bien un rapport d'un silicium pour deux oxygènes dans la phase de silice et de quartz- α . Ce rapport change dans les aiguilles, avec un atome de silicium pour six d'oxygènes. Ce changement de rapport entre l'oxygène et le silicium est corrélé avec l'évolution de la présence en sodium, en effet ce rapport est similaire dans la phase amorphe et cristalline, alors qu'elle augmente dans les aiguilles devenant majoritaire par rapport au silicium.

Ces pointés EDS ne sont pas quantitatifs, de plus le nombre de coups mesurés est plus important pour les pointés B et C par rapport au pointé A, alors que le temps d'analyse est le même. Ceci peut être causé par une influence de la topographie de la surface sondée, qui se révèle très différente entre les trois pointés.



%atomique	Pointé A	Pointé B	Pointé C
O (%at)	52,5	48,6	53,9
Na (%at)	11,4	27,5	12,4
Si (%at)	23,3	8,0	24,3
C + Pt	12,8	16,0	9,4

Figure III - 16 : Micrographies de la céramique après frittage de la silice à 300 °C, 350 MPa, 60 min de palier avec 20 %wt de solvant chargée à 2 M de NaOH, a) matrice de silice (pointé A) avec des aiguilles (pointé B) et b) quartz- α (pointé C). Spectre c) de la matrice amorphe, d) des aiguilles et e) du quartz- α . Tableau répertoriant les pourcentages atomiques en oxygène, sodium et silicium des pointés 1 à 3 ainsi que la présence de carbone et platine.

3.4.2.3 Conclusion

Dans cette partie l'ajout de minéralisateur a permis d'exalter le phénomène de dissolution, néanmoins la densification n'est toujours pas amorcée, la densité relative étant évaluée à 76 %. Contrairement aux études antérieures, réalisées sur des particules plus petites (50 nm)¹, l'ajout de 0,2 M de NaOH ne permet pas d'atteindre un taux de densification supérieur à 80 %. Ensuite, l'ajout de 2 M de NaOH n'induit pas de cristallisation (Figure III - 12), lorsque le solvant est réparti de façon homogène dans le cru. L'ajout du solvant directement dans le cru sec entraîne une inhomogénéité dans le frittage. En effet, il a été démontré que la phase à cœur reste amorphe et celle à la surface cristallise en quartz- α . Ensuite, la forme de la zone 1 sur la Figure III - 15 – a est très similaire à celle de la diffusion de l'eau, observée par microtomographie X sur le cru 2 (Figure III - 2 – c). De plus, l'apparition d'aiguilles corrobore aux observations faites au cours des travaux de thèse de Arnaud Ndayishimiye¹ et des travaux des équipes de Yanagisawa *et al.* qui avaient

identifié ces aiguilles comme du trisilicate de disodium ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$)²¹. Néanmoins les pourcentages atomiques déterminés par EDS (Figure III - 16) ne correspondent pas à ce composé. De plus, la présence de ces phases reste en proportion très limitée puisqu'elles ne sont pas identifiées par DRX (< 5wt %).

3.5 Discussion

Cette première étude par microtomographie X a permis de montrer l'influence de la méthode de compaction et du protocole d'hydratation sur la répartition du solvant dans le cru. Tout d'abord l'hydratation avant le MB permet d'avoir une répartition homogène du solvant dans le cru mais, comme il a été démontré dans le chapitre précédent, la quantité de solvant présent après cette étape n'est pas contrôlée. La présence de fissures dans le cru induit une répartition inhomogène du solvant, une application de la pression isotrope permet de d'éliminer ces barrières capillaires. L'hydratation du cru implique un contrôle de la microstructure pour obtenir une répartition homogène du solvant à l'état initial.

L'utilisation de la microtomographie X est une première dans le domaine spécifique du frittage basse température, mais cette technique est répandue dans d'autres domaines comme l'infiltration de composites à matrice céramique²² ou encore le suivi du frittage²³ et lors de la compaction des poudres²⁴ *in situ*. Néanmoins, la microtomographie X a quelques limites, comme la taille de l'objet, qui a une influence sur la résolution de l'acquisition, en effet plus l'objet est volumineux plus la taille du voxel sera grande, ce qui va diminuer la résolution. Ensuite, les propriétés intrinsèques du matériau analysé, vont aussi avoir une influence sur la mesure, plus son numéro atomique et sa masse volumique seront élevés plus il faudra travailler à haute énergie. Il est possible qu'un échantillon trop volumineux d'un matériau avec un numéro atomique élevé et une masse volumique importante soit complètement opaque aux rayons X. Il est important de prendre en considération ces limites lorsqu'une étude par microtomographie va être réalisée, savoir ce qui est accessible par rapport à ce qui est souhaité. Dans cette étude, la silice utilisée est un matériau relativement propice à ces mesures par microtomographie X, qui ont pu être réalisées dans des conditions permettant d'avoir un voxel d'un volume de $1 \mu\text{m}^3$, ce qui était suffisant pour caractériser la distribution du solvant dans les crus de particules de 300 nm de diamètre.

Ensuite, une chaîne de caractérisation de la porosité des céramiques a permis de suivre l'évolution de la densification. Dans cette étude le protocole d'hydratation a été réalisé par ajout de l'eau sur la poudre avant broyage, ce qui a permis d'avoir une répartition du solvant optimale bien que sa quantité ne soit pas contrôlée, elle est considérée dans la gamme de 7 à 10 %wt, ce qui représente respectivement 35 et 50 μL .

Lors de l'étude du frittage, après 5 h de palier à 300 °C une augmentation de la taille moyenne de la porosité est identifiée sans évolution du taux de densification. Cette augmentation de la taille de la porosité à taux de densification constant peut être induit par un réarrangement des particules. En effet des mécanismes de glissements entre les particules peuvent encore avoir lieu lors de la dissolution des particules²⁵. Or dans cette configuration, avec un couple poudre / solvant non optimisé, la dissolution peut être très lente et se manifester pour des temps très longs de frittage. Dans ce système compact, les interstices peuvent être de

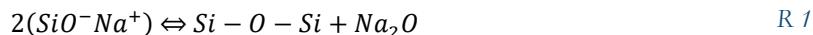
type octaédrique et tétraédrique. Dans le cas de particules de 300 nm de diamètre alors le diamètre de ces interstices est respectivement de 124 et 67 nm, cette hypothèse est appuyée par la présence d'une zone organisée après 5 h de palier. Lors des temps longs de palier la formation de ces structures est favorisée par la présence d'eau, qui peut faciliter le glissement entre les particules et entraîne la formation de ces sites interstitiels par un mécanisme de réarrangement induit par la dissolution. La redistribution de la porosité entraîne une ouverture des mésoporosités.

Néanmoins, l'utilisation d'eau pure comme solvant ne permet pas à la densification de se poursuivre, en effet l'étape de dissolution doit être plus rapide, c'est pourquoi un minéralisateur a été ajouté. Dans cette étude, l'ajout de 7 %wt d'eau à 0,2 M de NaOH permet d'initier la dissolution, mais il est nécessaire d'ajouter 7 %wt d'eau à 2 M de NaOH pour en augmenter la cinétique. Toutefois le taux de densification reste faible. Les résultats obtenus dans la thèse de Arnaud Ndayishimiye, ont montré que l'ajout de 20 %wt d'eau chargée à 0.2 M de NaOH permettait d'obtenir un taux de densification de 86 % pour une céramique de silice avec des particules de 50 nm, alors qu'à 2 M en NaOH, la céramique est cristallisée à 100 % en quartz- α^2 . Néanmoins, dans cette étude, l'hydratation est réalisée avant la préparation du cru, il est alors envisageable qu'il y ait une désorption de l'eau pendant le temps de préparation du cru (PU + CIP) ainsi la concentration en minéralisateur au début du frittage peut être supérieure à 0,2 et 2 M. Si ce phénomène de désorption du solvant peut expliquer la différence de comportement au frittage, il faut également considérer la différence de taille des particules, les particules de 300 nm étant significativement moins réactives que les particules de 50 nm.

L'ajout d'eau chargée à 2 M de NaOH directement sur le cru conduit à une céramique avec une distribution hétérogène de sa microstructure. Cette hétérogénéité peut être causée par une augmentation de la viscosité du solvant. En effet, l'ajout de NaOH dans l'eau fait augmenter sa viscosité⁴. Mais elle peut aussi résulter de la présence d'un gradient de concentration en minéralisateur au sein du cru, comme il a pu être observé avec l'agent de contraste utilisé en microtomographie X. Ensuite, dans le cas de la silice les silanols peuvent former, en présence de NaOH, des SiO^-Na^+ . Cette théorie est avancée par une simulation à l'échelle moléculaire des interactions entre NaOH et la silice²⁶. Ceci impliquerait un gradient de concentration en NaOH entre la surface et le cœur. Comme le montre la Figure III - 17, avec l'évolution de la concentration en Na^+ dans de la silice, où pour l'ajout de 1 M de NaOH en surface la concentration atteint 2,5 M et à cœur de 0,7 M.

Les analyses EDS des aiguilles ont montrés que leur composition atomique ne correspond pas à celle du trisilicate de disodium, comme il a pu être identifié dans la littérature, ni à du silicate du sodium. Toutefois, ces évolutions en termes de pourcentage atomique entre l'oxygène, le sodium et le silicium peuvent être

causée par la présence d'une troisième phase en plus d'un des silicates et de la silice. Ce composé peut être de l'oxyde de sodium (Na_2O), dont la formation pourrait avoir lieu selon :



Toutefois la structure cristalline en forme d'aiguille n'a pas été retrouvée dans la littérature.

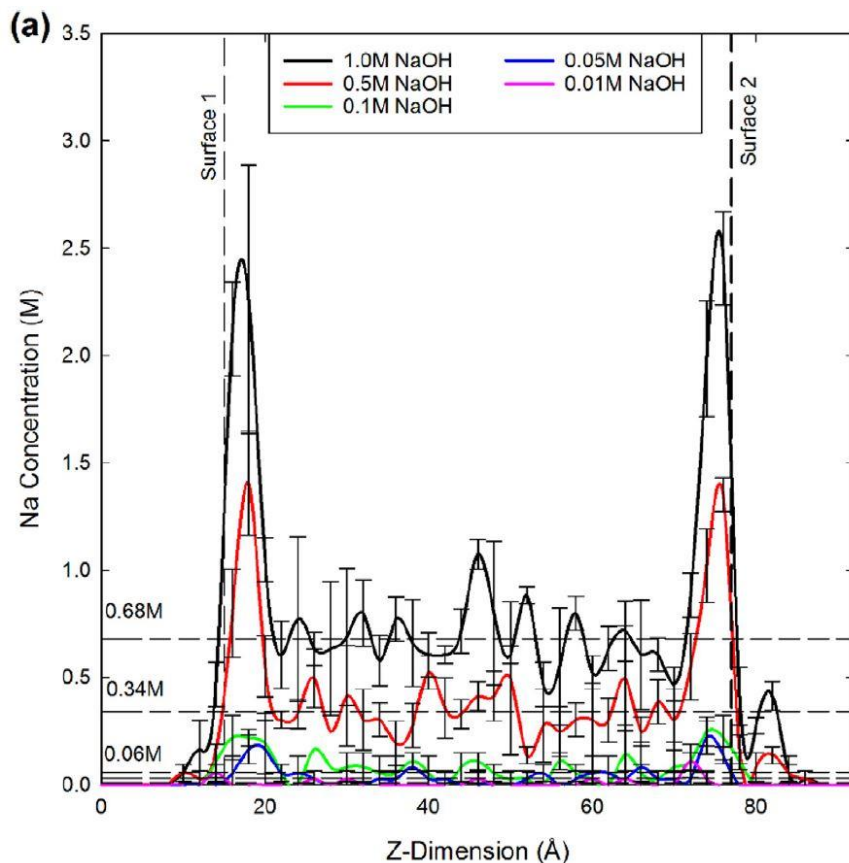


Figure III - 17 : Evolution de la concentration en Na^+ en fonction de sa distance avec la surface d'imbibition de la silice²⁶.

3.6 Conclusion

La répartition du solvant et le contrôle de la quantité initiale de solvant avant le frittage hydrothermal sont deux paramètres déterminants du protocole de pré-frittage. Il a été démontré que la préparation du cru et en particulier l'étape d'hydratation avaient une influence sur la répartition du solvant. Lorsque l'étape d'hydratation intervient avant la préparation du cru, alors la répartition est parfaitement homogène. En revanche, lorsque l'ajout de solvant intervient après la préparation du cru, la répartition du solvant au sein du cru n'est pas homogène. Dans le cas où une répartition relativement homogène est souhaitée avec une quantité de solvant supérieure à la valeur seuil, alors l'utilisation de l'ajout du solvant sur cru sec et préparé par CIP sera privilégiée. Lorsque la quantité de solvant ajoutée est égale ou proche de la valeur seuil, l'hydratation avant la préparation du cru sera privilégiée pour obtenir une répartition optimale du solvant. Les analyses par microtomographie X ont permis d'observer ces phénomènes qui n'avaient jamais été rapportés dans une étude de frittage basse température assisté par solvant.

L'utilisation d'une chaîne complète de caractérisation a été associée à une stratégie d'essais interrompus afin d'évaluer l'évolution de la microstructure au cours du frittage hydrothermal de la silice pendant la rampe de chauffage et sur le palier en température à 300 °C, avec une pression constante de 350 MPa. Dans un premier temps, la cohérence des mesures de masses volumiques déterminées géométriquement et par intrusion de mercure devait être vérifiée. Ensuite il a été montré que :

- Lors de la montée en température, le volume poreux diminue, la taille des pores diminue fortement (contribution croissante des mésopores)
- Sur le palier en température, le volume poreux n'évolue plus alors que la distribution en taille des pores évolue : la distribution devient bimodale et le volume macroporeux diminue au profit du volume mésoporeux.

Ainsi au cours du frittage, le système évolue d'un état initial principalement macroporeux (90 % de macropores) vers un état majoritairement mésoporeux (70 % de mésoporosités), au début du palier, pour finalement obtenir une distribution du volume poreux égale entre macropore et mésopore. Une partie de cette évolution se fait à volume poreux constant ce qui correspond à une redistribution en taille de la porosité sur le palier en température qui peut être reliée à un réarrangement des particules.

Cependant, cette étude a montré que dans les conditions de frittage ici mises en place, l'ajout d'eau comme solvant ne permettait pas la densification de la silice. C'est la raison pour laquelle l'ajout d'un minéralisateur est nécessaire.

L'ajout de minéralisateur permet d'exalter les phénomènes de dissolution et donc les phénomènes de dissolution / précipitation. Lorsque le solvant est ajouté sur la poudre avant la préparation du cru, la densification n'est pas optimale alors que l'eau a été chargée jusqu'à 2 M de NaOH sans formation de quartz- α . Ensuite, lorsque la même concentration et la même quantité de solvant est ajoutée directement sur le cru, alors il y a précipitation de quartz- α en surface mais le cœur de la céramique reste amorphe. Cette hétérogénéité peut être causée par les interactions entre la silice et le solvant lors de son imbibition. Les aiguilles sont significatives de la formation d'un nouveau composé qui n'a pas encore pu être identifié.

Dans le cas de particules de silice de 300nm de diamètre, il semblerait qu'il soit nécessaire de travailler avec une concentration plus importante de NaOH afin d'optimiser la densification.

Références

- (1) Ndayishimiye, A. Sur Un Nouveau Procédé de Frittage de Céramiques à Basse Température : Le Frittage Hydrothermal. Développement et Approche Mécanistique, 2017.
- (2) Ndayishimiye, A.; Largeteau, A.; Prakasam, M.; Pechev, S.; Dourges, M.-A.; Goglio, G. Low Temperature Hydrothermal Sintering Process for the Quasi-Complete Densification of Nanometric α -Quartz. *Scr. Mater.* **2018**, *145*, 118–121. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.10.023>.
- (3) Goglio, G.; Ndayishimiye, A.; Largeteau, A.; Elissalde, C. View Point on Hydrothermal Sintering: Main Features, Today's Recent Advances and Tomorrow's Promises. *Scr. Mater.* **2019**, *158*, 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.038>.
- (4) Sipos, P. M.; Hefter, G.; May, P. M. Viscosities and Densities of Highly Concentrated Aqueous MOH Solutions ($M^+ = Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, (CH_3)_4N^+$) at 25.0 °C. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45* (4), 613–617. <https://doi.org/10.1021/je000019h>.
- (5) Li, W.; Fan, J.; Li, S.; Tian, Z.; Zheng, Z.; Ai, D.; Song, H.; Yang, J. Calibrating 3D Scanner in the Coordinate System of Optical Tracker for Image-To-Patient Registration. *Front. Neurobotics* **2021**, *15*, 636772. <https://doi.org/10.3389/fnbot.2021.636772>.
- (6) Thiery, C. Tomographie à rayons X. **2013**, 35.
- (7) Hauss, G. Microtomographie X de matériaux à comportement pseudo-fragile: Identification du réseau de fissures. **2012**, No. 2012BOR14654, 123.
- (8) Jones, G.; Dole, M. The Viscosity of Aqueous Solutions of Strong Electrolytes with Special Reference to Barium Chloride. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51* (10), 2950–2964. <https://doi.org/10.1021/ja01385a012>.
- (9) Iler, R. K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Nachdr.; Wiley: New York, NY, 2004.
- (10) Zauer, M.; Pfriem, A.; Wagenführ, A. Toward Improved Understanding of the Cell-Wall Density and Porosity of Wood Determined by Gas Pycnometry. *Wood Sci. Technol.* **2013**, *47* (6), 1197–1211. <https://doi.org/10.1007/s00226-013-0568-1>.
- (11) Sweatman, M. B.; Quirke, N. Characterization of Porous Materials by Gas Adsorption: Comparison of Nitrogen at 77 K and Carbon Dioxide at 298 K for Activated Carbon. *Langmuir* **2001**, *17* (16), 5011–5020. <https://doi.org/10.1021/la010308j>.
- (12) Sing, K. The Use of Nitrogen Adsorption for the Characterisation of Porous Materials. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *187–188*, 3–9. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00612-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00612-4).
- (13) Weinberger, C.; Vetter, S.; Tiemann, M.; Wagner, T. Assessment of the Density of (Meso)Porous Materials from Standard Volumetric Physisorption Data. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *223*, 53–57. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.10.027>.
- (14) Plötze, M.; Niemz, P. Porosity and Pore Size Distribution of Different Wood Types as Determined by Mercury Intrusion Porosimetry. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2011**, *69* (4), 649–657. <https://doi.org/10.1007/s00107-010-0504-0>.
- (15) Abell, A. B.; Willis, K. L.; Lange, D. A. Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of Cement-Based Materials. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *211* (1), 39–44. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5986>.
- (16) Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. H.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. Recommendations for the Characterization of Porous Solids, 2012. <https://doi.org/10.1515/iupac.66.0925>.
- (17) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (1), 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- (18) Bang, S. H.; Herisson De Beauvoir, T.; Randall, C. A. Densification of Thermodynamically Unstable Tin Monoxide Using Cold Sintering Process. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2019**, *39* (4), 1230–1236. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.026>.
- (19) German, R. M. Sintering Trajectories: Description on How Density, Surface Area, and Grain Size Change. *JOM* **2016**, *68* (3), 878–884. <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1795-8>.

- (20) Wu, Z.; Zhao, D. Ordered Mesoporous Materials as Adsorbents. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (12), 3332. <https://doi.org/10.1039/c0cc04909c>.
- (21) Yanagisawa, K.; Nishioka, M.; Ioku, K.; Yamasaki, N. Densification of Silica Gels by Hydrothermal Hot-Pressing. *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, 12 (14), 1073–1075. <https://doi.org/10.1007/BF00420525>.
- (22) Carpentier, H.; Caty, O.; Le Petitcorps, Y.; Maire, E.; Marchais, A.; Eberling-Fux, N.; Couégnat, G. In Situ Observation of the Capillary Infiltration of Molten Silicon in a SiC/SiC Composite by X-Ray Radiography. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2022**, 42 (5), 1947–1954. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.041>.
- (23) Bernard, D.; Gendron, D.; Heintz, J.-M.; Bordère, S.; Etourneau, J. First Direct 3D Visualisation of Microstructural Evolutions during Sintering through X-Ray Computed Microtomography. *Acta Mater.* **2005**, 53 (1), 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.09.027>.
- (24) Cottrino, S.; Jorand, Y.; Maire, E.; Adrien, J. Characterization by X-Ray Tomography of Granulated Alumina Powder during in Situ Die Compaction. *Mater. Charact.* **2013**, 81, 111–123. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.04.004>.
- (25) Guo, J.; Guo, H.; Baker, A. L.; Lanagan, M. T.; Kupp, E. R.; Messing, G. L.; Randall, C. A. Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55 (38), 11457–11461. <https://doi.org/10.1002/anie.201605443>.
- (26) Rimsza, J. M.; Jones, R. E.; Criscenti, L. J. Interaction of NaOH Solutions with Silica Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, 516, 128–137. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.049>.

Annexe

Mesures géométriques pour l'évaluation de la densité

Les mesures géométriques des céramiques sont effectuées avec un pied à coulisse électronique d'une précision à 0.01mm. Jusqu'à 5 mesures du diamètre et de l'épaisseur sont réalisées sur les pastilles ayant une géométrie définie, tel que le cylindre.

Pycnométrie hélium

Les mesures de la masse volumique ont été effectuées à l'ISM avec un pycnomètre AccuPyc II 1340 de Micromeritics. La pycnométrie hélium utilise le déplacement de gaz pour calculer le volume d'un échantillon. L'hélium pénètre dans toute la porosité accessible, c'est-à-dire la porosité en contact avec l'air ambiant, la porosité ouverte. Le dispositif est composé de deux enceintes de mesures. Une première enceinte à volume connu, où l'échantillon pesé juste avant, est inséré. Du gaz va être introduit jusqu'à l'équilibre. Le volume total de l'enceinte est alors occupé par le gaz et le solide. Ensuite le gaz est détendu dans une autre enceinte afin d'en mesurer le volume. Ainsi, le volume du solide est déduit par la soustraction du volume du gaz au volume de l'enceinte. Les valeurs obtenues par pycnométrie hélium seront utilisées comme masse volumique du squelette, c'est-à-dire le volume de la matière et des pores fermés, pour le calcul de la densité relative.

Adsorption d'azote

Les analyses d'adsorption d'Azote ont été effectuées avec l'appareil 2Flex – Micromeritics à l'ISM dans le laboratoire C2M par Marie-Anne Dourges.

Pour analyser les échantillons par Adsorption d'Azote il est nécessaire de les casser pour qu'ils puissent rentrer dans la cellule de mesure. Afin d'obtenir des résultats significatifs, une masse suffisante doit être introduite dans la cellule, car plus il y a de matière plus il y a de surface et plus la mesure d'adsorption d'Azote sera précise. Les expériences ont été systématiquement doublées, seuls 2 échantillons (6 et 7) n'ont pas été doublés. Il est nécessaire d'avoir au moins 10m² de surface spécifique dans la cellule pour que la mesure soit optimale et la limite de détection de cette technique est de 1 m²/g.

Intrusion de mercure

La porosimétrie à intrusion de mercure permet de caractériser la porosité d'un matériau par l'application de différents niveaux de pression sur un échantillon solide immergé dans le mercure. La pression augmente avec une incrémentation connue, pour chaque pression un volume de mercure est introduit dans la porosité de l'échantillon. Cette technique, comme la pycnométrie hélium, permet d'accéder à la porosité ouverte. De plus, à basse pression le volume apparent de l'échantillon est mesuré quels que soient sa géométrie et ses aspérités de surface. Combiné à une mesure de masse de l'échantillon sec (même préparation que pour la

pycnométrie Hélium), cette technique permet de déterminer la masse volumique apparente, c'est-à-dire le volume de la matière, des pores fermés et des pores ouverts de nos échantillons.

La porosimétrie Mercure a été effectuée à des pressions se situant entre 0.0034MPa et 160MPa, ce qui permet de déterminer des tailles de porosités comprises entre 367 μm et 8 nm de diamètre. Cette technique permet de mesurer de manière précise le volume apparent de l'échantillon, à basse pression, pour déterminer la masse volumique apparente. Ensuite elle permet de calculer la distribution de taille de la phase porale, ici une limite à 160 MPa de pression de Mercure a été fixée, afin de se prémunir d'un effet d'ouverture des pores induit par une forte pression.

A partir l'équation de Wasburn-Laplace (Équation A3-), l'évolution du rayon de courbure de l'espace poral en fonction de la pression appliquée au mercure est calculé.

$$R_c = - \frac{\gamma_{LV} \times \cos \theta}{P_L} \quad \text{Équation A3-1}$$

Avec R_c , le rayon de courbure, γ_{LV} la tension de surface du mercure (0.485 N/m²), θ l'angle de contact entre le mercure et le solide (130°) et P_L la pression appliquée au mercure.

En faisant l'hypothèse de pores cylindriques, $R_c = \frac{r_p}{2}$ alors l'Equation A3-1 devient l'Equation A3-2, et c'est à partir de cette équation que l'évolution du volume poreux en fonction de la distribution de taille des pores cylindriques est déterminée.

$$r_p = - \frac{2 \times \gamma_{LV} \times \cos \theta}{P_L} \quad \text{Équation A3-2}$$

Où r_p est le rayon des pores cylindriques.

La dilatométrie *in situ* :
un outil pour étudier le
frittage hydrothermal de
la silice dans une
approche mécanistique

CHAPITRE 4

4 CHAPITRE 4 : La dilatométrie in situ : un outil pour étudier le frittage hydrothermal de la silice dans une approche mécanistique

4.1 Introduction

Comme pour les procédés de frittage conventionnel, dans le cas du procédé de frittage hydrothermal, les études dilatométriques sont déterminantes pour évaluer la nature des paramètres moteurs du frittage et leur influence sur les différentes étapes qui interviennent lors de la densification (température de début de retrait, retrait maximal, etc.). En effet, les températures spécifiques du frittage dépendent, pour un même matériau, de plusieurs paramètres, tels que la taille des particules, la rampe de chauffe^{1,2}, la densité relative du cru ou encore de l'ajout d'agents de frittage.

Dans le cas d'un procédé de frittage basse température sous pression et assisté par solvant, cette méthode est peu utilisée. Dans le cas du CSP, un système a été élaboré³ et utilisé dans deux études, une première sur le frittage de la silice⁴ et une seconde sur le frittage de ZnO⁵. Dans le cas du frittage hydrothermal, la nécessité de travailler dans une enceinte fermée complique la mise en place de la dilatométrie. Afin de réaliser une étude dilatométrique *in situ* du frittage hydrothermal, à savoir réaliser un suivi en continu du retrait, une presse automatique permettant de contrôler la pression appliquée et équipée d'un dilatomètre a dû être adaptée au dispositif de frittage hydrothermal. Le design de ce dispositif spécifique représente une première et une avancée technologique dans le domaine du frittage basse température. Il permet de suivre avec une très grande précision les cinétiques de densification.

Les résultats précédents (chapitres 2 et 3) ont montré qu'il était nécessaire de travailler avec une quantité de solvant égale à la quantité seuil de solvant acceptée par la poudre, cette valeur a été évaluée entre 6 et 7%wt de la masse de poudre de silice sèche, pour de l'eau pure. De plus, il a été montré que l'ajout d'un minéralisateur est nécessaire pour initier la densification. Ainsi, dans ce chapitre, l'influence de la concentration en minéralisateur est étudiée dans le cas du frittage d'une silice de 300 nm de diamètre et ce, par le biais des données dilatométriques. Les céramiques obtenues seront caractérisées premièrement par diffraction des rayons X (DRX), par spectroscopie infrarouge (IR) et microscopie électronique à balayage (MEB). Pour les céramiques optimisées, une caractérisation plus poussée de la microstructure sera effectuée, tout d'abord avec la détermination des masses volumiques à l'aide de la chaîne de caractérisation établie dans le chapitre 3 partie 3.3.1 et par la méthode d'Archimède dans l'éthanol qui est décrite dans l'annexe de ce chapitre. Ensuite, une étude approfondie de la microstructure est dédiée à la caractérisation des cous de frittage afin d'identifier les mécanismes de frittage et de mieux comprendre leur impact sur la microstructure.

4.2 Matériels et méthodes

Pour mesurer le retrait de la pastille en fonction de la température et du temps, un banc d'essais à servomoteur électrique a été spécifiquement conçu et adapté, sur la base d'un cahier des charges conçu en étroite collaboration avec le service Hautes Pressions de l'ICMCB, par l'entreprise française 3R (Recherches et Réalisations Rémy), pour suivre ce déplacement, en prenant en compte les contraintes liées au procédé de frittage hydrothermal (voir Figure IV - 1). Le dispositif permet de suivre le déplacement en compression des pistons mobiles disposés dans le réacteur de frittage hydrothermal, en fonction de la force appliquée et en fonction de la température. Ce banc d'essai en compression permet de générer une force maximale de 100 kN, d'imposer une vitesse allant de $0,05 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à $800 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ avec une résolution du positionnement de $\pm 0,86 \mu\text{m}$ (le déplacement est mesuré grâce à un codeur moteur, et chaque incrément de ce codeur correspond à un déplacement théorique de $0,86 \mu\text{m}$), permettant de suivre les phénomènes de dilatation-rétraction de l'échantillon placé dans le dispositif hydrothermal, de manière extrêmement précise. Le capteur de mesure de force (100 kN classe 0,5) permet une mesure à $\pm 0,5 \%$ de la valeur lue de $0,5 \%$ à 100% de la pleine échelle. Le logiciel fourni par l'entreprise permet de suivre l'évolution du retrait, de la température et de la pression en fonction du temps avec une fréquence de 1 Hz (Figure IV - 1), les données sont recueillies sous la forme d'un tableur Excel. La valeur du retrait est une valeur corrigée, la correction est établie par le constructeur, en fonction du retrait intrinsèque des équipements de la presse dépendant de la pression appliquée. Pour toutes les expériences de frittage hydrothermal, un blanc est effectué afin de soustraire le retrait de l'enceinte hydrothermale (pistons, feuilles d'inconel et joints en Téflon), du retrait associé à l'expérience de frittage dans les mêmes conditions expérimentales (voir Tableau IV - 1).

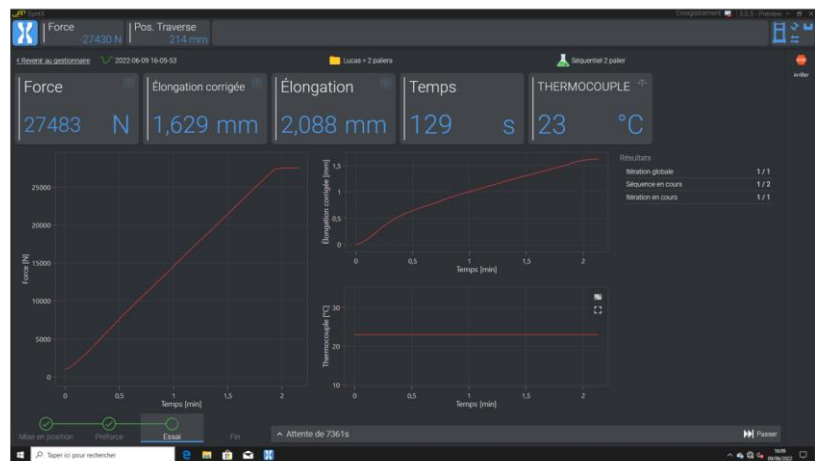


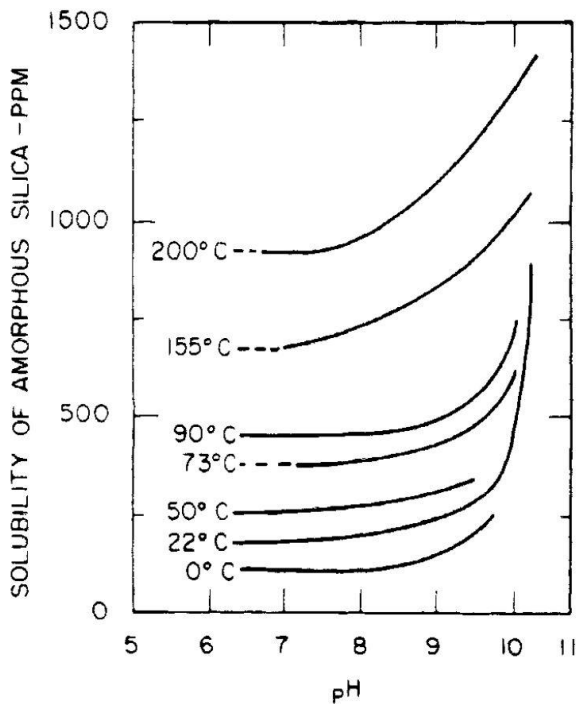
Figure IV - 1 : Photos du dispositif de l'enceinte hydrothermale entre les mâchoires de la presse automatique et du logiciel SyntX pendant une acquisition.

Tableau IV - 1 : Schéma de l'enceinte de frittage hydrothermal lors de l'acquisition d'un blanc : 10) feuilles d'inconel et 10') feuilles d'inconel + poudre et solvant. Liste des éléments qui influent sur le retrait mesuré lors du blanc et de l'expérience.

	Blanc	Expérience
Schéma		
Retrait mesuré	<ul style="list-style-type: none"> - Joints en Téflon - Pistons en inconel - Feuilles en inconel 	<ul style="list-style-type: none"> - Joints en Téflon - Pistons en inconel - Feuilles en inconel - Echantillon

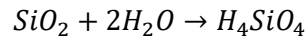
4.3 Etude du frittage hydrothermal de la silice

Dans le cas du frittage de la silice, l'ajout d'un minéralisateur permet aux mécanismes de dissolution d'être initiés plus rapidement. En effet, l'augmentation du pH influe sur la cinétique de dissolution de la silice tout comme la température (voir Figure IV - 2). La dissolution de la silice dans l'eau conduira à la formation de l'acide silicique H_4SiO_4 (Équation IV - 1). Au-delà d'un pH de 11, les ions OH^- vont continuer à réagir avec H_4SiO_4 (Équation IV - 2 et Équation IV - 3) formant les espèces $H_3SiO_4^-$ puis $H_2SiO_4^{2-}$. Ainsi, plus le pH est élevé plus la quantité d'espèces dissoutes est importante⁶.



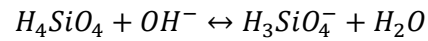
Pour $\text{pH} < 11$

Équation IV - 1



Pour $\text{pH} > 11$

Équation IV - 2



Équation IV - 3

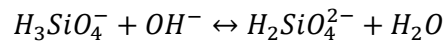


Figure IV - 2 : Evolution de la solubilité de la silice en fonction du pH à différentes températures et les équations de dissolution associées en fonction du pH⁶.

Toutefois, l'ajout d'un minéralisateur au solvant implique une évolution de la masse volumique du mélange solvant / minéralisateur en fonction de la concentration en minéralisateur⁷. Ceci est à intégrer dans l'évaluation du volume du mélange solvant / minéralisateur à ajouter à la poudre (ici le solvant est l'eau et le minéralisateur NaOH). Dans le cas où l'étude est réalisée à pourcentage massique de solvant constant, alors le volume ajouté diminue lorsque la concentration en minéralisateur augmente (voir Tableau IV - 2). En effet la masse volumique d'un mélange eau / minéralisateur est supérieure à la masse volumique de l'eau pure⁷. Les valeurs de la masse volumique du mélange, en fonction de la concentration en minéralisateur, ainsi que celles du volume à ajouter sur une poudre sèche, pour travailler à pourcentage massique constant, sont répertoriées dans le Tableau IV - 2. Les calculs ont été effectués pour une quantité de 500 mg de poudre sèche de silice calcinée et dont la masse volumique est $2,14 \text{ g.cm}^{-3}$. L'évolution de la masse volumique du mélange entraîne une diminution du volume de solvant ajouté, ce qui induit une évolution non linéaire, du nombre de mole de NaOH dans l'eau comme le montre la Figure IV - 3. Par contre, lorsque le volume de solvant ajouté est constant, alors l'augmentation de la concentration en minéralisateur induit une évolution linéaire du nombre de mole dans le solvant (Figure IV - 3). De ce fait, pour étudier l'influence de la concentration en minéralisateur sur la densification de la silice, par frittage hydrothermal, pour davantage de rigueur il est nécessaire de travailler avec un volume de solvant constant, surtout lorsque les concentrations en minéralisateur sont supérieures à 4 M (Figure IV - 3).

Tableau IV - 2 : Evolution de la masse volumique d'un mélange eau / NaOH en fonction de la concentration en NaOH⁷. A %wt constant égal à 7%wt, évolution du volume du mélange ajouté et du nombre de mole de NaOH en solution en fonction de la concentration en NaOH, pour 500 mg de poudre de silice calcinée avec une masse volumique de 2,14 g.cm⁻³ et son %vol équivalent. A %vol constant égal à 15 %vol, évolution du nombre de mole de NaOH et du %wt en fonction de la concentration en NaOH pour 500 mg de poudre de silice à 2,14 g.cm⁻³.

C _{NaOH} (mol.L ⁻¹)	Masse volumique (g.cm ⁻³) ⁷	%wt = constante = 7 %wt			%vol = constante = 15 %vol	
		Volume (μL)	n _{NaOH} (mole)	%vol	n _{NaOH} (mole)	%wt
0	1,00	35,0	0,00	15,0	0,00	7,0
2	1,08	32,6	6,51x10 ⁻⁵	13,9	7,00x10 ⁻⁵	7,6
4	1,15	30,4	1,22x10 ⁻⁴	13,0	1,40x10 ⁻⁴	8,1
6	1,23	28,6	1,71x10 ⁻⁴	12,2	2,10x10 ⁻⁴	8,6
8	1,30	26,9	2,15x10 ⁻⁴	11,5	2,80x10 ⁻⁴	8,9
10	1,38	25,4	2,54x10 ⁻⁴	10,9	3,50x10 ⁻⁴	9,3

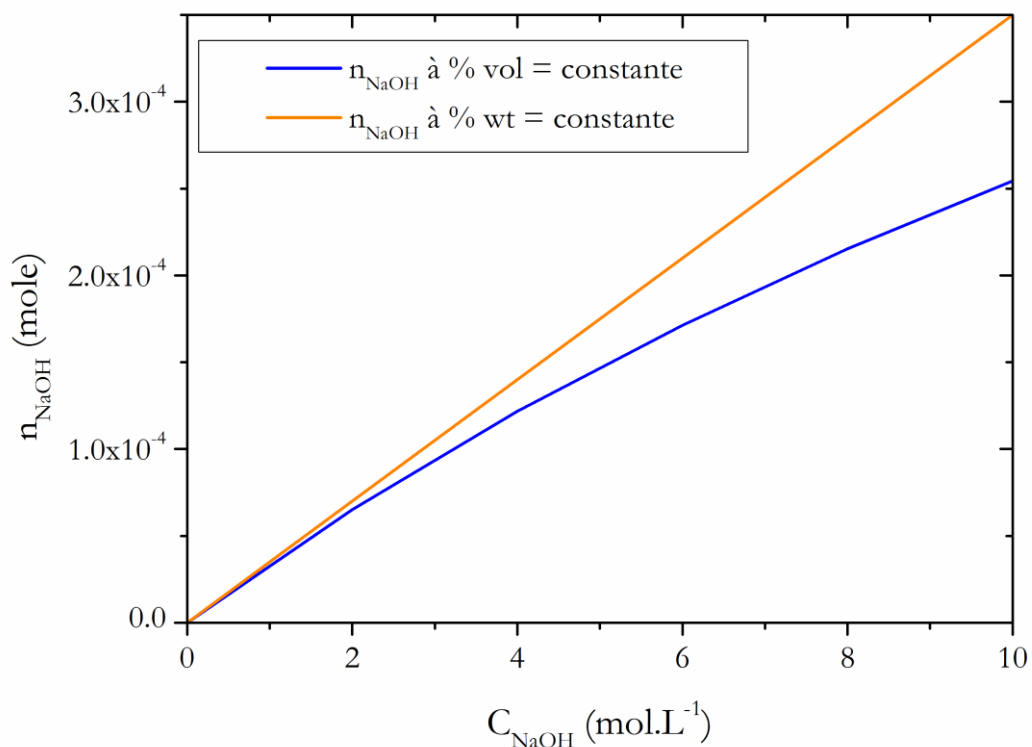


Figure IV - 3 : Evolution du nombre de mole de NaOH en fonction de la concentration en NaOH dans l'eau à %wt constant (courbe bleue) et %vol constant (courbe orange).

4.3.1 Protocole

Une étude par dilatométrie *in situ* a été réalisée pour démontrer l'influence de la concentration en minéralisateur sur la densification de la silice par frittage hydrothermal. Les céramiques obtenues en utilisant des concentrations en NaOH égales à 4, 6, 8 et 10M, ont été caractérisées par DRX, IR et MEB. Ensuite, des essais interrompus ont été réalisés, pour des conditions particulières identifiées à l'aide des courbes dilatométriques. Les céramiques obtenues ont alors été caractérisées de façon plus approfondie pour évaluer l'évolution de la microstructure et de la densification.

4.3.1.1 Etude par dilatométrie *in situ* du frittage de la silice

4.3.1.1.1 Etude de l'influence de la concentration en minéralisateur dans le solvant

Le cycle de frittage utilisé dans cette partie est similaire à celui des travaux précédents lors du frittage de la silice par frittage hydrothermal⁸ (Température de palier de 300 °C pendant 60 min, une rampe de chauffe de 8 °C.min⁻¹, pression uniaxiale appliquée de 350 MPa maintenue constante pendant 5 min avant de lancer le cycle thermique).

Les céramiques ont été réalisées à partir des cycles de température et de pression illustrés Figure IV - 4. Le t_0 est le temps à partir duquel la pression arrive à son palier, deux minutes sont nécessaires pour augmenter la pression de 13 MPa, la pression de contact qui permet d'ajouter les équipements (collier chauffant, entrée et sortie d'eau de refroidissement ainsi que les thermocouples), jusqu'à 350 MPa. Ensuite, la chauffe est lancée à $t_0 + 5$ min, l'inertie du chauffage de l'autoclave implique une augmentation de la température à $t_0 + 8$ min. Toutes les expériences débutent à $T = (20 \pm 1)$ °C, ceci permet d'assurer un protocole expérimental reproductible et de pouvoir utiliser le même blanc pour toutes les expériences. L'eau de refroidissement régulée à 15 °C permet d'atteindre une température de 20 °C jusqu'au niveau de l'échantillon. Ensuite, le choix des joints en Téflon est un facteur important. En effet ils peuvent avoir leur épaisseur qui varie jusqu'à 0,05 mm, c'est la raison pour laquelle avant chaque expérience les joints sont mesurés et sélectionnés en fonction de leur épaisseur, avec une précision de 0,01mm. Le contrôle de l'ensemble de ces étapes permet de travailler dans des conditions similaires pour chacune des expériences.

Le mélange solvant / minéralisateur, à 15 %vol, soit 7 %wt pour l'eau pure (Tableau IV - 2) est ajouté à la poudre de silice de 300 nm calcinée. Le minéralisateur est ajouté à l'eau à différentes concentrations 0, 4, 6, 8 et 10 M. Toutes les courbes de retrait ont été obtenues après soustraction d'un blanc identique, réalisé en suivant le même cycle de frittage que les expériences (un palier de 60 min à 300 °C avec une chauffe à 8 °C.min⁻¹ sous 350 MPa, pression maintenue constante à température ambiante pendant 5min (voir Figure IV - 5)).

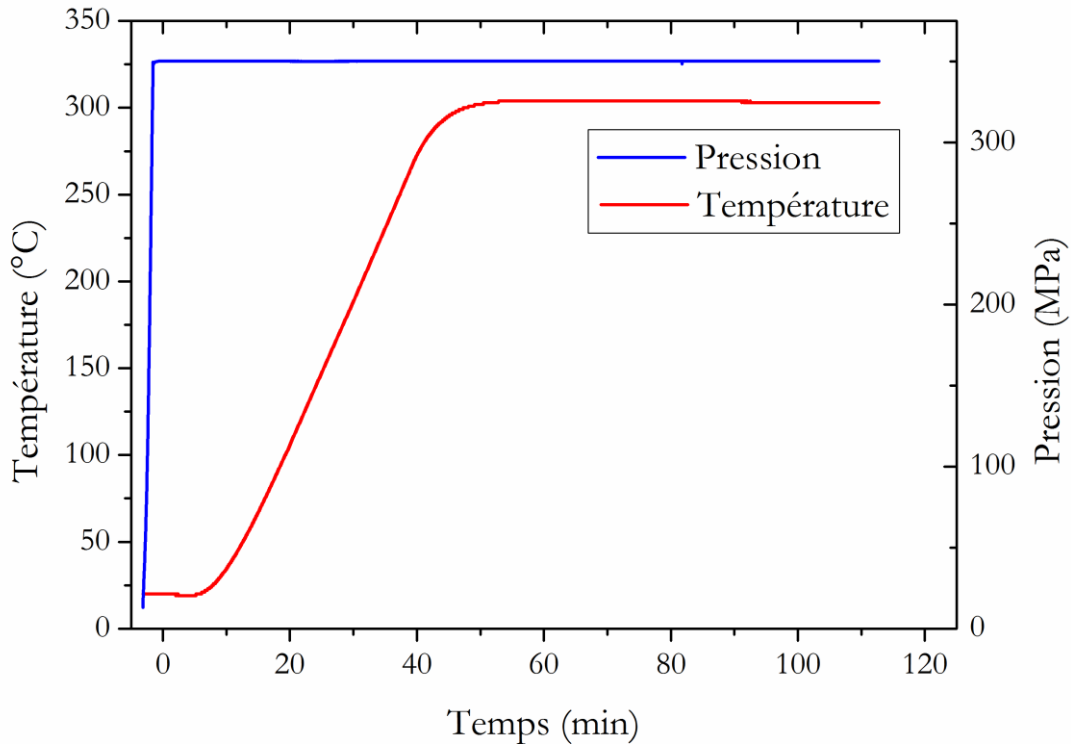


Figure IV - 4 : Profils de pression et de température réalisés pour étudier l'influence du minéralisateur sur le frittage de la silice.

4.3.1.1.2 Essais interrompus

Des essais interrompus ont été réalisés sur les céramiques obtenues avec des concentrations de NaOH de 8 et 10 M. Les essais ont été interrompus à des températures spécifiques identifiées à partir de la courbe de retrait (voir Figure IV - 6).

Lorsque la température cible est atteinte, les cycles de température et de pression sont interrompus, c'est-à-dire que la température et la pression commencent à diminuer. Pour se rapprocher le plus possible des conditions d'une trempe, le collier chauffant est immédiatement enlevé et la pression diminue rapidement, jusqu'à 13 MPa en 2 min. La céramique est retirée de l'enceinte dans une gamme de température se situant entre 150 et 200 °C, puis naturellement refroidie jusqu'à la température ambiante.

4.3.1.2 Caractérisation des céramiques

Toutes les céramiques réalisées ont été caractérisées par DRX, IR et MEB. Celles optimisées et obtenues pour 8 et 10 M ont été caractérisées plus précisément par pycnométrie hélium, adsorption d'azote, intrusion de mercure et en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède dans l'éthanol. Une étude approfondie par microscopie électronique en transmission (TEM) a permis de caractériser la formation des cous de frittage entre les particules.

4.3.1.2.1 *Diffraction des rayons X*

La diffraction des rayons X a été réalisée avec un diffractomètre PANalytical X'pert PRO MPD, sur des morceaux de pastilles préalablement broyées à l'aide d'un mortier. Les diffractogrammes sur poudre ont été enregistrés dans le domaine angulaire $8 - 80^\circ(2\theta)$ en 34 minutes. Les radiations Cu-K α sont générées à 45 KV et 40 mA.

4.3.1.2.2 *Spectrométrie infrarouge en mode réflexion*

Les analyses par spectrométrie infra rouge à transformée de Fourier ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Equinox 55. Les spectres ont été obtenus à partir du signal en mode réflexion sur un mélange KBr / céramique constitué de 1 %wt de céramique broyée ajouté à 300 mg de KBr préalablement calcinée à 400 °C. Ce mélange subit un cycle de mélangeage / broyage dans un mortier en agate puis un passage de 30 minutes dans une atmosphère sèche afin de limiter l'adsorption d'espèces à l'air ambiant. Les spectres sont obtenus à partir de l'acquisition de 32 scans réalisée sur le domaine 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution de 1 cm^{-1} , puis le signal obtenu est traité par transformée de Fourier.

4.3.1.2.3 *Microscopie à balayage (MEB)*

La microscopie électronique à balayage à haute résolution a été effectuée avec un microscope SEM-JEOL-6700, opérant avec une tension d'accélération de 5 et 20 kV. Les micrographies sont réalisées sur des fractures de céramiques métallisées en déposant préalablement une couche de 2 nm de platine. Ensuite, les micrographies sont acquises à partir du détecteur in-lens qui permet de diminuer la distance de travail pour augmenter la résolution lors des acquisitions.

4.3.1.2.4 *Microscopie à transmission (TEM)*

Des analyses par transmission des électrons ont aussi été réalisées afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la composition et la formation des cous de frittage entre les particules de silice. Ces caractérisations ont été réalisées en collaboration avec l'IRCER, tant pour la préparation que pour l'observation de lames TEM. Ces lames ont été préparées à l'aide d'un MEB équipé d'une colonne ionique, appelé FIB-SEM (Focused Ion Beam Scanning Electron Microscopy), qui permet de localiser une zone précise et d'obtenir une épaisseur contrôlée qui dans cette étude est de 300 nm.

4.3.1.2.5 *Evaluation des masses volumique et BET*

Les céramiques optimisées sont caractérisées en suivant la chaîne de caractérisation établie dans le chapitre 3, c'est-à-dire en particulier par pycnométrie hélium, adsorption d'azote et intrusion de mercure. L'adsorption d'azote est utilisée pour déterminer l'évolution de la surface spécifique à partir de la méthode BET qui utilise l'évolution de l'isotherme d'adsorption. La détermination de la masse volumique par la méthode d'Archimède dans l'éthanol est également considérée dans cette chaîne de caractérisation.

4.3.2 Résultats

4.3.2.1 Etude de l'influence de la concentration en minéralisateur

La Figure IV - 5 montre l'évolution du retrait, en fonction du temps, de la silice densifiée avec l'eau minéralisée à différentes concentrations en NaOH, comprises entre 0 et 10 M. En se référant aux profils de pression et température décrits sur la Figure IV - 4, la température augmente après 8 minutes pour atteindre le palier à 300 °C après 55 minutes, la pression est appliquée dès la température ambiante (t_0) et maintenue constante jusqu'à la fin du palier en température. Tout d'abord, la différence en termes de retrait entre l'eau pure et l'ajout de minéralisateur est notable car un saut significatif de plus de 5% dès le début du palier à 300 °C est observé, pour NaOH à 4 M ; les allures des deux courbes en fonction du temps sont cependant similaires. Pour les concentrations en minéralisateur de 4 et 6 M, les courbes montrent également des évolutions semblables, en effet, il n'y a pas d'évolution significative du retrait sur le palier de température, avec une augmentation du retrait de seulement 1% et une diminution de 1,5%, pour 4 et 6 M respectivement. L'augmentation de la concentration à 8 et 10 M permet un gain supplémentaire de retrait, qui atteint 23% et 25% au début du palier à 300 °C, respectivement. De plus, contrairement au cas de l'eau pure et des concentrations en NaOH 4 et 6 M, pour les concentrations à 8 et 10 M, le retrait continue d'évoluer sur le palier en température, des retraits de 7,6 et 8% sont mesurés entre $t = 55$ et 120 minutes. D'une façon générale, l'ajout du minéralisateur augmente le retrait significativement (Tableau IV - 3), celui-ci augmentant de 15% pour de l'eau pure jusqu'à 25% avec 10 M de NaOH en début de palier à 300 °C

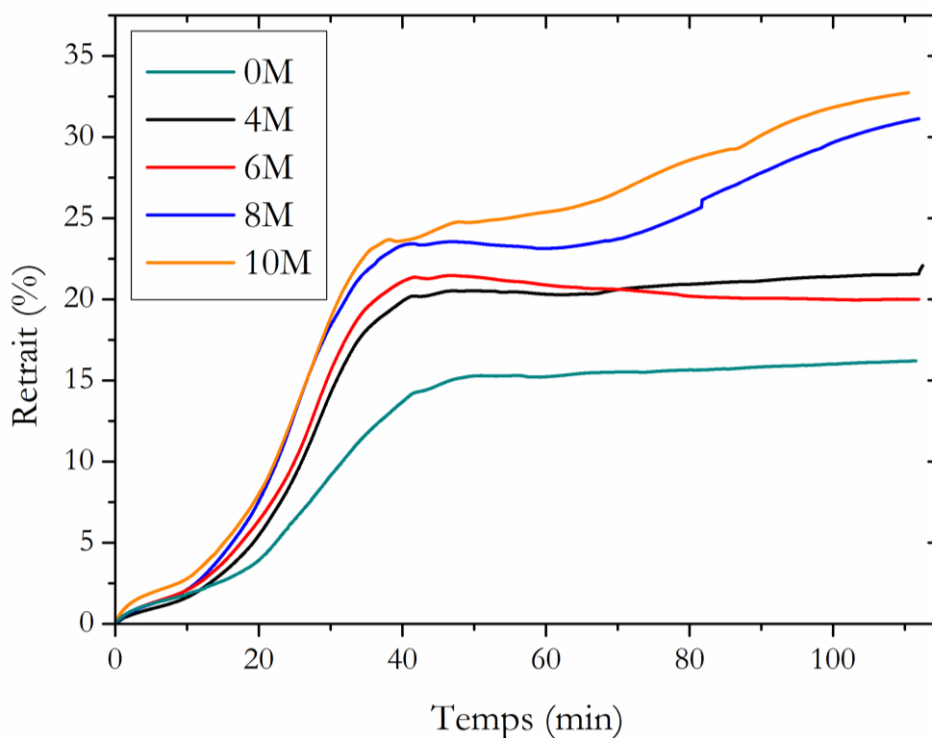


Figure IV - 5 : Evolution du retrait des échantillons de silice en fonction du temps avec différentes concentrations en NaOH dans le solvant.

Tableau IV - 3 : Evolution du retrait à $t = 0$ et 60 min de palier à 300 °C en fonction de la concentration en NaOH.

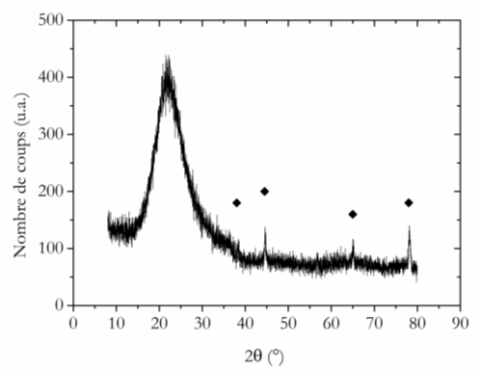
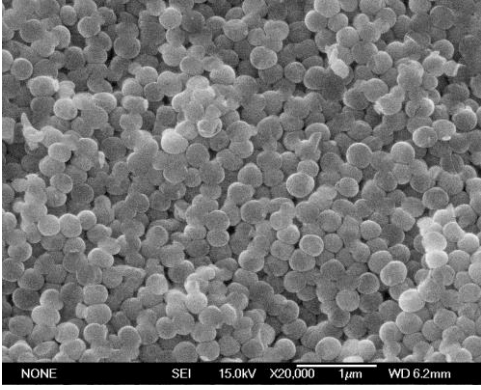
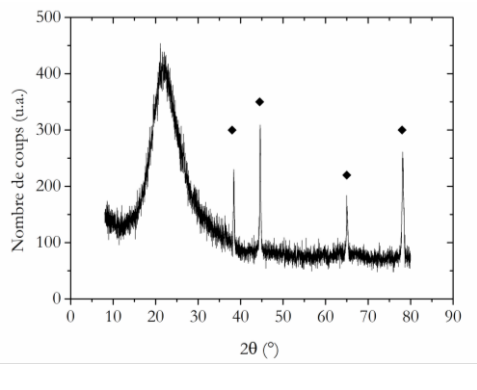
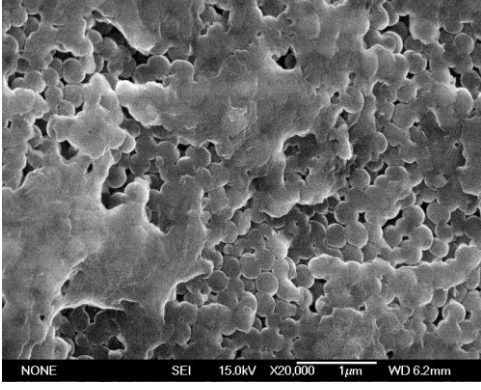
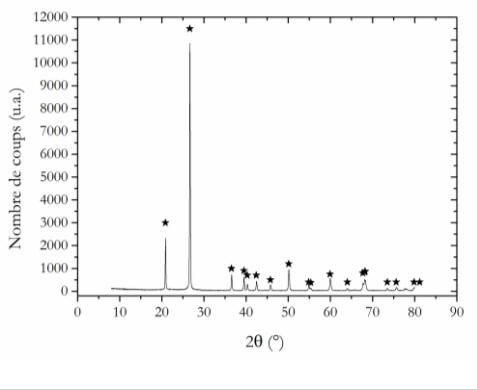
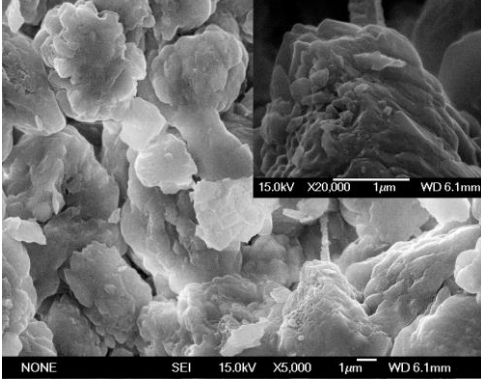
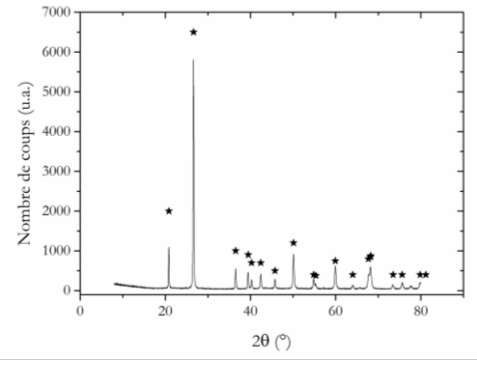
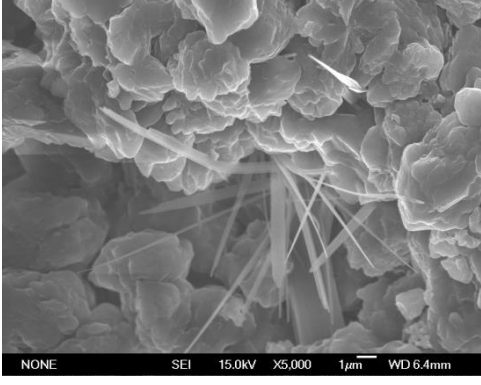
Concentration NaOH (M)	0	4	6	8	10
Retrait à T = 300 °C et 0 min de palier (%)	15,1	20,5	21,5	23,5	24,7
Retrait à T = 300 °C et 60 min de palier (%)	16,2	21,5	20,0	31,1	32,7

Le Tableau IV - 4 rassemble les micrographies ainsi que les diffractogrammes des céramiques obtenues à la fin du palier de 60 min à 300 °C. En ce qui concerne les caractérisations réalisées sur les céramiques élaborées avec des concentrations ≤ 6 M, les diffractogrammes révèlent la présence d'une phase amorphe de silice alors que pour les concentrations ≥ 8 M, ils révèlent la présence d'une phase de quartz- α . Pour 4 et 6 M la forme sphérique des particules de silice est encore préservée, mais des zones formant une gangue de silice apparaissent sur la micrographie obtenue à la concentration en NaOH de 6 M. En revanche, sur les micrographies des céramiques obtenues à partir de NaOH 8 et 10 M, la morphologie sphérique des particules n'est plus visible. Les particules initiales sont remplacées par des agrégats denses d'une taille supérieure au micron, formés de grains facettés et très soudés les uns aux autres. Dans le cas de la céramique avec NaOH 10 M de nombreuses aiguilles sont également observées.

Ces expériences réalisées avec des concentrations en minéralisateur différentes montrent l'influence du minéralisateur sur la densification de la silice. Les céramiques réalisées avec 8 et 10 M sont complètement cristallisées en quartz- α après 60 min de palier à 300 °C. Néanmoins, la valeur de retrait atteinte au début du palier en température, pour les deux céramiques, est déjà élevée. Toutefois les céramiques obtenues avec ces deux concentrations seront étudiées avec plus de précisions par le biais d'essais interrompus, menés juste avant cette étape de cristallisation, afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

LA DILATOMETRIE *IN SITU* : UN OUTIL POUR ETUDIER LE FRITTAGE
HYDROTHERMAL DE LA SILICE DANS UNE APPROCHE MECANISTIQUE

Tableau IV - 4 : Diffractogrammes et microstructures de faciès de rupture des céramiques obtenues après 60 min de palier à 300 °C en fonction de la concentration en NaOH. ♦ représente l'aluminium provenant du porte échantillon et ★ pour le quartz- α .

Concentration en NaOH	DRX	MEB
4 M		
6 M		
8 M		
10 M		

4.3.2.2 Essais interrompus

Des essais interrompus ont été réalisés sur les céramiques réalisées avec de la soude à 8 et 10 M, les cycles ont été interrompus comme indiqué sur la courbe de retrait (Figure IV - 6). Les courbes de retrait ont un comportement similaire, avec une première étape d'augmentation rapide du retrait jusqu'à atteindre une phase de stabilisation, suivi d'une nouvelle augmentation du retrait jusqu'à 60 min de palier à 300 °C.

La Figure IV - 6 montre l'évolution du retrait et de la température en fonction du temps pour les céramiques réalisées avec NaOH 8 M (Figure IV - 6-b) et 10 M (Figure IV - 6-a). Les étapes 1, 2 et 3 correspondent à des temps de 40, 55 et 110 minutes, elles sont indiquées sur les figures IV – 6 a et b pour les deux concentrations, l'exposant « ' » est utilisé pour 10 M, comme présenté dans le Tableau IV - 5. Les céramiques 1-1', 2-2' et 3-3' ont ensuite été caractérisées par DRX, IR et MEB (Tableau IV - 6).

Ainsi, pour ces deux concentrations en minéralisateur les essais ont été interrompus à chacune de ces trois étapes, les paramètres de température et de temps sont répertoriés dans le Tableau IV - 5. Pour les étapes 2 et 2', les essais ont été interrompus avant la fin du plateau de retrait, pour limiter l'influence de la cinétique de refroidissement du système.

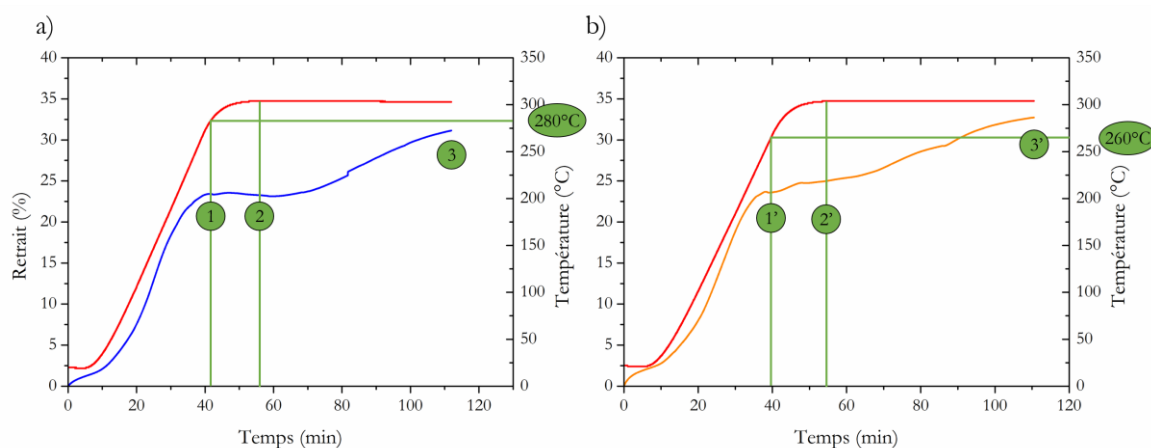


Figure IV - 6 : Evolution du retrait en fonction du temps pour les échantillons : a) 8 M et b) 10 M. Les étapes 1/1', 2/2' et 3/3' sont indiquées sur les courbes, le « ' » correspond aux céramiques réalisées à 10 M.

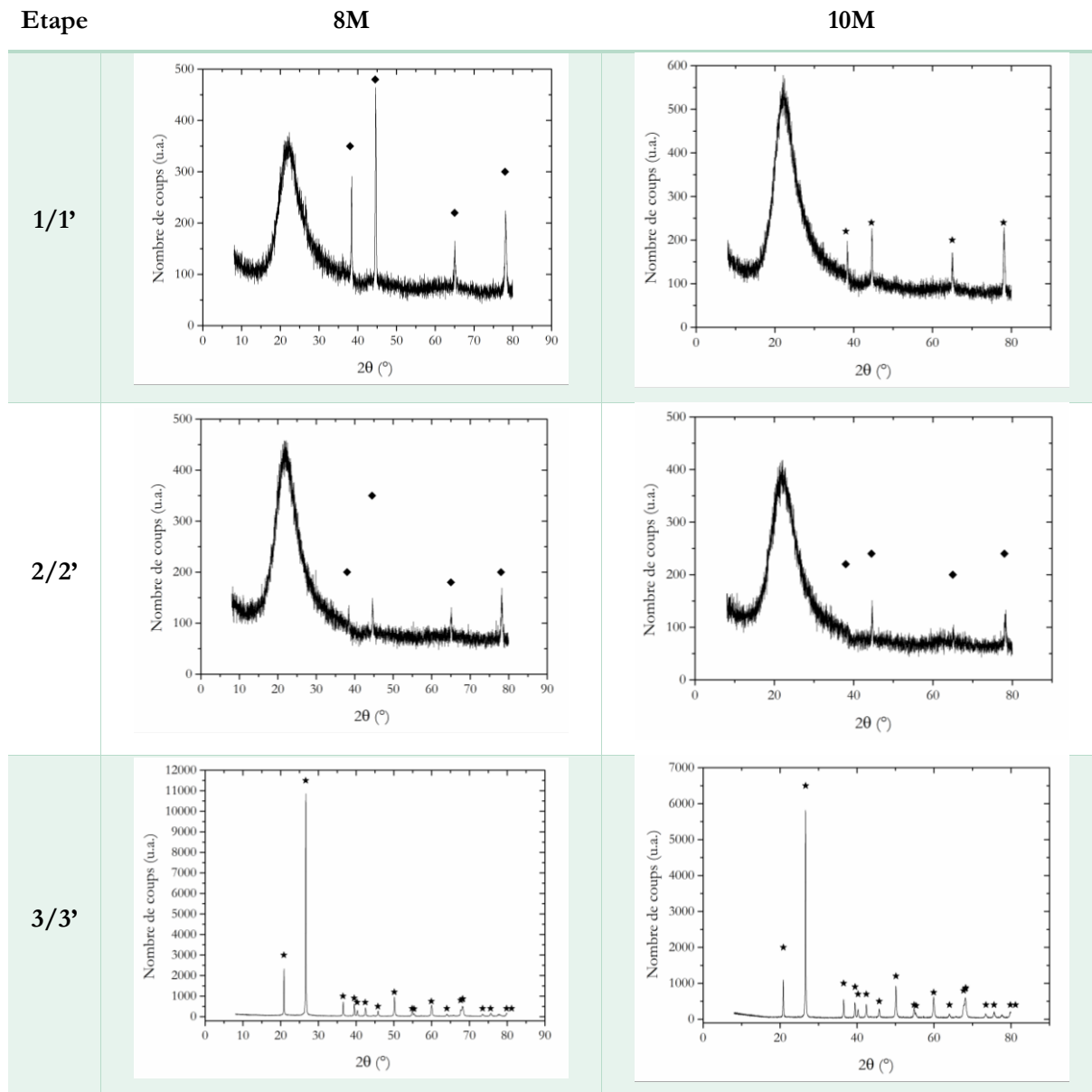
Tableau IV - 5 : Récapitulatif des céramiques réalisées à 8 et 10 M de NaOH en fonction de l'étape à laquelle est réalisé l'essai interrompu.

Concentration en NaOH (M)	Etape	Température (°C)	Temps de palier (min)
8 M	1	280	0
	2	300	0
	3	300	60
10 M	1'	260	0
	2'	300	0
	3'	300	60

4.3.2.2.1 Diffraction des rayons X

Le Tableau IV - 6 présente les diffractogrammes obtenus pour toutes les céramiques. En ce qui concerne les céramiques issues des étapes 1/1' et 2/2', aucune phase cristalline n'est révélée par DRX, les diffractogrammes sont caractéristiques d'une phase amorphe (voir chapitre 2-Figure X). Les pics de diffractions visibles sont ceux de l'aluminium du porte échantillon. Les diffractogrammes des céramiques issues de l'étape 3/3' présentent tous les pics caractéristiques du quartz- α , sans la présence d'autres phases cristallines, plus aucune phase amorphe n'est observée.

Tableau IV - 6 : Diffractogrammes des céramiques issues des étapes 1 à 3 (8 M de NaOH) et des céramiques issues des étapes 1' à 3' (10 M de NaOH). ♦ représente l'aluminium provenant du porte échantillon et ★ pour le quartz- α .



4.3.2.2.2 Spectrométrie infrarouge

Le Tableau IV - 7 présente les analyses infrarouge effectuées sur les céramiques issues des étapes 1 à 3 et 1' à 3'. Quelle que soit la concentration en soude 8 M ou 10 M, lorsque le cycle est interrompu aux deux premières étapes (étapes 1, 1', 2 et 2'), les spectres obtenus sont quasi similaires à celui d'une poudre de silice traitée thermiquement à 400 °C (voir chapitre 2 – Figure II – 6 – d), cependant l'apparition de bandes supplémentaires est à noter.

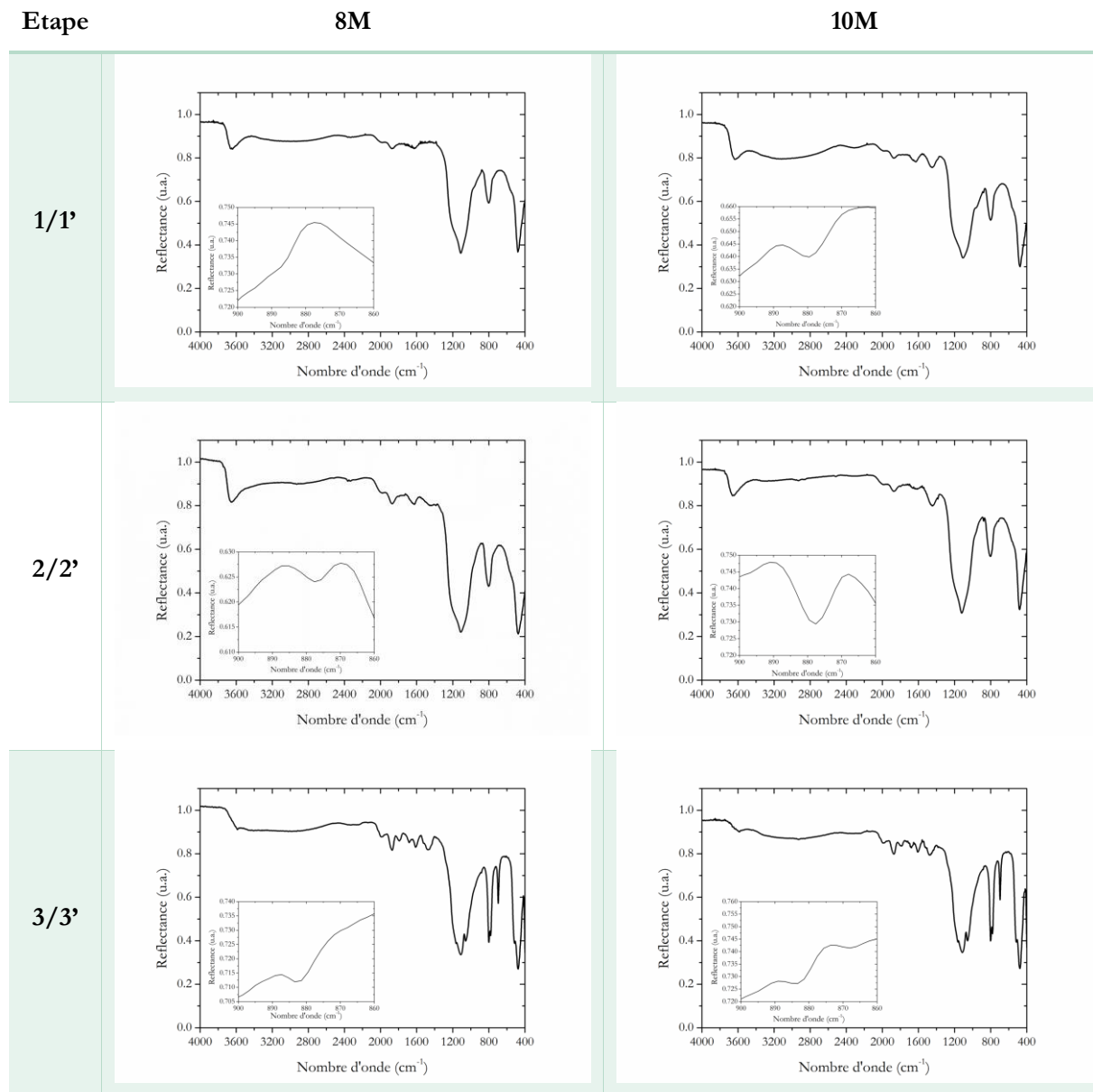
Pour les étapes 1 et 1', un épaulement apparaît à 950 cm^{-1} , relatif à la présence de groupements silanols après ajout du solvant. Cet épaulement n'est pas observé sur la poudre initiale calcinée. Pour les étapes 2, 2', 3 et 3' cette bande disparaît, ce qui signifie qu'il y a eu condensation des silanols.

Pour les étapes 2, 1' et 2' les bandes à 1450 cm^{-1} et 880 cm^{-1} , non visibles sur le spectre de la poudre initiale apparaissent. Un zoom effectué sur la bande à la plus faible longueur d'onde (880 cm^{-1}) est visible en encart (Tableau IV - 7), cette bande correspond au mode de vibration de déformation asymétrique de $Si - O^-(Na^+)$, un léger épaulement est aussi identifié pour l'étape 1'. Ensuite, la bande à 1450 cm^{-1} se situe à une longueur d'onde caractéristique des liaisons $C - H$, toutefois la forme de cette bande n'est pas caractéristique des composés carbonés dont la présence se traduirait par des bandes plus étroites¹⁰ et serait associée à d'autres bandes entre 2500 et 3000 cm^{-1} .

Les spectres des étapes 3 et 3' présentent tous les bandes caractéristiques du quartz - α entre 1400 et 400 cm^{-1} ⁽¹¹⁾, avec l'apparition de la bande à 880 cm^{-1} correspondant au mode de déformation de $Si - O^-(Na^+)$. Les bandes relatives aux modes vibrationnels des siloxanes apparaissent entre $470 - 515\text{ cm}^{-1}$ et celles entre $780 - 800\text{ cm}^{-1}$ et $1050 - 1150\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques du quartz- α ¹², respectivement assignées aux modes vibrationnels de déformation, d'élongation symétrique et d'élongation asymétrique de $Si - O - Si$. Les bandes à 780 et 800 cm^{-1} sont nommées « le doublet du quartz »¹³. Dans le cas de l'élongation asymétrique de $Si - O - Si$ entre 1050 et 1150 cm^{-1} , les bandes à 1050 , 1103 et 1150 cm^{-1} sont respectivement attribuées à des silicium Q^2 , Q^3 et Q^4 ⁽⁹⁾, l'exposant caractérise le nombre d'atome de silicium lié, par un oxygène, au silicium étudié. Entre 1400 et 2000 cm^{-1} de nouvelles bandes apparaissent, en particulier à 1450 cm^{-1} mais dont le mode de vibration n'est pas identifié. Cependant les bandes à 1680 et 1790 cm^{-1} sont respectivement attribuées à la déformation de $H - O - H$ ¹⁴⁻¹⁶ et à la silice de structure^{16,17}. Une autre bande discernable à 700 cm^{-1} et caractéristique du quartz- α apparaît pour les étapes 3 et 3' ainsi que pour l'étape 2', il est appelé « pic de cristallinité »¹³, le rapport d'intensité entre cette bande et celle à 800 cm^{-1} permet de caractériser le degré de cristallinité du matériau¹⁸.

LA DILATOMETRIE *IN SITU* : UN OUTIL POUR ETUDIER LE FRITTAGE HYDROTHERMAL DE LA SILICE DANS UNE APPROCHE MECANISTIQUE

Tableau IV - 7 : Spectres infrarouge réalisés sur les céramiques issues des étapes 1 à 3 et élaborées avec 8 M de NaOH et 1' à 3' élaborées à partir de 10 M de NaOH.

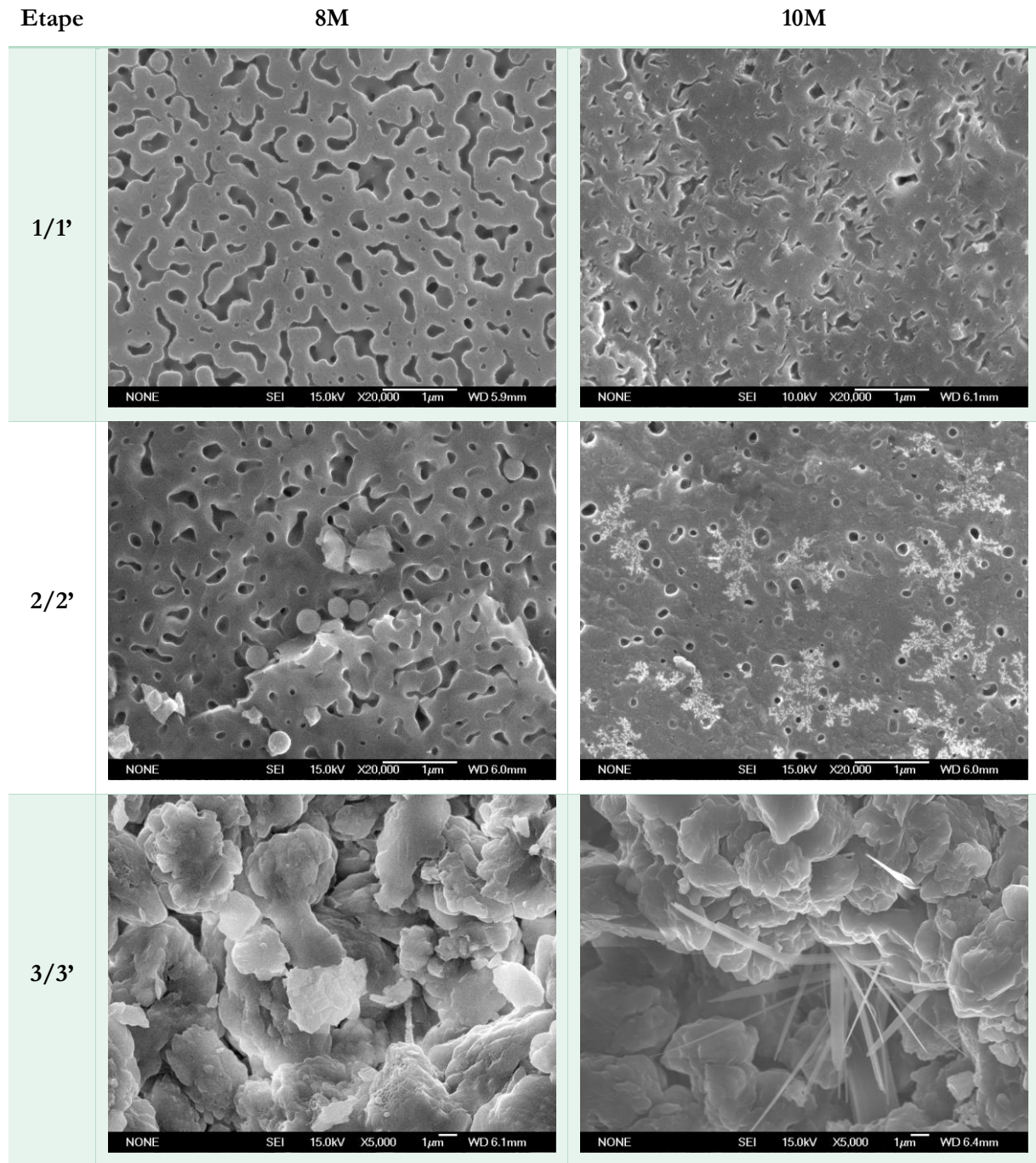


4.3.2.2.3 Caractérisation microstructurale : microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies reportées dans le Tableau IV - 8 ont été effectuées sur des fractures préalablement métallisées avec du platine. Les caractéristiques microstructurales des matériaux 1, 2 et 1' sont similaires : i) une microstructure vermiculaire constituée de particules de silice dont la morphologie est conservée ii) une porosité interconnectée de taille supérieure au micron, et une porosité fermée plus fine dans la matrice de silice. Un stade plus avancé dans le frittage est constaté au vu des microstructures pour les céramiques issues des étapes 2 et 1' notamment en considérant la diminution de la taille des porosités et de leur connectivité. La microstructure de la céramique 2' présente des spécificités : elle est toujours composée d'une matrice de silice, comme le révèle l'analyse DRX (Tableau IV - 6), la porosité de plus petite taille est moins interconnectée et il apparaît également des zones contrastées en forme de flocons de neige. La présence de

ces petits cristaux avec dendrites au sein de la matrice de silice semble indiquer un début de nucléation avec l'apparition de germes cristallins. Ceci pourrait expliquer la présence sur le spectre infrarouge de la bande située à 700 cm^{-1} et assignée au quartz- α . Pour les céramiques 3 et 3', une microstructure similaire à celle décrite au paragraphe 4.3.1.1.1 est obtenue, avec à noter l'apparition d'aiguilles pour la céramique réalisée avec NaOH 10 M.

Tableau IV - 8 : Micrographies des céramiques 1 à 3 et 1' à 3' respectivement pour les céramiques élaborées à 8 et 10 M.



4.3.2.2.4 Evaluation du taux de densification

Les céramiques sélectionnées pour l'évaluation du taux de densification sont celles issues des étapes 1 et 1'. Pour garantir la reproductibilité des résultats, les céramiques ont été réalisées deux fois dans exactement les mêmes conditions (céramiques jumelles). Les céramiques ont d'abord été caractérisées à l'ICMCB par la méthode d'Archimède dans l'éthanol, puis les caractérisations par pycnométrie hélium, adsorption d'azote et intrusion de mercure ont été réalisées à l'ISM. Au vu des échantillons (forme, géométrie) nous avons privilégié la mesure de densité par la méthode d'Archimède au détriment de la méthode par mesure géométrique qui initialement faisait partie de la chaîne de caractérisation (chapitre 3, partie 3.3.1). Le Tableau IV - 9 répertorie les valeurs de masses volumiques déterminées à partir des différentes techniques utilisées (voir chapitre 3 – partie 3.3.1.1 – Tableau III - 5 et Tableau III - 6).

Tableau IV - 9 : Valeurs des masses volumiques du squelette (ρ_s) déterminées par pycnométrie hélium et la méthode d'Archimède, et valeurs des masses volumiques apparentes (ρ_{app}) déterminées par intrusion de mercure et la méthode d'Archimède à l'issue des étapes 1 et 1'.

Techniques	Masse volumique (g.cm^{-3})	Concentration	
		8 M	10 M
Pycnométrie hélium	ρ_s	2,04±0,09	2,01±0,02
Archimède	ρ_s	2,00	2,00
	ρ_{app}	1,83	1,90
Intrusion de mercure	ρ_{app}	1,81	1,81

L'accès à ces trois techniques de caractérisation permet de déterminer et de confronter les valeurs des masses volumiques apparentes et du squelette. La pycnométrie hélium implique l'intrusion d'un gaz dans les porosités, l'intrusion de mercure celle d'un liquide non mouillant sous pression dans la porosité et la méthode d'Archimède l'intrusion d'un liquide dans un matériau sous vide. Il est ainsi possible de calculer la densité relative à partir des résultats obtenus par ces différentes techniques, qui sont répertoriés dans le Tableau IV - 10. En combinant la masse volumique apparente, déterminée par intrusion de mercure et par la méthode d'Archimède, avec la masse volumique du squelette, déterminée par pycnométrie hélium et par la méthode d'Archimède, la densité relative obtenue varie entre 89 et 92 % pour les céramiques réalisées à 8 M et entre 90 et 95 % pour celles élaborées avec 10 M de NaOH.

La mesure de masse volumique apparente par intrusion de mercure est plus précise que celle obtenue par la méthode d'Archimède. En effet dans le cas de la mesure par Archimède l'étape de séchage de la surface à l'aide d'un chiffon peut entraîner une absorption de l'éthanol présent dans la porosité proche de la surface ce qui va provoquer une sur-estimation du volume de matière donc une densification plus élevée, contrairement à la mesure par intrusion de mercure qui épouse parfaitement la surface solide. Dans le cas de la mesure de la masse volumique du squelette, la pycnométrie hélium sera aussi préférée à la méthode d'Archimède, car l'hélium permet de compléter des porosités de plus petit diamètre que l'éthanol. Ainsi les valeurs de densité relative retenues sont de 89% pour les céramiques à 8 M et 90 % pour celles à 10 M.

Néanmoins les valeurs déterminées par la méthode d'Archimède permettent de confirmer les résultats obtenus avec les autres méthodes.

Tableau IV - 10 : Densités relatives calculées des céramiques 1 et 1' en combinant les techniques de caractérisations de masse volumique utilisées.

Combinaison	Pycnométrie Hélium (ρ_s) et intrusion de mercure (ρ_{app})		Archimède (ρ_s) et intrusion de mercure (ρ_{app})		archimède(ρ_s et ρ_{app})	
	8M	10M	8M	10M	8M	10M
Concentration en NaOH (M)	8M	10M	8M	10M	8M	10M
Densité relative (%)	89	90	91	91	92	95

La Figure IV - 7 – a présente l'évolution du volume de mercure introduit dans les céramiques en fonction de la taille de porosité complétée. Le volume final introduit à 8M est plus important qu'à 10M, avec une distribution des pores majoritairement inférieure et supérieure à 100nm, respectivement. En effet, la distribution en taille est moins homogène dans le cas des céramiques préparées avec 10 M de NaOH, par rapport à celles préparées avec 8 M. Ce comportement pourrait être relié à un effet de préparation, impliquant en particulier la topographie des céramiques. Il est en effet possible que la présence de morceaux de pastilles brisées en lamelles entraîne cette distribution en taille avec de la porosité supérieure à 10 μ m.

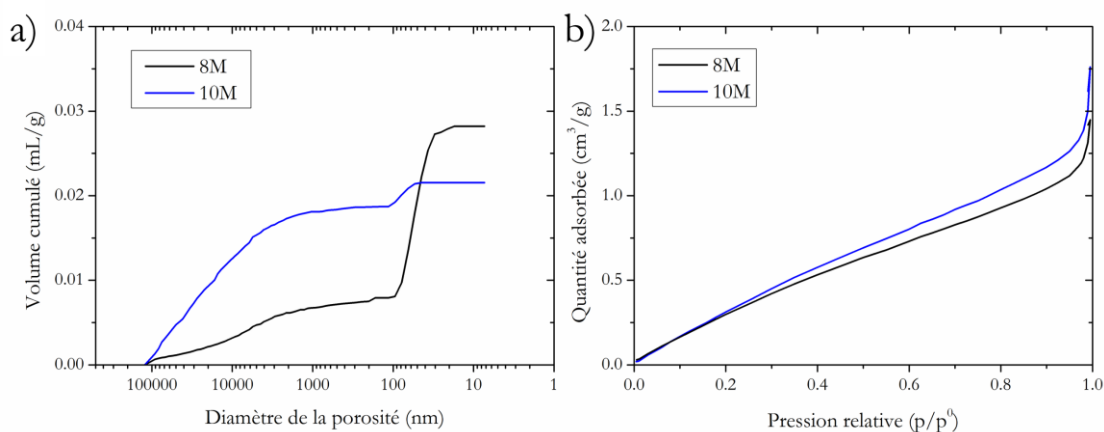


Figure IV - 7 : a) Evolution du volume cumulé de mercure en fonction du diamètre de la porosité complétée et b) évolution de la quantité de molécules adsorbées à la surface des céramiques à 8 M de NaOH (en noir) (280 °C et 350 MPa - étape 1) et à 10 M de NaOH (en bleu) (260 °C et 350 MPa - étape 1').

4.3.2.2.5 Evolution de la surface spécifique

Le Tableau IV - 11 présente les valeurs de la surface spécifique des céramiques préparées avec 8 et 10 M de NaOH jusqu'à 280 (étape 1) et 260 °C (étape 1'), respectivement. Le protocole de mesure comprend un premier dégazage à 90 °C pendant 1 h sous vide suivi d'un second dégazage à 150 °C pendant 11 h. La

poudre calcinée initiale a une surface spécifique de $16 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (voir chapitre 2 – Partie 2.2.2 – Figure II - 6-c), il y a donc bien une diminution de la surface spécifique après les étapes 1 et 1', significative de densification. L'isotherme d'adsorption est de type III (voir Figure IV - 7-b), représentative d'un matériau non-poreux ou macroporeux dont la surface est peu réactive avec les molécules adsorbées.

Tableau IV - 11 : Surface spécifique des céramiques préparées avec 8 et 10 M de NaOH à 280 et 260 °C, respectivement.

Concentration NaOH (M)	8 M	10 M
Surface spécifique ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$2,22\pm 0,02$	$2,02\pm 0,03$

4.3.2.3 Conclusions intermédiaires

La mise en place d'essais interrompus et la combinaison de plusieurs techniques de caractérisations ont permis de suivre l'évolution des caractéristiques structurales et microstructurales des céramiques réalisées avec différentes concentrations en minéralisateur NaOH, 8 et 10 M. Tout d'abord, l'analyse DRX révèle qu'aucune phase cristalline n'apparaît jusqu'au palier en température à 300 °C et ce quelle que soit la concentration en NaOH. La formation de quartz- α s'initie sur le palier en température pour les deux concentrations en soude étudiées dans le cadre des essais interrompus. L'analyse par infrarouge semble indiquer un début de cristallisation du quartz- α (bande à 700 cm^{-1}) dès le début du palier ($t_{\text{palier}} = 0 \text{ min.}$) lorsque la concentration en soude est de 10 M. Ce résultat est corroboré par l'analyse microstructurale par MEB qui révèle la présence de cristaux dendritiques. L'analyse par infrarouge montre également l'existence de liaisons de $\text{Si} - \text{O}^- (\text{Na}^+)$ (bande à 880 cm^{-1}) pour toutes les céramiques sauf pour la céramique obtenue avec une concentration NaOH de 8 M et une température de 280 °C ($t_{\text{palier}} = 0 \text{ min.}$). Notons également que la présence des aiguilles de silicate de sodium observées sur les clichés MEB de la céramique avec une concentration de NaOH à 10 M obtenue dans les conditions 300 °C et 60 minutes de palier, n'est pas identifiée par DRX traduisant un pourcentage massique de phase cristallisée inférieur à 5% ou une contribution amorphe non détectable sur le domaine angulaire 20-40 ° (2 θ). En revanche la présence de la bande à 880 cm^{-1} mentionnée ci-dessus, peut aussi être significative de la présence de germes de ces aiguilles dans toutes les céramiques étudiées.

Les caractérisations de la masse volumique, de la surface spécifique et de la distribution de la taille de la porosité ont permis d'évaluer un taux de densification de l'ordre de 90 % pour la céramique élaborée à 10 M de NaOH à 260 °C ($t_{\text{palier}} = 0 \text{ min.}$) et sous une pression de 350 MPa. Les résultats relatifs à la distribution en taille de la porosité par intrusion de mercure restent difficiles à interpréter. En effet, la distribution très large en taille de pores observée n'est pas en bonne cohérence avec l'analyse microstructurale et pourrait être due à un effet de préparation. Les céramiques élaborées avec NaOH à 10 M dont le stade de frittage semble le plus avancé, ont été utilisées pour la suite de l'étude sur la formation des cous de frittage.

4.4 Étude microstructurale

Pour étudier l'évolution du frittage de la silice lors du procédé de frittage hydrothermal, deux céramiques réalisées avec 15 %vol de solvant à 10 M de NaOH ont été sélectionnées, une poreuse ($d_{rel} < 80\%$) et une dense ($d_{rel} < 90\%$), respectivement réalisées à 160 °C et 260 °C (sans palier à ces températures) et sous 350 MPa de pression (Tableau IV - 12). Le choix de la température de 160 °C pour la céramique poreuse se justifie au vu de la courbe de retrait (Figure IV - 6-a). A cette température un retrait de 15 % est observé, ce qui correspond à un stade de frittage suffisamment avancé pour que les cous de frittage soient déjà formés. La caractérisation des cous de frittage à partir de la céramique poreuse a pour but d'identifier quel type de mécanisme intervient lors de leur formation.

Tableau IV - 12 : Paramètre d'élaboration des céramiques poreuse et dense avec 10 M de NaOH.

Céramiques	Concentration en NaOH (M)	Température (°C)	Pression (MPa)	Temps de palier (min)
Dense	10	160	350	0
Poreuse	10	260	350	0

L'objectif de cette étude est une meilleure compréhension de la formation des cous formés entre les particules de silice. Compte tenu des difficultés inhérentes au caractère amorphe des particules et à leur taille qui conduisent à des effets de charges limitants la résolution des acquisitions des images MEB, une combinaison de techniques de caractérisations micrographiques, allant de l'imagerie 2D à l'imagerie 3D a été utilisée.

4.4.1 Protocole

Pour réaliser cette étude microstructurale complète, une collaboration avec les plateformes CARMAMIL (P. Carles - IRCER) et PLACAMAT (P. Legros, M. Gayot, P. Garetta, G. Hauss, D. Bernard) a été mise en place. Un protocole spécifique de préparation des échantillons a été établi.

Tout d'abord la surface des échantillons est polie par bombardement d'ions argon à l'aide d'un Ion Slicer. La surface polie finale a une forme de dôme, visible sur les micrographies Figure IV - 8-a et b respectivement pour les échantillons poreux et dense. Cette technique de préparation permet de réaliser une surface parfaitement plane, la zone de travail utile a une dimension d'environ 800 x 200 μm .

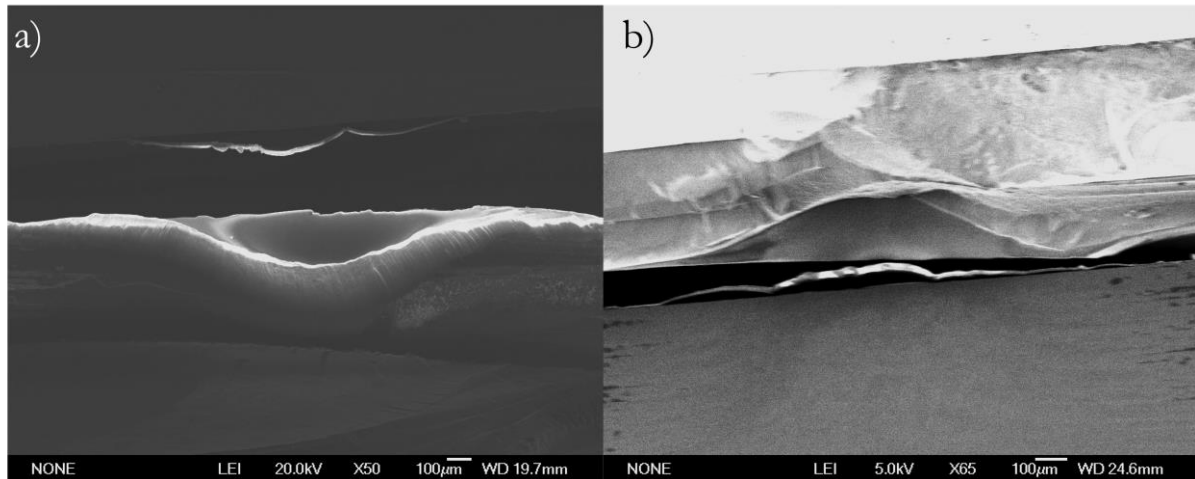


Figure IV - 8 : Micrographies des céramiques polies par bombardement d'ions argon : céramique poreuse en a) et céramique dense en b).

Les images à plus fort grandissement des surfaces polies Figure IV - 9 permettent de valider le protocole de polissage, les surfaces obtenues sont parfaitement planes. Pour l'échantillon poreux, les particules sont encore visibles (Figure IV - 9-a), alors que pour l'échantillon dense observé au même grandissement, les particules ne sont plus distinguées et la porosité apparaît distribuée de façon homogène (Figure IV - 9-b). Ces micrographies ont été obtenues sans couche de métallisation de platine ce qui explique la difficulté d'obtenir des images à plus haute résolution. Cette méthode de préparation de surface a été privilégiée par rapport à un polissage mécanique car ce dernier ne permettait pas de visualiser correctement la surface à cause du phénomène de « beurrage » de la surface (redéposition de la matière enlevée sur la surface).

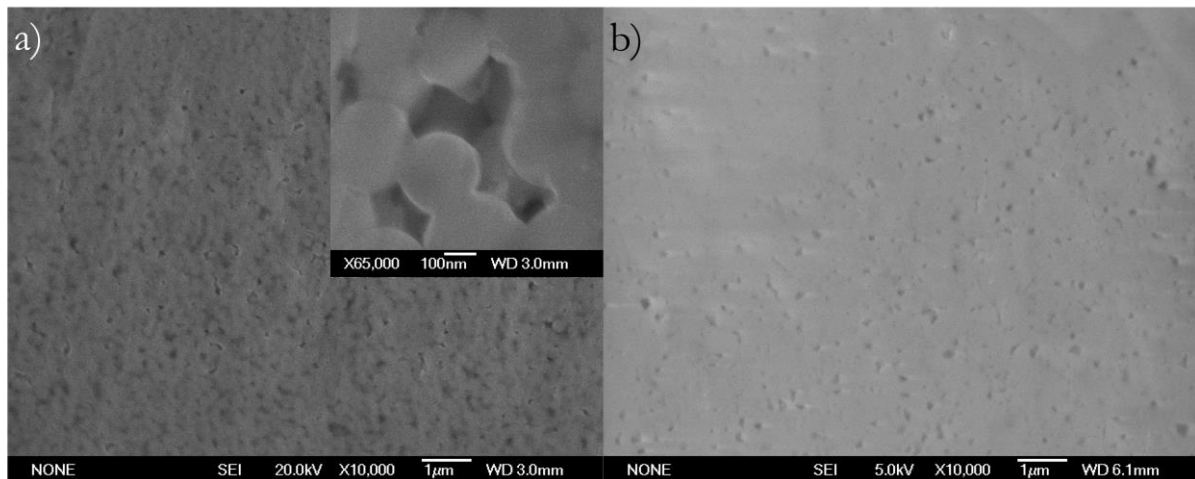


Figure IV - 9 : Micrographies des céramiques élaborées avec 10 M de NaOH à a) 160 °C et b) 260 °C.

Ce polissage par bombardement ionique conduit à une surface parfaitement plane, ce qui permet d'exploiter ces surfaces dans le cadre des observations utilisant un FIB-MEB (IRCER, Zeiss Crossbeam 550). Le FIB-MEB est un microscope électronique à balayage équipé d'une colonne ionique, en général des ions gallium, qui permet d'usiner la surface d'un échantillon. Ce couplage électron / ion permet de réaliser des images

successives dans l'épaisseur de l'échantillon, donnant accès à une image en trois dimensions par la reconstruction du volume à partir de la combinaison des images en deux dimensions. L'utilisation du gallium comme source ionique n'est pas seulement due à ses propriétés physiques intrinsèques (faible température de fusion (29,8 °C), faible volatilité, faible énergie de surface et faible solubilité dans le substrat) mais surtout parce qu'il est très efficace pour l'ablation de surface et permet de réaliser des coupes tous les 3 nm¹⁹. Cette colonne ionique permet également de préparer des lames pour la microscopie en transmission. Les lames TEM préparées par FIB-MEB dans cette étude ont une épaisseur de 300 nm, épaisseur choisie de façon à être équivalente au diamètre des particules de silice. Ainsi, à partir d'une seule préparation de surface il est possible de réaliser plusieurs caractérisations, comme le montre la Figure IV - 10 dans laquelle apparaît une vue d'ensemble des préparations réalisées sur la surface polie de l'échantillon poreux.

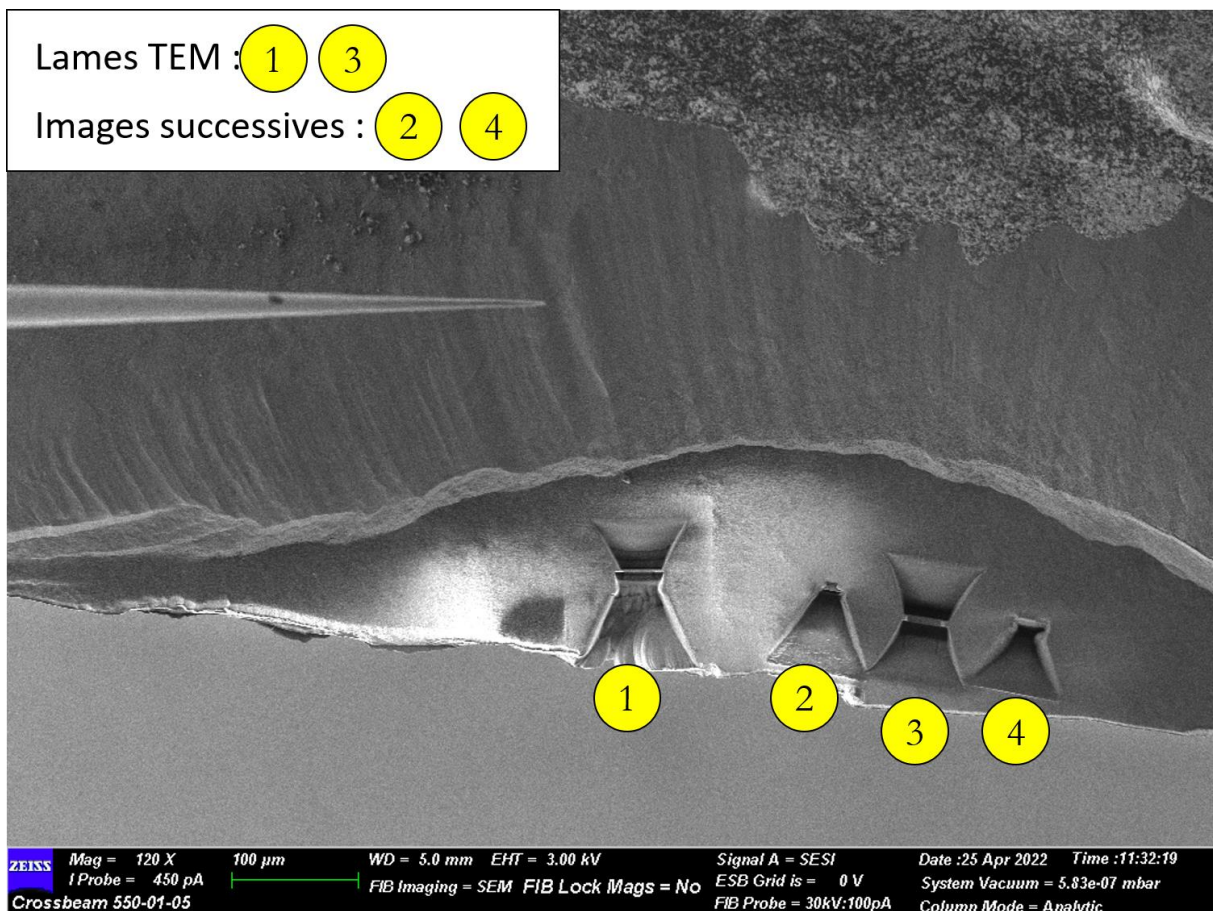


Figure IV - 10 : Vue d'ensemble de la zone préparée par polissage ionique afin de réaliser deux lames TEM (cercles 1 et 3) et deux observations dans le volume de la céramique (cercles 2 et 4).

Pour les deux céramiques étudiées, des lames adaptées au microscope en transmission ont été réalisées avec le FIB-MEB. Cette méthode de préparation permet de sélectionner une zone d'intérêt pour l'observation avec une grande précision. L'épaisseur de la lame est aussi parfaitement contrôlée. La caractérisation de la zone de contact entre deux particules est appréhendée par microscopie électronique à transmission.

4.4.2 Résultat

4.4.2.1 Microscopie en transmission (TEM)

4.4.2.1.1 Echantillon dense à $d_{rel} \approx 90\%$

La Figure IV - 11 montre la microstructure de l'échantillon dense à environ 90 % élaboré à 260 °C. Premièrement, la morphologie sphérique des particules n'est plus discernable, seule une porosité fermée subsiste au sein de la matrice de silice. La distribution en taille de la porosité se situe sur une gamme qui s'étend de la porosité macroscopique (diamètre > 50 nm) à de la porosité mésoscopique ($50 < d < 2$ nm). La présence de porosité microscopique ne peut être exclue mais la résolution ne permet pas de la distinguer sur les clichés présentés. La Figure IV - 12 a été obtenue par STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) en champ sombre. Le contraste résulte soit d'une variation du numéro atomique Z , soit d'une variation d'épaisseur²⁰. Cette technique permet de révéler l'existence d'une phase qui apparaît en très clair et qui n'est ni de la silice (en clair) ni de la porosité (en noir). Les micrographies présentées sur la Figure IV - 12-b, sont réalisées à plus fort grossissement et révèlent l'existence d'un dépôt sur la paroi des porosités.

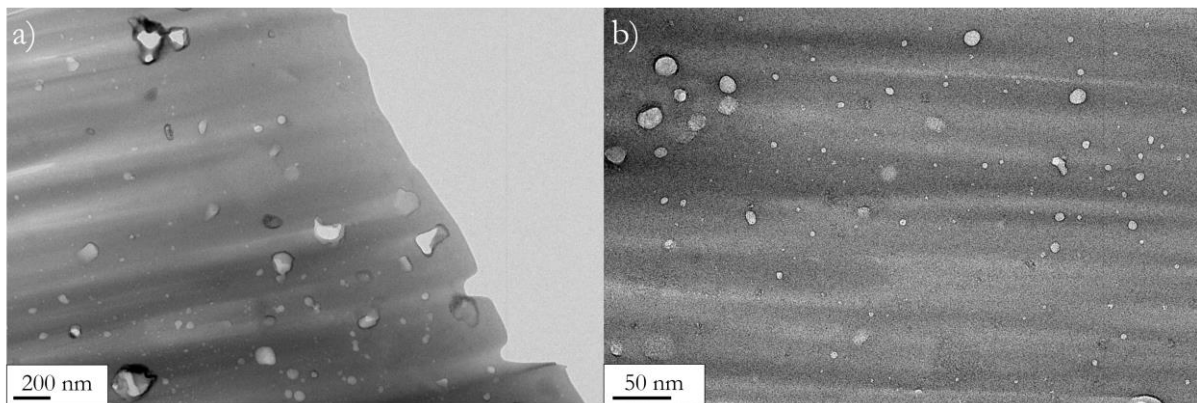


Figure IV - 11 : Micrographies obtenues par microscopie électronique à transmission sur l'échantillon dense à 200kV en a) avec un grossissement de 100kx et en b) 400kx.

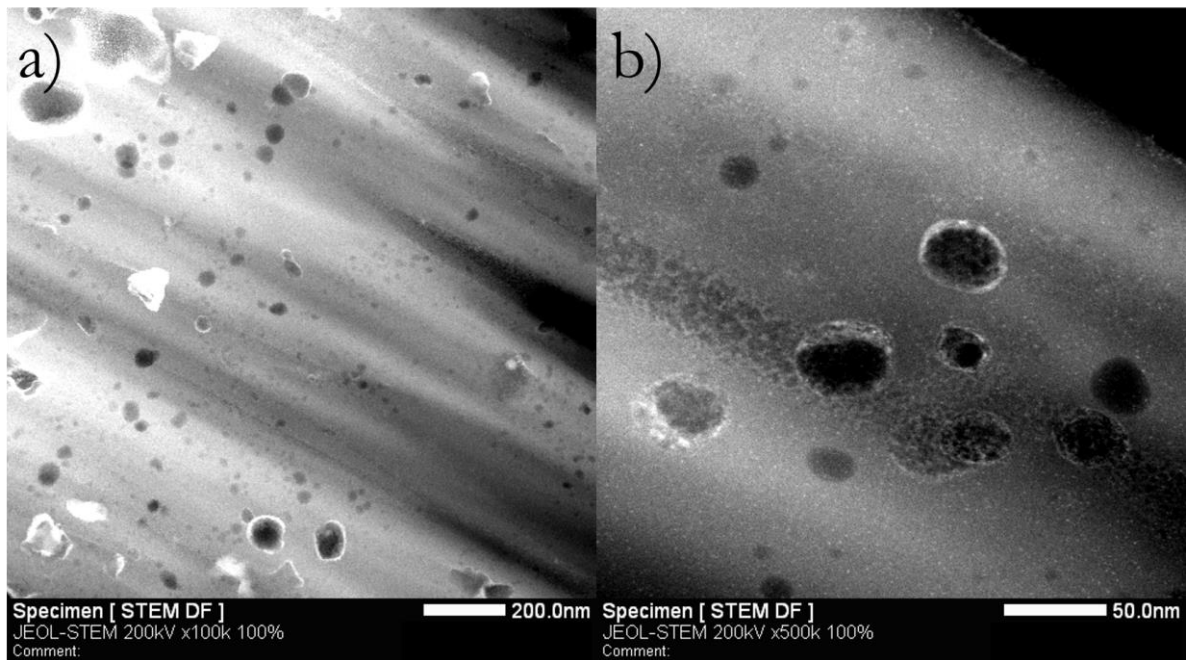


Figure IV - 12 : Micrographies obtenues par STEM en champ sombre à 200kV a) 100kx et b) 500kx de l'échantillon dense.

4.4.2.1.2 Echantillon poreux à $d_{rel} \approx 90\%$

La Figure IV - 13 montre la microstructure de l'échantillon poreux, la forme sphérique des particules de silice est conservée et la formation de cous de frittage entre les particules est observable. Une discontinuité est mise en évidence au niveau de ces zones de contacts, cette zone moins atténuante peut correspondre à une zone poreuse qui facilite la diffusion d'espèces dissoutes (Figure IV - 13-a). A noter également, la forme du ménisque similaire à celle observée en frittage conventionnel.

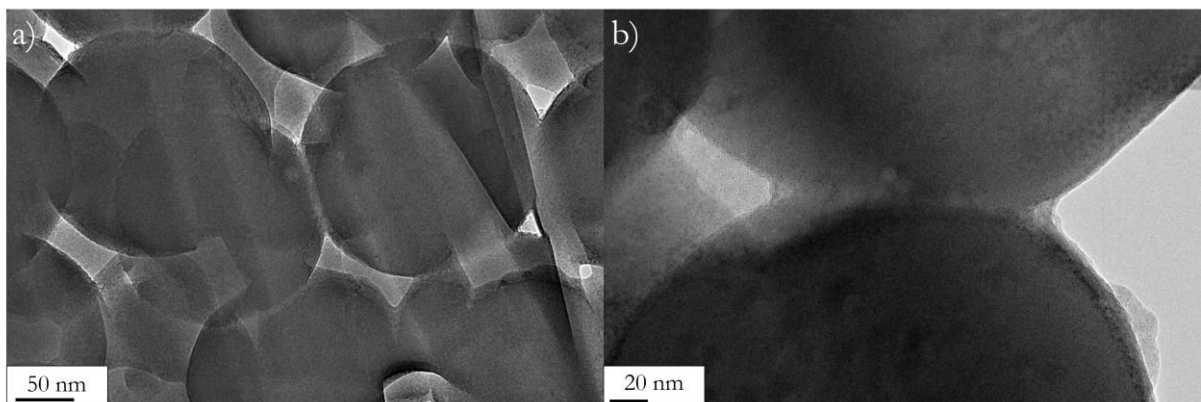


Figure IV - 13 : Micrographies obtenues par microscopie électronique à transmission sur l'échantillon poreux à 200kV en a) avec un grossissement de 400kx et en b) de l'échantillon poreux à 200kV et un grossissement de 500kx.

La Figure IV - 14 présente des micrographies obtenues par STEM en champ sombre. L'atténuation au niveau des zones de contact entre les particules est à nouveau mise en évidence. L'existence de ces discontinuités au niveau des contacts va dans le sens d'un mécanisme de dissolution - précipitation.

Cependant, la différence de contraste au niveau des cous pourrait aussi résulter soit d'un problème d'épaisseur dû à la redéposition de matière lors de la préparation de la lame TEM, soit de la présence d'un composé à base de sodium compte tenu des conditions d'élaboration (NaOH 10 M). Enfin et comme mentionné précédemment la porosité peut également impacter le contraste. A noter enfin, la formation d'une calotte sur une particule et à proximité de la zone de contact, qui semble délimitée par la présence d'une fissure (aspect plus sombre – contraste d'épaisseur). Cette calotte peut être causée par la diffusion d'une fissure dans le grain qui se serait propagée lors de la préparation de la lame TEM ou peut être représentative d'une précipitation irrégulière de la silice.

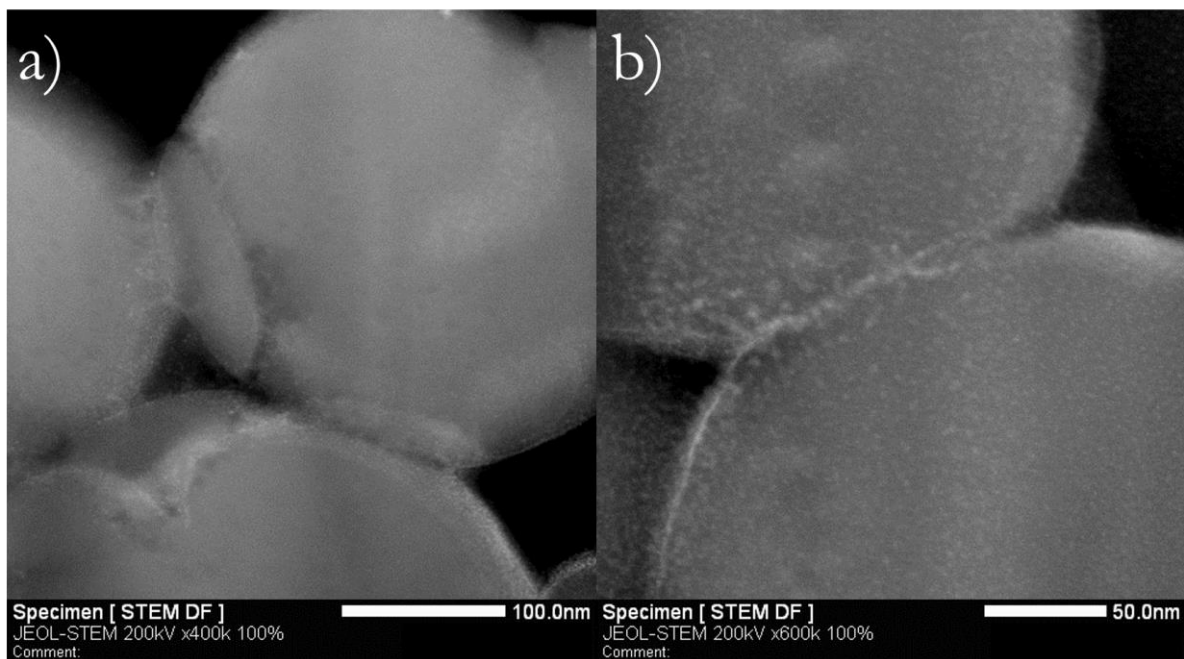


Figure IV - 14 : Micrographies obtenues par STEM en champ sombre à 200kV a) grandissement x400k et b) grandissement x600k

Une analyse chimique a été réalisée afin de sonder la répartition du silicium dans la zone de contact entre deux particules (Figure IV – 15). La présence dans la zone de contact d'un contraste plus clair pourrait être attribué à un composé à base de sodium ou à la présence du silicate de sodium. Aucune confirmation n'a cependant pu être obtenue à ce stade de l'analyse.

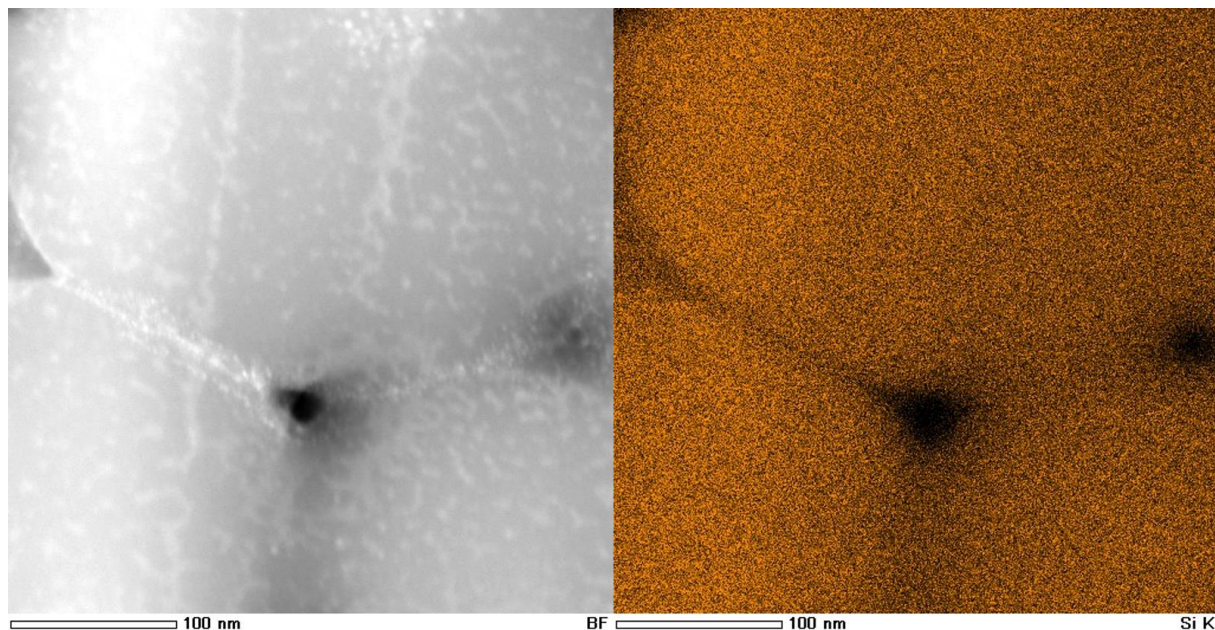


Figure IV - 15 : Micrographies obtenues par STEM en champ sombre a) image de la zone analysée et b) mapping des atomes de silicium.

4.5 Discussion

L'utilisation d'une presse automatique équipée d'un dilatomètre a permis de mesurer *in situ* l'évolution du retrait au cours du frittage de la silice par le procédé de frittage hydrothermal. Au cours du procédé et lors de la montée en pression, le volume de la porosité diminue, ce qui entraîne un départ de solvant. Le retrait mesuré est ainsi directement attribué à la densification. Toutefois, les paramètres pouvant impacter la mesure du retrait ont été identifiés : l'épaisseur du joint en Téflon, le serrage des vis qui permettent d'isoler le système, la température initiale de l'autoclave, la température de l'eau de refroidissement et les incertitudes liées à l'expérimentateur. Dans cette étude, tous les paramètres ont été contrôlés : les joints sélectionnés sont identiques à ceux utilisés pour établir le blanc, la température initiale est de 20 ± 1 °C, cette température est atteinte grâce à l'eau de refroidissement qui est réglée à 15 °C et le même expérimentateur a préparé ces expériences. Ensuite toutes les expériences ont été réalisées avec un volume identique de solvant (15 %vol) sous 350 MPa et 300 °C. Le contrôle de tous ces paramètres permet de comparer rigoureusement les valeurs de retrait entre chaque expérience pour l'ensemble des céramiques élaborées.

L'influence de l'ajout d'un minéralisateur, NaOH, sur l'avancement de la densification a pu être observée grâce à l'évolution du retrait durant le cycle de frittage, tout d'abord sur la rampe de chauffe puis sur le palier en température. Plus la concentration en minéralisateur est importante (entre NaOH 4 M et 10 M), plus le retrait est important sur la rampe de chauffe. Ensuite, sur le palier en température, un changement de pente est observé pour les concentrations les plus élevées en NaOH (8 et 10 M) qui peut être causé par la cristallisation en quartz- α comme déterminé par l'analyse DRX des différentes céramiques. Un comportement similaire a été identifié lors d'une étude dilatométrique du frittage de la silice par CSP⁴, mais dans le cas du CSP le système est ouvert et les paramètres de frittage différents (quantité de solvant de

20 %wt, concentration en NaOH de 5 M, température de 270 °C et pression de 430 MPa et la taille des particules est de 150 µm). Si le cycle température / pression est différent de celui utilisé par frittage hydrothermal ainsi que la taille des particules, l'évolution du retrait et l'étape de cristallisation sont néanmoins des étapes comparables avec le frittage de la silice par frittage hydrothermal. Pour une étude du frittage de la silice par CSP, la cristallisation en quartz- α est observée dès l'utilisation de NaOH 5M, alors qu'elle ne l'est pas par frittage hydrothermal de la silice avec une concentration 6 M de minéralisateur. Le système ouvert du CSP peut conduire à une augmentation de la concentration en NaOH du fait de l'évaporation de l'eau, ainsi la cristallisation doit en fait intervenir pour des concentrations en NaOH supérieures à 5 M lors du CSP, comme par frittage hydrothermal. Ces résultats viennent confirmer l'importance de la concentration en minéralisateur sur la cristallisation en quartz- α et la nécessité de bien la contrôler en fonction du procédé utilisé et des conditions de frittage. Le comportement observé confirme également les résultats des études précédentes sur l'influence de la concentration en minéralisateur par frittage hydrothermal, néanmoins les concentrations en minéralisateur utilisées dans ces travaux sont plus élevées que dans les études précédentes, qui ont été réalisées avec des particules de 50 nm²¹. La taille des particules et donc leur réactivité peut impacter l'étape de cristallisation. Il est également important de prendre en considération la désorption du solvant en fonction du protocole de mise en forme du cru et donc les modifications en termes de concentration en soude qui en résultent. Dans les études précédentes par frittage hydrothermal, 20 %wt de solvant ont été ajoutés à la poudre puis un cru était préparé par pressage uniaxial suivi d'un pressage isostatique. Toutes ces étapes peuvent impliquer une désorption plus ou moins rapide du solvant et donc une évolution de la concentration en minéralisateur.

Dans le cas du minéralisateur à 4 et 6 M, la densification de la silice est limitée, un début de formation de cou est observé mais la porosité reste encore importante. Ce comportement peut signifier que la phase liquide n'atteint jamais un état de sursaturation qui permettrait la précipitation des espèces dissoutes dans les porosités. Les résultats, par le biais de l'augmentation significative du retrait, montrent qu'une concentration d'au moins 8 M est nécessaire pour activer la densification.

La mise en place d'essais interrompus à des températures et des temps de palier spécifiques au vu des courbes de retraits, ont permis de mettre en évidence l'influence de la concentration en minéralisateur entre 8 M et 10 M sur la température du plateau de retrait. Cette stabilisation du retrait est atteinte à 260 et 280 °C respectivement pour 10 et 8 M de minéralisateur. Ensuite, les céramiques réalisées à 300 °C et 0 min de palier ne révèlent pas de phase cristalline par DRX, toutefois par IR des bandes assignées aux liaisons $Si - O^-(Na^+)$ ont pu être identifiées, tout comme le pic de cristallinité du quartz- α pour la céramique élaborée avec NaOH 10 M, à 300 °C et 0 min de palier. Ceci corrobore un début de germination de cristaux observé par MEB sur ce même échantillon. Ces différentes analyses permettent de mettre en évidence le piégeage du sodium dans la matrice de silice après frittage et de définir pour une concentration donnée la température de début de formation de la phase cristalline quartz- α . Pour optimiser la densification de la silice, un

compromis doit être trouvé entre la concentration optimale en NaOH pour activer suffisamment la dissolution et le couple température / temps de frittage pour éviter la formation de quartz- α .

Les mesures de masse volumique par différentes méthodes ont permis de déterminer avec précision le taux de densification pour les céramiques élaborées à 260 et 280 °C (sans palier) pour 10 et 8 M de minéralisateur, qui sont respectivement de 90 et 89%. L'ensemble des résultats montrent que les céramiques élaborées à partir de ces deux concentrations ont des comportements très proches. Une céramique de silice avec une densité supérieure à 90% n'avait jamais été réalisée jusqu'à présent par un procédé de frittage basse température. Des taux de densification supérieurs à 99% ont été obtenus par un procédé qui s'apparente à de la silicification. Les conditions étaient les suivantes : pressage isostatique de particules de silice dans de l'eau enrichie ou non en NaOH à 0,5M sous 430 MPa à température ambiante pendant 5 et 30 min, suivi d'une étape de séchage d'une semaine. La densité proche de 99% reportée dans ces travaux a été évaluée par analyse d'image²².

Une étude plus approfondie basée sur des techniques complémentaires de microscopies électroniques et des préparations spécifiques a été menée sur les céramiques préparées avec 10 M de minéralisateur afin de caractériser la formation des cous de frittage dans la zone de contact interparticulaire. La présence de discontinuités a clairement été mise en évidence dans les zones de contacts. Il s'agit ici d'un résultat inédit et significatif compte tenu des difficultés expérimentales (effets de charges, effets de la métallisation, résolution, préparation de l'échantillon, ...). L'existence de discontinuités aux zones de contact vont dans le sens d'un mécanisme de dissolution-précipitation. En effet, la présence de porosités de cette zone implique qu'après la dissolution de la silice dans la zone de contact, la diffusion des espèces dissoutes pourrait être facilitée *via* la phase liquide au travers de la porosité du cou de frittage jusqu'à une zone moins contrainte qui se trouve à l'extrémité du cou, au niveau du ménisque, proche de la porosité interparticulaire. Cependant l'analyse chimique de cette zone reste encore difficile à réaliser et à interpréter, certains clichés en champ sombre semblent indiquer la présence une phase d'une composition différente de la silice mais il n'est pas possible de discriminer cette influence d'un dépôt qui aurait eu lieu lors de l'ablation par les ions gallium. Néanmoins, une étude réalisée sur le frittage de la silice par CSP avec 5 M de NaOH révèle par STEM en champ sombre la présence d'une phase à l'interface de deux particules qui s'avère être un phase contenant du sodium par EDS⁴.

4.6 Conclusion

Dans cette étude l'influence du minéralisateur NaOH sur la densification de la silice a été appréhendée en détail grâce à la mise en place d'un dispositif de dilatométrie *in situ* adapté au procédé de frittage hydrothermal, et en s'appuyant sur une approche par essais interrompus et sur la complémentarité de nombreuses techniques de caractérisations. Le protocole mis en place pour la préparation des céramiques (décrit dans le chapitre 3) a permis de s'assurer d'un état initial parfaitement contrôlé. Le dispositif de suivi du retrait *in situ* durant le cycle de frittage est un point clé de l'étude. L'utilisation de concentrations élevées

en minéralisateur NaOH, 8 et 10 M, a permis de réaliser des céramiques de silice avec un taux de densification de 90 % pour des températures de 280 et 260 °C, respectivement, sans temps de palier. Ces conditions permettent d'éviter la cristallisation du quartz- α et d'atteindre un taux de densification inégalé à ce jour pour la silice. Les résultats obtenus montrent en effet que la cristallisation intervient à partir de 8 M de NaOH sur le palier à 300 °C, et dès 0 minute de palier à cette température lorsque la concentration en soude est de 10 M. Ces premiers signes de cristallisation de la phase quartz- α ont été mis en évidence par des analyses IR et par MEB.

La conservation de la phase amorphe lorsque 4 et 6 M de minéralisateur sont utilisés (frittage réalisé à 300 °C pendant 60 min), et la comparaison avec les résultats de travaux précédents, confirment l'importance de bien contrôler la concentration en minéralisateur présente dans le mélange poudre / solvant. En effet, le type de procédé (ouvert (CSP) ou fermé (hydro/solvothermal)), l'étape d'évaporation / désorption de l'eau lors de la montée en température, peuvent impacter la quantité de solvant et donc la concentration effective en soude. De plus, il apparaît dans le cadre d'études précédentes axées sur le frittage hydrothermal de nanoparticules de silice de 50nm, qu'un début de cristallisation est observé pour 1 M. Afin de mieux cerner l'influence de la taille des particules notamment en terme de réactivité solvant / particules, il serait intéressant de réaliser les expériences avec les mêmes concentrations en minéralisateur et la même quantité de solvant avec les particules de 300 nm, utilisées dans cette étude.

Une évaluation rigoureuse des densités relatives des céramiques a été possible grâce à l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisations. Les résultats ont montré que les valeurs de densité relative sont surévaluées par la méthode d'Archimède mais cette méthode reste très utile pour une première sélection des céramiques avant la mise en place d'une évaluation plus précise *via* la chaîne de caractérisation complète.

Des études microstructurales complémentaires ont été réalisées sur les matériaux denses et poreux de silice élaborés avec une concentration en soude de 10 M à une température de frittage de 260 et 160 °C sans palier. Elles ont permis d'observer les cous de frittage à différents stades de leur formation. La présence de discontinuités mises en évidence en particulier par des différences de contrastes, dans les zones de contact interparticulaire, confortent la contribution d'un mécanisme de dissolution-précipitation lors de la formation des cous de frittage. La présence de porosité dans ces zones peut favoriser la diffusion des espèces dissoutes transportées par la phase liquide jusqu'aux zones moins contraintes. Si l'analyse chimique des zones de contact reste à approfondir, la mise en évidence de ces discontinuités en relation avec les mécanismes de densification est un résultat inédit dans le domaine du frittage hydrothermal.

Finalement, l'ensemble des résultats présentés dans cette étude permet d'identifier et de mieux comprendre les étapes qui interviennent lors de la densification de la silice avec NaOH comme minéralisateur. Ceci a été possible grâce à l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisations complémentaires de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique. Les premières étapes du frittage sont guidées par un mécanisme de dissolution-précipitation (favorisé par une augmentation de la concentration en NaOH) suivi de la

nucléation et la croissance du quartz- α dont la cinétique de croissance sur le palier de température a été étudiée. Ainsi, le potentiel du procédé hydro / solvothérmal pour l'élaboration de céramiques de silice denses à 90 % a été démontré en réalisant des essais interrompus. Ensuite, la robustesse du dispositif de dilatométrie *in situ* a été validée. Les résultats obtenus montrent tout l'intérêt d'utiliser une presse automatique équipée d'un dilatomètre pour étudier le procédé hydrothérmal, qu'il s'agisse d'optimiser le frittage ou de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la densification. La prochaine étape est d'exploiter ce dispositif pour appréhender les mécanismes complexes de densification dans les premiers stades du frittage et déterminer les énergies d'activation associées.

Références

- (1) Aminzare, M.; Golestani-fard, F.; Guillon, O.; Mazaheri, M.; Rezaie, H. R. Sintering Behavior of an Ultrafine Alumina Powder Shaped by Pressure Filtration and Dry Pressing. *Mater. Sci. Eng. A* **2010**, *527* (16–17), 3807–3812. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.03.051>.
- (2) Zuo, F.; Saunier, S.; Marinel, S.; Chanin-Lambert, P.; Peillon, N.; Goeuriot, D. Investigation of the Mechanism(s) Controlling Microwave Sintering of α -Alumina: Influence of the Powder Parameters on the Grain Growth, Thermodynamics and Densification Kinetics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2015**, *35* (3), 959–970. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.025>.
- (3) Floyd, R.; Lowum, S.; Maria, J.-P. Instrumentation for Automated and Quantitative Low Temperature Compaction and Sintering. *Rev. Sci. Instrum.* **2019**, *90* (5), 055104. <https://doi.org/10.1063/1.5094040>.
- (4) Ndayishimiye, A.; Tsuji, K.; Wang, K.; Bang, S. H.; Randall, C. A. Sintering Mechanisms and Dielectric Properties of Cold Sintered (1-x) SiO₂ - x PTFE Composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2019**, *39* (15), 4743–4751. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.048>.
- (5) Bang, S. H.; Ndayishimiye, A.; Randall, C. A. Anisothermal Densification Kinetics of the Cold Sintering Process below 150 °C. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (17), 5668–5672. <https://doi.org/10.1039/D0TC00395F>.
- (6) Iler, R. K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Nachdr.; Wiley: New York, NY, 2004.
- (7) Sipos, P. M.; Hefter, G.; May, P. M. Viscosities and Densities of Highly Concentrated Aqueous MOH Solutions (M⁺ = Na⁺, K⁺, Li⁺, Cs⁺, (CH₃)₄N⁺) at 25.0 °C. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45* (4), 613–617. <https://doi.org/10.1021/je000019h>.
- (8) Ndayishimiye, A. Sur Un Nouveau Procédé de Frittage de Céramiques à Basse Température : Le Frittage Hydrothermal. Développement et Approche Mécanistique, 2017.
- (9) Tognonvi, M. T.; Soro, J.; Rossignol, S. Physical-Chemistry of Silica/Alkaline Silicate Interactions during Consolidation. Part 1: Effect of Cation Size. *J. Non-Cryst. Solids* **2012**, *358* (1), 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2011.08.027>.
- (10) Muroya, M. Infrared Spectra of SiO₂ Coating Films Prepared from Various Aged Silica Hydrosols. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64* (3), 1019–1021. <https://doi.org/10.1246/bcsj.64.1019>.
- (11) Vaculikova, L.; Plevova, E. Identification of Clay Minerals and Micas in Sedimentary Rocks. *Acta Geodyn. Geomater.* **2005**, *2* (2), 163.
- (12) Baláž, P. *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*; Process metallurgy; Elsevier Science B.V: Amsterdam ; New York, 2000.
- (13) Buckley, P.; Hargreaves, N.; Cooper, S. Nucleation of Quartz under Ambient Conditions. *Commun. Chem.* **2018**, *1* (1), 49. <https://doi.org/10.1038/s42004-018-0049-4>.
- (14) Muroya, M. Correlation between the Formation of Silica Skeleton Structure and Fourier Transform Reflection Infrared Absorption Spectroscopy Spectra. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, *157* (1–3), 147–155. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00054-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00054-0).
- (15) Lioi, D. B.; Cilwa, K. E.; McCormack, M.; Malone, M. A.; Coe, J. V. Infrared Spectral Model for Subwavelength Particles of Mixed Composition Based on the Spectra of Individual Particles with Calibration Data for Airborne Dust. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (44), 11297–11307. <https://doi.org/10.1021/jp405619e>.
- (16) Zhdanov, S. P.; Kosheleva, L. S.; Titova, T. I. IR Study of Hydroxylated Silica. *Langmuir* **1987**, *3* (6), 960–967. <https://doi.org/10.1021/la00078a014>.
- (17) White, R. L.; Nair, A. Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopic Characterization of Silica Dehydroxylation. *Appl. Spectrosc.* **1990**, *44* (1), 69–75. <https://doi.org/10.1366/0003702904085912>.
- (18) Mohammadnejad, S.; Provis, J. L.; van Deventer, J. S. J. Reduction of Gold(III) Chloride to Gold(0) on Silicate Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *389* (1), 252–259. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.08.053>.
- (19) Bozack, M. J.; Swanson, L. W.; Bell, A. E. Materials Considerations in Liquid Metal Ion Source Development. *J. Phys. Colloq.* **1986**, *47* (C2), C2-95-C2-100. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1986214>.

- (20) *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*; Zhou, W., Wang, Z. L., Eds.; Springer: New York, NY, 2007.
- (21) Ndayishimiye, A.; Largeteau, A.; Prakasam, M.; Pechev, S.; Dourges, M.-A.; Goglio, G. Low Temperature Hydrothermal Sintering Process for the Quasi-Complete Densification of Nanometric α -Quartz. *Scr. Mater.* **2018**, *145*, 118–121. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.10.023>.
- (22) Taveri, G.; Grasso, S.; Gucci, F.; Toušek, J.; Dlouhy, I. Bio-Inspired Hydro-Pressure Consolidation of Silica. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (48), 1805794. <https://doi.org/10.1002/adfm.201805794>.

Annexe

Démonstration Archimède

Définitions :

Masse sèche (m_1) : Masse équivalente au solide (ou bulk)

Masse imprégnée (m_3) : Masse équivalente au solide + masse de solvant imprégnée dans les pores

Masse immergée (m_2) : Masse équivalente au solide + masse de solvant imprégnée (m_2) – l'influence de la poussée d'Archimède sur le volume de la pastille

Explication masse immergée :

$$P_2 = P_3 + P_a$$

$$m_2 \times g = m_3 \times g - \rho_L \times V_D \times g$$

$$m_2 = m_3 - \rho_L \times V_D$$

Avec V_D le volume de solvant déplacé et ρ_L la masse volumique du solvant.

Détermination du volume et de la masse volumique apparente

Le volume apparent est égal au volume de solvant déplacé qui est déterminé à partir de la masse immergée (m_2) et de la masse imprégnée (m_3).

$$V_{app} = \frac{m_3 - m_2}{\rho_L}$$

$$\rho_{app} = \frac{m_1}{V_{app}} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_L$$

Détermination du volume et de la masse volumique solide (ou bulk) :

Le volume solide est égal au volume apparent moins le volume de solvant (V_L) imprégné dans les pores déterminés à partir de la masse sèche plus le volume de solvant.

$$m_3 = m_1 + m_L$$

Avec $m_L = V_L \times \rho_L$.

$$V_L = \frac{m_3 - m_1}{\rho_L}$$

$$V_s = V_{app} - V_L = \frac{m_3 - m_2}{\rho_L} - \frac{m_3 - m_1}{\rho_L}$$

$$V_s = \frac{m_3 - m_2 - m_3 + m_1}{\rho_L}$$

$$V_s = \frac{m_1 - m_2}{\rho_L}$$

$$\rho_s = \frac{m_1}{V_s} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \times \rho_L$$

Protocole de mesure de la masse volumique par la méthode d'Archimède :

Détermination de la masse éprouvette sèche (m_1)

Mesure de la masse de l'éprouvette après étuvage à 110°C. L'éprouvette est considérée comme sèche dès qu'il n'y a plus de variation de masse. Ensuite, il faut placer l'échantillon dans un dessiccateur, avant la pesée, pour qu'il refroidisse à température ambiante mais sous vide. La masse m_1 peut être mesurée.

Imprégnation de l'éprouvette

Placer l'éprouvette dans le dessiccateur, faire le vide ($P < 2500$ Pa, pendant 15min). A la fin de la mise sous vide, il faut vérifier qu'il n'y a pas de dégazage à l'aide d'un manomètre. Ensuite, on introduit le liquide d'imprégnation jusqu'à ce que l'éprouvette soit immergée sous 20mm de liquide. Puis, on rebranche la pompe afin, d'une nouvelle fois, mettre le système sous vide (30min). On coupe le vide et on laisse l'éprouvette 30min de plus dans le liquide, pour assurer une bonne pénétration du liquide dans l'éprouvette.



Figure A-IV 1 :
Dispositif de mesure de la masse apparente par Archimède.

Détermination de la masse apparente de l'éprouvette immergée (m_2)

Après l'étape d'imprégnation, il est possible de déterminer la masse apparente de l'éprouvette. Pour cela, il faut se munir d'un dispositif spécial (Figure A-IV 1), qui permet de déterminer m_2 . De plus, il faut mesurer la température du liquide, pour déterminer la masse volumique du liquide d'imprégnation.



Figure A-IV - 2 :
Dispositif de la mesure de la masse imprégnée.

Détermination de la masse de l'éprouvette imprégnée (m_3)

Après avoir sorti l'éprouvette du liquide, il faut éponger la surface de manière à ce qu'il n'y ait plus de gouttelettes, tout en évitant d'absorber le liquide imprégné. Peser ensuite l'éprouvette, tout en s'assurant que l'évaporation du liquide ne provoque pas de perte de masse lors de la pesée. Enfin, déterminer m_3 à l'aide du dispositif de mesure (Figure A-IV - 2).

Répéter le protocole de séchage, d'imprégnation et pesée. Si les résultats entre chaque mesure varient (>1%), il faut répéter la série jusqu'à ce que les résultats des mesures entrent dans le degré de précision de 1%.

La masse volumique mesurée par la méthode d'Archimède permet de remonter à la *masse volumique théorique* de notre matériau de manière très précise car elle prend en compte les défauts de surface de notre pastille (rugosité). Mais en revanche, les résultats dépendent très fortement de la précision des pesées et de l'expérimentateur. Si l'étape d'épongeage est mal effectuée, alors le volume de matière pesé sera surévalué et par la suite la masse volumique aussi. De plus, lorsque le matériau est très poreux cette incertitude n'est que plus élevée. Cette mesure présente des incertitudes et demande beaucoup de rigueur. C'est pourquoi, cette technique de mesure sera plutôt utilisée sur des matériaux dont la densité relative est supérieure à 90%.

Etude de la cinétique du frittage hydrothermal de céramiques : ZnO et silice

CHAPITRE 5

5 CHAPITRE 5 : Etude de la cinétique du frittage hydrothermal de céramiques : ZnO et silice

5.1 Introduction

Les résultats issus du chapitre précédent ont permis de mettre en évidence un taux de densification élevé de la silice au cours de la rampe de montée en température jusqu'à 260°C, en utilisant NaOH comme minéralisateur. Le frittage hydrothermal a ainsi montré son potentiel pour densifier de nouveaux matériaux tels que le quartz- α et la silice. L'étape suivante, qui sera développée dans ce chapitre, est la détermination des mécanismes de transport de matière qui interviennent lors du frittage hydrothermal de céramiques et les énergies d'activation associées grâce au suivi *in-situ* du retrait des céramiques au cours du frittage.

D'une façon générale, il existe différentes approches pour appréhender les mécanismes mis en jeu au cours de la densification. Par exemple les tracés des trajectoires de frittage (taille des pores en fonction de la taille des grains, taille des grains en fonction de la densité) sont largement exploités, ils permettent de mieux comprendre l'évolution microstructurale au cours du frittage ainsi que l'influence des paramètres expérimentaux. A partir des données issues de cartes de frittage, des hypothèses sur le mécanisme prédominant de transport de matière, pendant le cycle de frittage d'un matériau donné (frittage en phase solide), peuvent être posées². Compte tenu des différents procédés de frittage non-conventionnels, en particulier ceux sous contrainte (High Pressure (HP), Hot Isostatic Pressing (HIP), Spark Plasma Sintering (SPS)), plusieurs modèles analytiques ont été développés impliquant la déformation plastique, les lois de fluage. En particulier le modèle de Norton adapté de la loi de fluage des matériaux denses décrite par Mukherjee et Dorn³ a été appréhendé par différentes approches pour décrire le comportement, lors du frittage sous charge par HP et SPS, par Bernard Granger *et al.*², Guyot *et al.*⁴, Abouaf *et al.*⁵.

Pour déterminer les mécanismes de la première étape du frittage plusieurs méthodes expérimentales sont utilisées. Des méthodes dites « isothermes », pour lesquelles une étude à température constante est réalisée et des méthodes « anisothermes » où la rampe de chauffe doit être constante. Ces deux voies visent à identifier les mêmes caractéristiques, à partir de la mesure du retrait. L'étude cinétique du frittage consiste à caractériser l'étape limitante (celle dont la cinétique est la plus faible) du point de vue de son énergie d'activation et de son mécanisme qui peut être un transport par diffusion ou une réaction. Dans le cas du transport, l'étude cinétique contribue à identifier la localisation des flux de matière. L'étude dite « isotherme » consiste à réaliser des isothermes au cours desquelles le retrait est mesuré. Ainsi, la localisation du transport de matière et l'énergie d'activation de l'étape limitante peuvent être déterminées, à partir d'équations cinétiques issues du modèle à deux particules sphériques de Coble⁶, qui caractérise la première étape post-réarrangement. Ce modèle pose des hypothèses telles que le rayon des particules, considéré constant, ainsi que la forme des particules assimilées à des sphères. Il est aussi possible de déterminer ces énergies d'activation à partir d'une approche « anisotherme », aussi appelée Constant Rate of Heating (CRH). Cette

approche est basée sur la mesure de retrait lors de la montée en température. Dans le cas du frittage hydrothermal, la majorité du retrait est obtenu sur la rampe de chauffe, c'est la raison pour laquelle une étude anisotherme semble adéquate à l'étude cinétique du frittage hydrothermal. De plus, une étude anisotherme est moins chronophage qu'une étude isotherme pour laquelle les temps d'expériences sont beaucoup plus longs. Cependant, il existe une approche isotherme plus atypique, lors de laquelle des paliers de température successifs sont réalisés. Cette méthode est appelée Stepwise Isothermal Densification (SID). Ainsi, entre chaque isotherme il est possible de déterminer une énergie d'activation et sur les isothermes il est possible de déterminer le coefficient de transport de matière. Les équations permettant de déterminer ces données seront présentées dans la suite du chapitre.

Dans ce chapitre, une étude cinétique de la première étape du frittage sera réalisée en utilisant une approche anisotherme avec plusieurs rampes de chauffe par la méthode CRH, et une étude isotherme avec la méthode SID, grâce à la mesure du retrait. Premièrement, une étude cinétique sera réalisée sur un matériau modèle, l'oxyde de zinc (ZnO). La cinétique du frittage de ZnO a été très étudiée dans le cadre du frittage conventionnel^{7,8}, mais également dans le cas du frittage sous contrainte⁹⁻¹¹ et aussi par CSP¹². Ce matériau modèle va nous permettre de montrer la complémentarité des deux approches. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication¹³. Ensuite, l'étude préliminaire de la cinétique de frittage de la silice sera présentée.

5.1.1 Etude cinétique du frittage de céramiques

L'approche anisotherme¹⁴⁻¹⁷ a été appliquée au frittage de céramiques telles que l'alumine¹⁸⁻²⁰, la zircone^{21,22} et ZnO^{11,23-26}. Cette approche a aussi été appliquée à l'étude du frittage de ZnO par CSP¹². De plus, quelques études cinétiques utilisent l'approche anisotherme en complément d'une approche isotherme^{14,19,27,28}. Toutes ces études cinétiques du frittage sont basées sur l'utilisation du modèle de frittage à deux particules, décrit dans les années 60 par Coble⁶ et Johnson²⁹.

5.1.1.1 Loi cinétique : Modèle à deux particules

La réduction de l'énergie interfaciale durant le frittage est liée à la croissance de cous interparticulaires conduisant ainsi vers l'équilibre thermodynamique. Les modélisations des cinétiques de croissance des contacts entre particules et de densification ont été largement développés à partir du modèle simplifié de deux particules sphériques et particulièrement dans le cas du frittage libre. Ces modèles simplifiés conduisent à une approximation correcte des cinétiques de l'étape initiale du frittage naturel induit par les tensions de surface, post réarrangement des particules, et qui correspondent à la croissance des contacts entre grains. Cette étape est considérée valide jusqu'à la coalescence des cous, c'est-à-dire pour des valeurs de retrait comprises entre 4% à 10% en fonction de la compacité initiale de la poudre et de l'arrangement initial des particules.

Pour un arrangement hexagonal, le modèle peut être utilisé jusqu'à 4 % de retrait total alors que pour un arrangement cubique celui-ci sera valable jusqu'à 10 %. Une bonne appréciation de la cinétique de frittage

de la première étape sera possible si le domaine étudié se situe dans cette gamme de retrait. Ensuite, des hypothèses géométriques à l'échelle du contact entre les particules, sont aussi posées, telles que l'évolution de la forme sphérique ainsi que de la taille des particules qui sont considérées constantes lors cette première étape du frittage.

Pour déterminer le volume de matière qui se déplace le long du cou (zone grise sur la Figure V - 1), il est nécessaire de déduire l'évolution du volume (zone rouge sur la Figure V - 1), causée par le transport de matière au travers du cou, de surface A , permettant aux particules de se rapprocher. Cette évolution de volume, déduite par l'introduction du flux de matière J et du volume molaire Ω du matériau, est décrite par l'Équation V - 1^{6,30-32} :

Équation V - 1

$$\frac{dV}{dt} = JA\Omega$$

Sur la base de cette Équation V - 1 et des hypothèses géométriques présentées ci-dessus, est déterminée l'équation cinétique du modèle à deux particules^{6,30,31,33} (Équation V - 2) :

Équation V - 2

$$\varepsilon'(t) = K_0(T)e^{-\frac{Q}{RT}} \varepsilon^{1-p}$$

Avec ε le retrait équivalent à $\Delta L/L_0 = h/a$, (L_0 épaisseur initiale de l'échantillon et ΔL l'évolution de cette épaisseur), K_0 est une fonction de la température absolue T ¹⁴ avec $K_0(T) = k_0/T$ pour le transport diffusif où k_0 une constante, t le temps, Q l'énergie d'activation du mécanisme de transport de matière, R la constante des gaz parfaits, T la température (K) et p le coefficient du mécanisme de transport de matière^{6,30,31,33}.

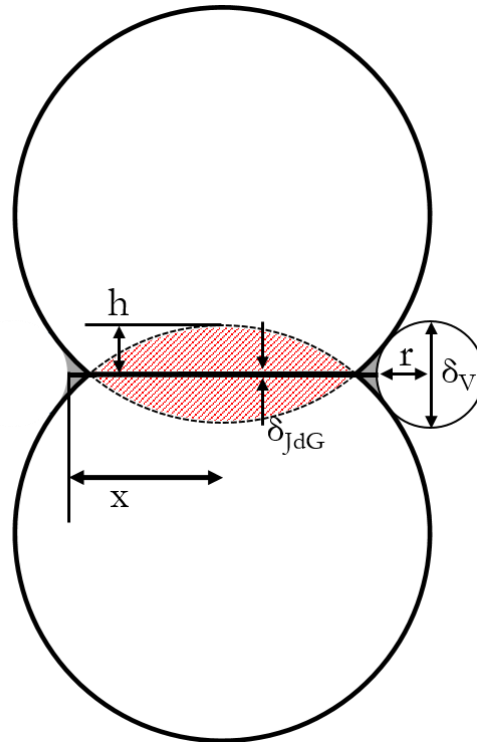


Figure V - 1 : Représentation schématique du frittage de deux particules sphériques. Avec a : le rayon de la particule, h : le rapprochement des particules, x : le rayon du contact et r : le rayon de courbure du cou de frittage. δ_{JdG} et δ_V sont respectivement les épaisseurs du joint de grain et du bord extérieur du cou.

5.1.1.2 Introduction au coefficient de transport p :

5.1.1.2.1 Le frittage en phase solide :

Dans cette partie seront présentées les différentes définitions proposées dans la littérature, du coefficient du mécanisme de transport de matière pour le frittage naturel en phase solide. Dans certains ouvrages il sera noté « n » et dans d'autres « p ». Par exemple, Coble⁶ utilise les deux notations, le « n » est le coefficient dépendant de la loi de croissance des cous (Équation V - 3) alors que le « p » lui dépend de la loi de l'évolution du retrait (Équation V - 4).

Équation V - 3⁶

$$\left(\frac{x}{a}\right)^n = F(T) \times t$$

Avec $F(T) = F(D\gamma\delta^3/a^m kT)$, avec D le coefficient de diffusion de lacunes, γ l'énergie de surface, δ^3 le volume de lacunes, a le rayon des particules, m une constante, k la constante de Boltzmann et T la température.

Équation V - 4⁶

$$(\varepsilon)^p = B(T)t$$

Avec $B(T) = B(D\gamma\delta^3/a^m kT)$.

Ces coefficients n et p sont significatifs du mécanisme de transport limitant la densification. Ils définissent les mêmes mécanismes, les valeurs dépendent de la source de matière et des modes de diffusion. Leur valeur peut aussi dépendre du développement analytique réalisé. En effet, selon les équations de frittage établies, différentes valeurs sont obtenues. Quelques exemples sont présentés.

Dans le cas où le retrait est défini comme $\varepsilon = h/a$, (Figure V - 1), si les valeurs de retrait respectent les limites de 4 à 10 % alors l'approximation géométrique au niveau du contact $h \approx r \approx x^2/2a$ est vérifiée. En remplaçant la valeur de h par $x^2/2a$ alors le retrait devient, $\varepsilon = (x/2a)^2$. Ainsi, apparaît la relation $p = n/2$ à partir de l'Équation V - 3⁶ et l'Équation V - 4⁶ (voir Tableau V - 1).

Autre exemple, issu de l'étude de Woolfrey et Bannister¹⁴ pour laquelle une approche anisotherme est utilisée pour l'étude de la première étape du frittage, l'équation cinétique utilisée est de la forme (Équation V - 5) :

Équation V - 5

$$\varepsilon'(t) = K_0(T) \frac{e^{-\frac{Q}{RT}}}{\varepsilon^n}$$

Dans ce cas, la relation entre n et p , à partir de l'Équation V - 2, devient, $p = n - 1$.

L'étude de Ghosh *et al.*²⁶ pour laquelle l'équation est de la forme (Équation V - 6) peut également être mentionnée :

Équation V - 6

$$\varepsilon'(t) = K_0(T) e^{-\frac{Q}{RT}} \varepsilon^{1-\frac{1}{n}}$$

Dans ce cas, $p = 1/n$. Ces exemples montrent l'attention qu'il est nécessaire de porter à l'analyse des coefficients de transport selon les différentes études. Le Tableau V - 1 rassemble les valeurs de n (Équation V - 3⁶) et de p (Équation V - 4⁶), dans le paradigme de Coble, correspondant aux mécanismes de transport densifiant (4 et 5) et non densifiant (1, 2 et 3) (Figure V - 2) rencontrés lors du frittage naturel en phase solide.

Tableau V - 1 : Valeurs des coefficients n et p en fonction du mécanisme de diffusion et de sa source pour le frittage en phase solide^{34,35}.

Mécanisme	Nature du déplacement	Source de matière	n	p
1	Evaporation condensation	Surface	3	-
2	Surfacique	Surface	7	-
3	En volume	Surface	5	-
4	En volume	Joint de grains	4	2
5	Joint de grains	Joint de grains	6	3

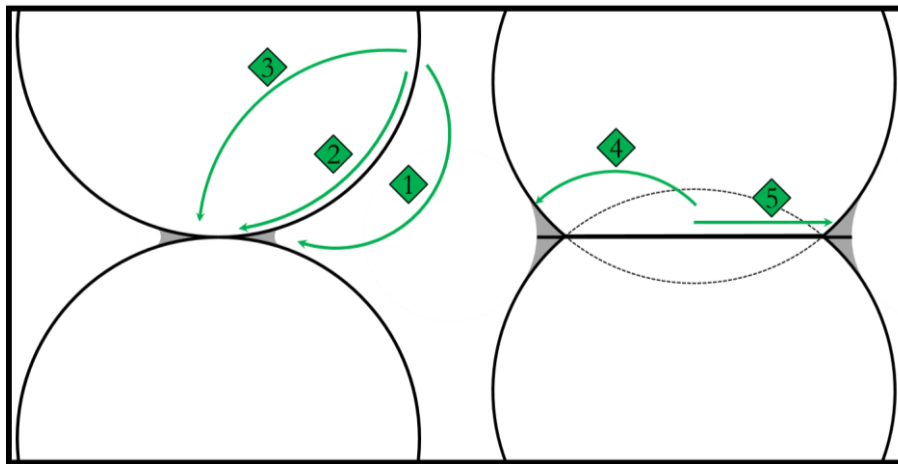


Figure V - 2 : Représentation schématique des mécanismes densifiants (4, 5) et non-densifiants (1, 2 et 3) rencontrés lors du frittage en phase solide. Les flèches vertes décrivent le trajet emprunté par la matière de sa source à sa destination.

5.1.1.2.2 Le frittage en phase liquide

Dans le cas du frittage en phase liquide, une phase liquide est présente au cours du traitement thermique et les mécanismes qui entrent en jeu lors de la densification sont différents de ceux rencontrés lors du frittage en phase solide. En effet, la présence d'une phase liquide implique des chemins de diffusion de matière différent de ceux observés lors du frittage en phase solide.

Le frittage hydrothermal n'est pas défini comme un frittage en phase liquide même si une forte analogie peut être faite en raison de la présence d'une phase liquide qui assure un processus de diffusion plus rapide. Comme pour le frittage en phase liquide, la présence de cette phase liquide joue un rôle sur la densification en favorisant le réarrangement des particules ainsi que leur dissolution. Il semble ainsi pertinent de décrire plus en détail les mécanismes et les coefficients de transports de matière relatifs au frittage en phase liquide.

Le frittage en phase liquide, peut être effectué avec ou sans l'application d'une contrainte extérieure, il est composé de trois étapes^{36,37} pour lesquelles la phase liquide au sein de l'empilement granulaire joue un rôle prépondérant. Une première étape de réarrangement des particules, suivie d'une étape de dissolution-précipitation (les phénomènes de solubilité et de diffusion *via* le liquide sont prépondérants) et pour finir une étape de grossissement granulaire par un mécanisme de coalescence ou de mûrissement d'Ostwald.

La première étape de réarrangement intervient grâce à la présence d'un film liquide à la surface des particules, qui va conduire à la formation de ménisque entre les particules. La courbure du ménisque, fonction de l'angle de contact, induit la présence de forces capillaires qui permettent au système de tendre vers un équilibre qui correspond à un empilement ordonné des particules³⁸. Ainsi, le rapprochement des particules sera optimisé, à l'état initial, par la présence de la phase liquide qui joue le rôle de lubrifiant et permet le glissement des particules les unes sur les autres sous l'effet des différentes contraintes existant au sein de l'empilement. Cette étape est suivie de l'étape de dissolution-précipitation (Figure V - 3) induite par la compression entre les particules (Figure V - 3 – flèches noires) générée par la tension du ménisque (Figure V - 3 – flèches bleues). L'étape de dissolution-précipitation est divisée en trois étapes. La dissolution de la phase solide vers la phase liquide (Figure V - 3 – étape 1) suivie de la diffusion des espèces dissoutes (Figure V - 3 – étape 2) pour finir par leur précipitation (Figure V - 3 – étape 3). La solubilité du solide dans le liquide est plus élevée aux points de contact, les forces capillaires induites par le ménisque formé à l'interface de deux particules implique une contrainte en compression ($P = \gamma_{LV}/r$) des particules ce qui initie la dissolution des particules. Ensuite, les espèces dissoutes sont transportées *via* la phase liquide vers des zones moins contraintes à l'interface liquide / solide / vapeur. Ce mécanisme contribue à la densification. Enfin, la dernière étape est le grossissement des grains par coalescence (croissance contrôlée par la diffusion qui conduit à une augmentation de la taille moyenne des particules) ou par murissement d'Ostwald. Dans ce dernier cas les plus petites particules vont se dissoudre pour précipiter sur les plus grosses particules, c'est un mécanisme qui permet d'éliminer la porosité mais qui ne conduit pas forcément à un rapprochement des centres des particules.

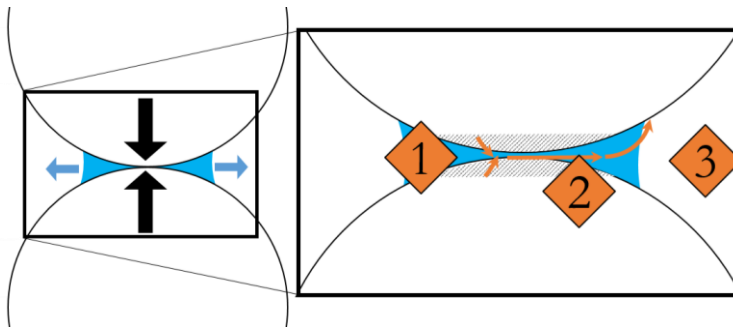


Figure V - 3 : Représentation schématique des mécanismes de dissolution-précipitation rencontrés lors du frittage en phase liquide : 1) Dissolution, 2) la diffusion et 3) la précipitation. Les flèches noires représentent la compression entre les particules induite par la tension dans la phase liquide schématisée par les flèches bleues.

Tableau V - 2 : Valeur du coefficient p en fonction du mécanisme limitant pour le frittage en phase liquide³⁶.

Mécanisme	Mécanisme limitant	p
1	Réaction (Dissolution)	2
2	Diffusion dans le film liquide inter particulaire	3
3	Précipitation	-

La cinétique de frittage qui va être étudiée dans cette partie se concentre sur la première étape du frittage. Dans le cas du frittage en phase liquide, la première étape débute après l'étape de réarrangement, c'est-à-dire lors l'étape de dissolution-précipitation.

Comme pour le frittage en phase solide, les mécanismes du frittage en phase liquide ont été étudiés au début des années 60 par Kingery^{36,39}. Le modèle à deux particules a lui aussi été étudié et appliqué à ce type de frittage³⁶. Les lois cinétiques des mécanismes de frittage intervenants lors de l'étape de dissolution-précipitation sont régis par deux chemins de transport. Si l'étape limitante de la densification est la réaction ($p=2$) alors l'évolution du retrait s'écrit :

Équation V - 7

$$\varepsilon = (K_1(T))^{\frac{1}{2}} r^{-1} t^{\frac{1}{2}}$$

Avec $K_1(T) = 2k_2k_3\gamma_{LV}C_0V_0/k_1RT$, où k_1 , k_2 et k_3 sont des constantes, γ_{LV} est l'énergie de surface liquide/vapeur, C_0 est la concentration en espèces dissoutes à T_0 et V_0 le volume du matériau à T_0 , r le rayon initial des particules et t le temps. Considérant l'évolution du rayon des particules comme constant, l'évolution de retrait décrit dans l'Équation V - 7 peut s'écrire, après simplification, (Équation V - 8) :

Équation V - 8

$$\varepsilon = K'_1(T) t^{\frac{1}{2}}$$

Si l'étape limitante est la diffusion ($p=3$) alors l'équation s'écrit :

Équation V - 9

$$\varepsilon = (K_2(T))^{\frac{1}{3}} r^{-\frac{4}{3}} t^{\frac{1}{3}}$$

Avec $K_2(T) = 6k_2\delta D\gamma_{LV}C_0V_0/k_1RT$, où k_1 et k_2 sont des constantes, δ l'épaisseur du joint de grains, D le coefficient de diffusion des espèces dissoutes dans le liquide.

En faisant la même hypothèse que précédemment sur le rayon des particules, l'Équation V - 9 peut alors s'écrire :

Équation V - 10

$$\varepsilon = K'_2(T)t^{\frac{1}{3}}$$

La comparaison entre l'Équation V - 8 et l'Équation V - 4 permet d'identifier un coefficient p égal à 2 significatif d'une densification contrôlée par la réaction et à partir de l'Équation V - 10, le coefficient p est égal à 3 pour une densification contrôlée par la diffusion. Kingery a établi que seule la réaction ou la diffusion lors du mécanisme de dissolution-précipitation pouvaient être des étapes limitantes à la densification^{36,39}. De ce fait, il n'y a pas de coefficient équivalent à un mécanisme contrôlé par l'étape de précipitation.

5.1.1.2.3 Frittage sous-contrainte extérieure :

Tout d'abord les premières esquisses de réflexion autour des mécanismes de densification du frittage sous contrainte ont été basées sur des modèles d'écoulement plastique⁴⁰. Il a été montré que des lois macroscopiques de déformation sont compatibles avec un fluage diffusionnel (faisant intervenir les lacunes) de type Nabarro- Herring^{41,42}. Cependant, le fluage par diffusion de lacunes n'est pas un mécanisme uniquement attribué à l'application d'une contrainte extérieure, il a été défini par Coble dans le cas du frittage naturel⁶. De plus, un mécanisme de fluage par déformation plastique peut également intervenir selon la taille des grains⁴². Coble a montré, toujours sur le modèle à deux particules, que l'application d'une contrainte uniaxiale ne modifie pas de façon générale l'équation cinétique de frittage (Équation V - 2), excepté la constante K_0 de l'Équation V - 2⁶. En effet cette constante dépend, dans ce cas, de la pression appliquée et s'écrit :

Équation V - 11

$$K_0(T) = \frac{k_0}{T} = \frac{k'_0}{T} \left(\gamma + \frac{p_A a}{\pi} \right)$$

Avec γ la tension de surface, p_A la pression appliquée et k'_0 une constante.

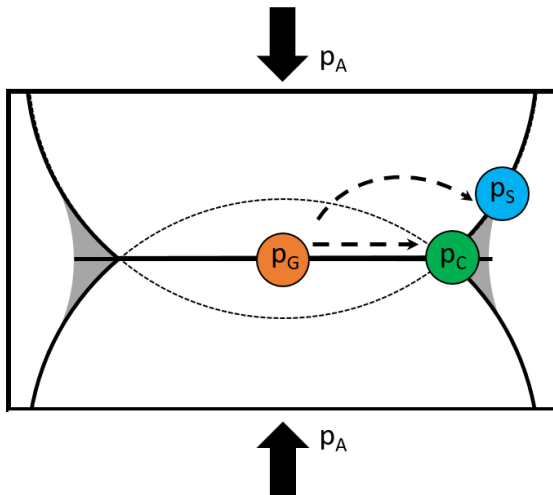


Figure V - 4 : Représentation schématique des mécanismes de transport rencontrés lors du frittage sous-contrainte. Du point G au point C : transport dans le joint de grain et du point G au point S : transport en volume.

Le terme $(\gamma + (p_A a / \pi))$ de l'Équation V - 11 est dérivé de la différence de pression qu'il existe entre le centre du contact interparticulaire, noté p_G sur la Figure V - 4, et le cou de frittage, noté p_C sur la Figure V - 4. Cette différence de pression est notée $\Delta p = p_C - p_G$, avec $p_C = -(\gamma / r)$ et $p_G = (p_A a / \pi r)$. Les termes sont identiques à ceux décrits Figure V - 1 et p_A est la pression appliquée. Dans ce cas de figure, $\Delta p = -1/r (\gamma + p_A a / \pi r)$. Des calculs numériques ont été réalisés en négligeant la tension de surface par rapport à la pression appliquée, dans ces conditions les calculs ont montré la validité de $\Delta p = -(p_A a / \pi r)^{(13)}$.

Dans le cas où $p_G \gg p_C$, alors le transport de matière peut s'effectuer du centre du joint de grain vers le cou de frittage, dans ce cas le coefficient de transport de matière, p , est de 3 (Tableau V - 1). Toutefois, comme $p_G \gg p_S$ alors le chemin de transport de matière peut aller du joint de grain vers la surface en passant par le volume de la particule. Dans ce cas le coefficient de transport correspond à $p = 2$ (Tableau V - 1).

5.1.1.3 Application du modèle à deux particules au frittage hydrothermal

Dans le cas du frittage hydrothermal, d'autres mécanismes entrent en jeu lors de la densification. En se basant sur l'analogie entre le frittage hydrothermal et les mécanismes observés en géologie, il apparaît que la pression appliquée au système est le principal facteur impliquant la dissolution sous-contrainte comme mécanisme moteur de la densification, favorisée par la présence d'un gradient de contrainte intragranulaire⁴³⁻⁴⁶. Ces gradients de contraintes entraînent un changement de l'équilibre mécano-chimique à l'interface liquide / solide qui conduit à un gradient du potentiel chimique dans le film liquide, entre la zone de contact (Figure V - 5 – p_G) et l'extrémité du film liquide (Figure V - 5 – p_C). Lors du frittage hydrothermal une phase liquide est ajoutée à l'état initial, ce qui implique la présence d'une interface solide / liquide ainsi, l'équilibre mécano-chimique à cette interface est contrôlé par la saturation de la phase liquide en espèces dissoutes. Le taux de saturation, C^* , est contrôlé par le gradient de pression entre le solide et la phase liquide, son évolution est définie par l'équation suivante⁴⁷⁻⁴⁹ :

Équation V - 12

$$C^* = C_0^* e^{\frac{\Omega(p_{solide} - p_{liquide})}{RT}}$$

Où C_0^* est le taux de saturation sans la présence de contrainte extérieure, p_{solide} la pression dans la particule dans la zone de contact (Figure V - 5 – p_C), $p_{liquide}$ la pression de la phase liquide et Ω le volume molaire.

Même si les valeurs des pressions p_C et p_S sont très proches il existe tout de même un gradient de pression ($p_S > p_C$) à la surface de la particule qui va générer un gradient de l'espèce dissoute à proximité de l'interface. De ce fait, le gradient de pression entre le cou (point C) et la surface (point S) (Figure V - 5) implique un déplacement de matière du cou vers la surface de la particule. Ainsi, la dissolution au niveau du contact (point G) est suivie du transport des espèces dissoutes *via* le film liquide, puis d'une précipitation au niveau de la surface de la particule. Ce mécanisme de dissolution / diffusion / précipitation est semblable à celui décrit par Kingery^{36,39}, présenté section 5.1.1.2.2. Si la réaction de dissolution contrôle la cinétique de frittage alors le coefficient de transport est $p = 2$ et si le mécanisme limitant est la diffusion de l'espèce dissoute dans le film liquide, $p=3$.

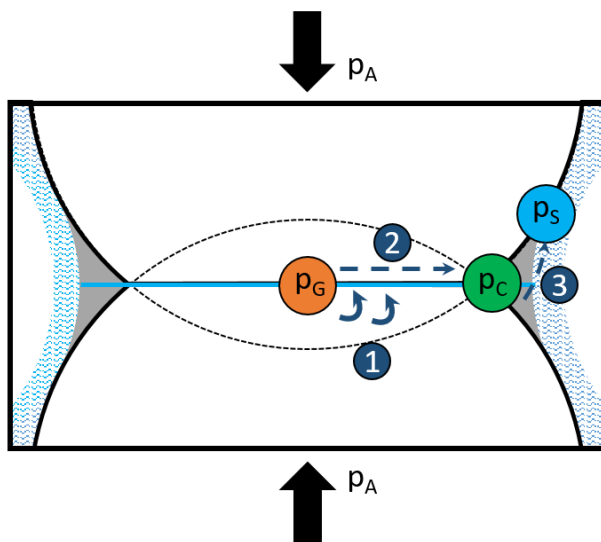


Figure V - 5 : Représentation schématique des mécanismes de frittage pouvant être rencontrés lors du frittage hydrothermal. Du point G au point C : transport dans le film liquide interparticulaire, représenté en bleu, du point G au point S : transport en volume et du point C au point S : transport du cou vers la surface. Avec les trois étapes de 1) dissolution, 2) diffusion dans le film liquide et 3) la précipitation.

De plus, afin de pouvoir utiliser la loi cinétique (Équation V - 2) dans le cadre du procédé de frittage hydrothermal, il est nécessaire de vérifier que la transmission de la contrainte appliquée est isotrope (section 5.1.1.2.3). La Figure V - 6 illustre le mécanisme de glissement entre les particules associé au retrait qui permet en partant d'une contrainte uniaxiale, de retrouver une distribution isotrope de la contrainte. Tout d'abord, il est nécessaire de faire l'hypothèse que les frottements entre les particules sont négligeables. Ensuite, l'application d'une pression uniaxiale sur deux particules, dont le contact n'est pas perpendiculaire à la

direction de la pression appliquée, permet d'obtenir un champ de contrainte isotrope (Figure V - 6-a). La formation d'un contact entre les particules est initié ce qui implique du retrait, aboutissant à une distribution anisotrope du champ de contrainte (Figure V - 6-b). Le phénomène de glissement des particules associé au retrait permet d'obtenir une distribution isotrope de la contrainte (Figure V - 6-c - d). Ce phénomène de glissement est, dans le cas du frittage hydrothermal, facilité par la présence d'une fine couche de liquide entre les particules. Il devient ainsi possible d'appliquer le modèle à deux particules, démontré comme approprié pour un système sous pressage isostatique par Coble⁵⁰. La relation entre la pression appliquée et la pression au centre du joint de grain s'écrit :

Équation V - 13

$$p_G = \frac{4p_A a^2}{Zx^2} = \frac{p_A a}{Zr}$$

Une forme identique à cette relation a été établie, faisant apparaître la compaction de la poudre, D^{51-54} :

Équation V - 14

$$p_G = \frac{4p_A a^2}{ZDx^2} = \frac{p_A a}{ZDr}$$

L'Équation V - 13 et l'Équation V - 14 font apparaître la définition des contraintes de contact pour un système sous pression isostatique. Elles mettent en évidence que la fonction K_0 n'est pas uniquement dépendante de la température, comme cela est démontré pour le modèle cinétique simplifié à deux particules (Équation V - 11), elle peut aussi être dépendante du nombre de coordination et de la densité du compact granulaire (Équation V - 15).

Équation V - 15

$$K_0(T, Z, D) = \frac{k'_0}{T} \left(\gamma + \frac{p_A a}{ZD} \right)$$

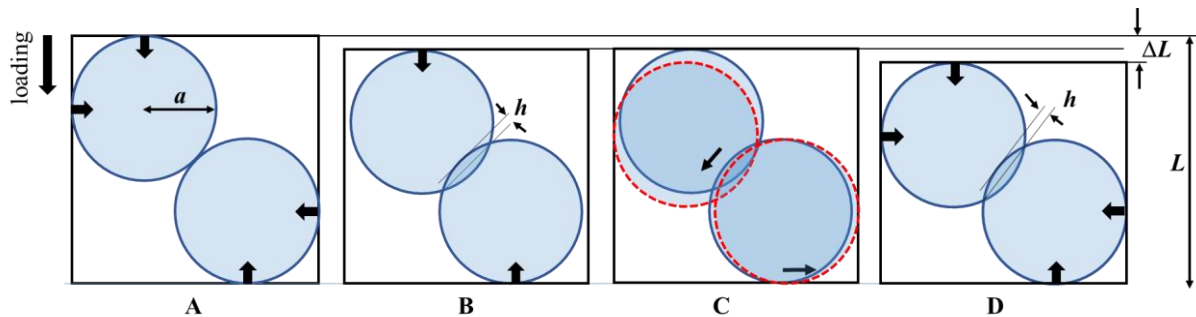


Figure V - 6 : Représentation schématique du mécanisme de glissement entre les particules associé avec du retrait qui permet de retrouver un pressage isostatique. A) Deux particules sous contrainte isostatique ; B) retrait entre deux particules ; C) phénomène de glissement favorisant le réarrangement et D) rétablissement d'un champ de contrainte isotrope.

5.1.2 Méthodologie de la caractérisation des mécanismes de frittage

Le modèle de frittage à deux particules, a été démontré comme applicable au procédé de frittage hydrothermal. L'utilisation de ce modèle par deux approches, isotherme et anisotherme, va être présentée dans cette partie. L'approche anisotherme, dépend de l'évolution du retrait pendant la rampe de montée constante en température. L'approche isotherme par paliers est également basée sur la mesure du retrait mais dans ce cas, le profil thermique est constitué de l'enchaînement successif d'isothermes. Ces deux approches visent l'étude des mécanismes de transports de matière qui interviennent lors de la première étape du frittage.

5.1.2.1 Approche anisotherme

La méthode anisotherme se caractérise par la mesure d'un retrait lors d'une rampe en température constante (α). Cette méthode empirique permet de déterminer l'énergie d'activation et le coefficient de transport de matière à partir d'une loi cinétique. La première étape du développement est l'intégration de la loi cinétique à deux particules sphériques (Équation V - 2) par rapport à la température:

Équation V - 16

$$\int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon} \varepsilon^{p-1} d\varepsilon = \frac{1}{\alpha} \int_{T_0}^T K_0(\theta) e^{\left(-\frac{Q}{R\theta}\right)} d\theta$$

Avec ε_0 le retrait à partir de T_0 , température à laquelle la rampe est constante. La valeur de l'intégrale de l'Équation V - 16 définie par, $I(T)$, peut être approximée, quand $Q \gg RT$ et $\varepsilon_0 \approx 0$ par l'Équation V - 17¹⁷ :

Équation V - 17

$$I(T) = K_0(T) \frac{RT^2}{Q} e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)}$$

Cette simplification permet d'obtenir de l'Equation V-18:

Équation V - 18

$$\varepsilon^p = \frac{p}{\alpha} K_1(T) e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)}$$

Avec $K_1(T) = ((k_0R)/Q)T$ qui est définie en utilisant l'Équation V - 11.

Ensuite la dérivée par rapport au temps de l'Equation V - 18, conduit à l'Équation V - 19 :

Équation V - 19

$$p\varepsilon'(t)\varepsilon^{p-1} = \frac{p}{\alpha} \frac{d}{dT} \left(K_1(T) e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \right) \frac{dT}{dt}$$

L'Équation V - 19 avec l'hypothèse que $Q/RT \gg 1$, devient :

Équation V - 20

$$T^2 \varepsilon'(t) = \frac{\alpha Q}{pR} \varepsilon$$

A partir de l'Équation V - 20, il sera possible de déterminer le coefficient Q/p à partir de l'évolution de la vitesse de retrait en fonction du retrait. Ensuite, le coefficient p peut être déterminé par l'évolution de $\ln(\varepsilon)$ en fonction de $\ln(\alpha)$, à des températures spécifiques:

Équation V - 21

$$\ln(\varepsilon) = -\frac{1}{p} \ln(\alpha) + C_1$$

Avec C_1 une constante définie par $\ln(p) + \ln K_1(T) - Q/RT$.

Après avoir déterminé le coefficient p à partir de l'Équation V - 21, il sera possible de déterminer l'énergie d'activation Q à partir du coefficient Q/p de l'Équation V - 20.

5.1.2.2 Approche isotherme par paliers successifs

Dans le cas d'expériences isothermes, le coefficient p peut directement être déterminé à partir de l'Équation V - 2, en traçant $\ln(\varepsilon'(t))$ en fonction de $\ln(\varepsilon)$. Ainsi la pente sera égale à $1 - p$ comme le montre l'équation suivante développée à partir de l'Équation V - 2 :

Équation V - 22

$$\ln(\varepsilon'(t)) = (1 - p) \ln(\varepsilon) + C_2$$

Avec C_2 une constante définie par $\ln(K_0) - Q/RT$, où Q et $T = cste$.

Pour chaque isotherme, le mécanisme de frittage sera déterminé à partir de l'évaluation i) du coefficient p significatif de la localisation du transport de matière ou également d'une réaction dans le cas du frittage hydrothermal et de ii) l'énergie d'activation de l'étape limitante en utilisant l'Équation V - 23 établie par Dorn⁵⁵ et utilisée par Bacmann et Cizeron²⁷.

Équation V - 23

$$Q = R \frac{T_1 T_2}{(T_1 - T_2)} \ln \left(\frac{\varepsilon'_1(t)}{\varepsilon'_2(t)} \right)$$

Où $\varepsilon'_1(t)$ et $\varepsilon'_2(t)$ sont les vitesses de retrait aux points 1 et 2 sur la Figure V - 7 - b et équivalents aux températures T_1 et T_2 .

La Figure V - 7 - a, illustre le passage d'une isotherme, T_1 , à une seconde isotherme, T_2 , le saut en température de T_1 à T_2 est considéré instantané, car l'utilisation de l'Équation V - 23 n'est valable qu'à retrait équivalent, comme le montre la Figure V - 7 - b. Pour une valeur de retrait ϵ , deux vitesses de retrait $\epsilon'_1(t)$ et $\epsilon'_2(t)$, à deux isothermes, T_1 et T_2 , peuvent être déterminées (Figure V - 7 - b). L'atout majeur de cette approche réside dans la détermination d'une énergie d'activation indépendante du coefficient de transport p . Dans ces conditions la constante K_0 ne dépend plus que de la température (Équation V - 15). Cette méthode présente l'avantage de s'affranchir de certaines hypothèses, et elle permet, à partir d'une seule expérience, de déterminer l'énergie d'activation et le coefficient de transport p à plusieurs températures²⁶.

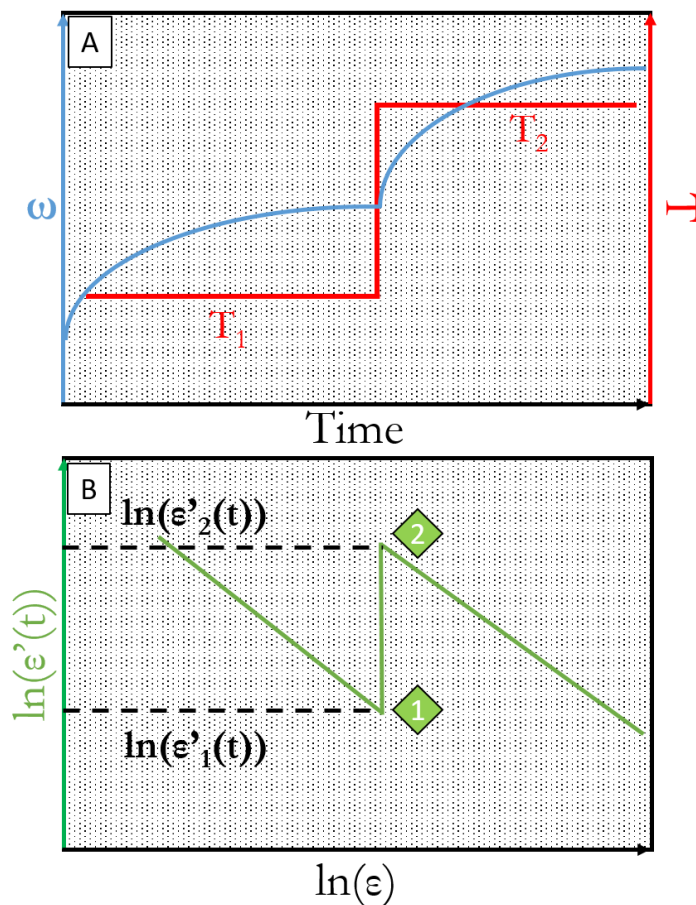


Figure V - 7 : Représentation schématique de la méthode SID (cycle thermique et retrait) permettant de déterminer le coefficient p et l'énergie d'activation à partir d'une seule expérience. A) Évolution du retrait (bleue) et de la température (rouge) en fonction du temps, B) évolution du logarithme népérien de la vitesse de retrait en fonction du logarithme népérien du retrait.

5.2 Etude cinétique du frittage de ZnO

5.2.1 Partie expérimentale

Afin de mettre à l'épreuve ces deux méthodes de détermination des mécanismes de la première étape du frittage dans le cadre du frittage hydrothermal, l'étude du frittage de ZnO a été privilégiée. En effet, ZnO est un candidat idéal pour réaliser une première étude cinétique du frittage hydrothermal car il a déjà été

étudié dans le cas du frittage conventionnel^{11,23-26} et du frittage à basse température par CSP¹². Ensuite, la densification de ce matériau a fait l'objet de nombreuses études expérimentales menées par CSP^{12,56-61} ainsi que par frittage hydrothermal⁶². Dans les deux cas, des céramiques de ZnO avec un taux de densification très élevé (< 95%) ont été obtenues⁶². Les paramètres les plus favorables pour une densification optimale de ZnO par un procédé basse température assisté par solvant correspondent à une pression de 320 MPa, une température de 150 °C et l'ajout de 15 %wt d'acide acétique à 2 M.

5.2.2 Protocole

Dans cette étude la poudre de ZnO utilisée est d'origine commerciale avec des tailles de particules de 40 à 100 nm (NanoTek®, Alfa Aesar), la phase liquide ajoutée est une solution d'acide acétique à 2 M. Pour chaque expérience de frittage hydrothermal, 1 gr de poudre est mélangé avec 10 %wt de la solution d'acide acétique (100 µL) pendant 5 min dans un mortier en agate. Ensuite, ce mélange est placé dans l'enceinte hydrothermale en inconel de 10 mm de diamètre. La quantité de la phase liquide a été sélectionnée pour limiter l'extrusion de poudre lors du cycle de frittage, en effet lorsque la quantité de solvant est trop importante (15 %wt), un phénomène d'extrusion de la poudre dans les réservoirs des pistons, pendant le frittage, est observé ce qui va impacter le retrait. Une fois que le mélange poudre / solvant est placé dans l'autoclave, entre les deux pistons, une pression de 320 MPa est appliquée et maintenue constante pendant 5 min. A la suite de cette étape, le taux de compaction du cru, évalué par la méthode d'Archimède dans l'éthanol, est de 68%. Lorsque le temps de maintien de la pression atteint 5min la rampe en température débute jusqu'à 150 °C.

Pour la réalisation de cette étude cinétique du frittage, les modèles utilisés sont basés sur la mesure du retrait en fonction du temps. La presse automatique équipée d'un dilatomètre et présentée au chapitre 4, a été utilisée.

Pour toutes les expériences de frittage hydrothermal réalisées avec ZnO, un blanc est effectué, dans des conditions toujours identiques, afin de soustraire le retrait de l'enceinte hydrothermale (pistons, feuilles d'inconel et joints en Téflon) du retrait total issu des expériences avec le mélange poudre/solvant et évaluer ainsi le retrait uniquement induit par la densification de la poudre.

Pour les expériences anisothermes, trois rampes de chauffe ont été étudiées, 0,78, 1,56 et 2,80 °C.min⁻¹ de 20 à 150 °C. Des rampes de chauffes lentes ont été privilégiées, encore une fois pour limiter le phénomène d'extrusion de la poudre, qui est favorisée pour des rampes de chauffe plus rapide, le retrait de la poudre a ainsi pu être déterminé précisément pour chaque expérience.

Pour les expériences de paliers isothermes successifs, des paliers de 20 min ont été réalisés à des températures de 32, 42, 52, 62 et 72 °C. La rampe de chauffe entre chaque palier est de 1 °C.min⁻¹.

Pour les deux méthodes des critères de validité doivent être respectés :

- Le retrait doit rester inférieur à 10 %

Pour la méthode anisotherme :

- Rampe de chauffe constante
- Trois rampes de chauffe minimum avec le même mécanisme limitant

Pour la méthode isotherme par paliers successifs :

- Palier isotherme

5.2.3 Résultats

5.2.3.1 Approche anisotherme

L'approche anisotherme du frittage a été étudiée en suivant la méthode CRH qui est largement utilisée dans le cadre du frittage conventionnel pour déterminer les coefficients de transport de matière et les énergies d'activation associés à la première étape du frittage. Les expériences CRH sont basées sur la mesure du retrait (ϵ) à différentes rampes de chauffe (α) à partir desquelles il sera possible de déterminer l'énergie d'activation (Q) et le coefficient de transport (p)^{14,18,19,21}. La Figure V - 8 montre l'évolution de la température et du retrait de ZnO, en %, en fonction du temps pour une rampe de chauffe de 0.78 °C.min⁻¹. Comme expliqué dans la partie 5.2.2, la pression est maintenue constante à 320 MPa à température ambiante, ensuite la chauffe démarre. Le maximum de retrait mesuré est de 27 %. Des valeurs de retraits similaires ont été obtenues pour les rampes à 1.57 et 2.80 °C.min⁻¹ (voir Annexe – Figure A5 - 1 et Figure A5 - 2).

L'utilisation de la méthode CRH est valide lorsque la rampe de chauffe constante est maintenue sur la gamme de température étudiée. Cette valeur de rampe constante n'est pas atteinte dès le départ, en effet il existe une inertie de chauffe qui provoque un décalage qui est fonction de la rampe de chauffe. L'intervalle de température sur lequel la rampe est constante a donc été déterminé pour chacune des rampes de chauffe (Tableau V - 3). Une exemple de l'évolution de la température et du retrait en fonction du temps est montré dans la Figure V - 8.

Tableau V - 3 : Domaines de température où la rampe de chauffe est constante pour les rampes à 0.78, 1.56 et 2.80 °C.min⁻¹.

α (°C.min ⁻¹)	Intervalle de température où $\alpha = \text{cste}$ (°C)
0,78	26 - 149
1,56	33 - 146
2,80	40 - 143

Les données étudiées ont été restreintes aux intervalles de température précisés dans le Tableau V - 3. Ce critère de rampe de chauffe constante est le premier critère qui permet de valider l'utilisation de la méthode CRH.

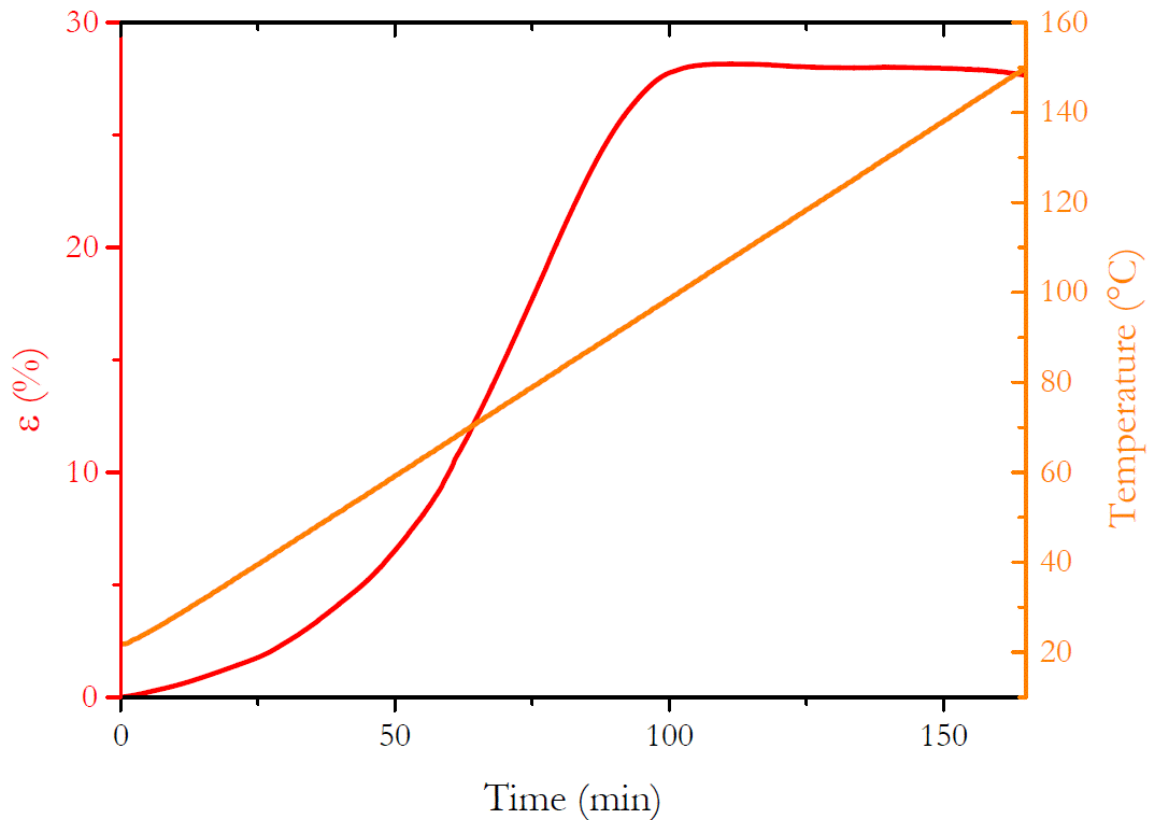


Figure V - 8 : Evolutions de la température (orange) et du retrait (rouge) en fonction du temps pour la rampe de $0,78 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

5.2.3.1.1 Critères de validité

Afin d'utiliser un modèle empirique pour déterminer p et Q à partir de données expérimentales obtenues à partir de plusieurs rampes de chauffe, il est nécessaire de s'assurer qu'il n'y a pas de divergence dans le mécanisme de frittage pour ces trois rampes de chauffe. Pour vérifier que le retrait mesuré est équivalent à un même mécanisme de frittage, l'évolution de la pente de $(T^2 \varepsilon'(t))/\alpha$ en fonction de ε , pour les trois rampes, est étudiée. Comme le montre l'Équation V - 20, la pente est égale au rapport Q/p , si les pentes se superposent alors le mécanisme peut être considéré comme identique pour les trois rampes. Ainsi, une fenêtre de retrait pour laquelle ce critère est validé peut ainsi être identifiée. La Figure V - 9 - a montre la superposition des courbes obtenues pour les trois rampes de chauffe, les courbes se superposent parfaitement jusqu'à 5 % de retrait puis la courbe correspondant à une rampe de $2,80 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ se décale légèrement, mais la variation est très faible. La Figure V - 9 - b montre les domaines pour lesquels la pente est linéaire, ces domaines sont caractéristiques d'un coefficient Q/p constant. (Tableau V - 4). Ce sera donc dans ces domaines de température et de retrait que l'étude sera menée. De plus, les valeurs limites de retrait sont inférieures à 10 % ce qui confirme que l'on reste dans un domaine équivalent à la première étape du frittage.

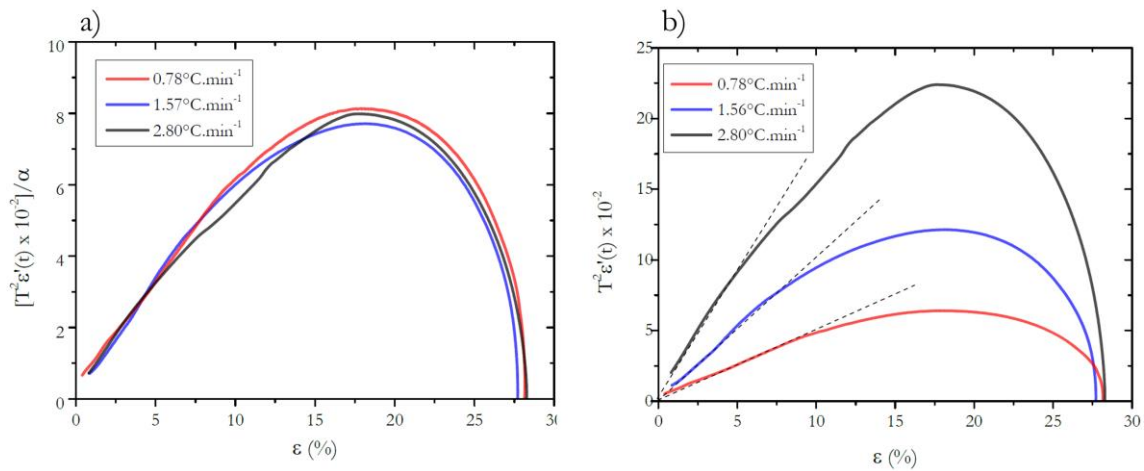


Figure V - 9 : a : Evolution de $(T^2\varepsilon'(t))/\alpha$ en fonction ε et b : $(T^2\varepsilon'(t))$ vs ε réalisée avec 0,78, 1,57 et 2,80 °C.min⁻¹ de rampe de chauffe de ZnO sous 320 MPa jusqu'à 150 °C. Traits pleins courbes expérimentales, traits pointillés domaine linéaire.

Tableau V - 4 : Récapitulatif des intervalles de retrait et de température pour chacune des rampes de chauffe et pour lesquels les critères de validité sont respectés.

α (°C.min ⁻¹)	0.78	1.56	2.80
Fenêtre de retrait (%)	1,5 – 8,6	0,9 – 8,0	1,1 – 5,6
Fenêtre de température (°C)	37 - 64	33 - 69	40 - 70

5.2.3.1.2 Détermination du coefficient de transport p

Le coefficient p est obtenu à partir de l'Équation V - 21, en traçant l'évolution du retrait en fonction de la rampe de chauffe à une température spécifique. La Figure V - 10 permet d'identifier les valeurs de retrait en fonction de la rampe de chauffe à des températures spécifiques, entre 40 et 100 °C avec une incrémentation de 10 °C, nécessaire pour déterminer p . La Figure V - 11 montre l'évolution du retrait en fonction de la rampe à l'échelle log-log, la pente équivaut à $-1/p$. Les valeurs de p obtenues sont présentées dans le Tableau V - 5 et varient entre 1,69 à 50°C et 4,77 à 100 °C. Les valeurs qui se situent dans les intervalles qui respectent les critères de validité, sont celles obtenues entre 50 et 70 °C. Ainsi la valeur moyenne de p est de $1,9 \pm 0,2$. Cette valeur sera utilisée pour déterminer l'énergie d'activation de ce mécanisme.

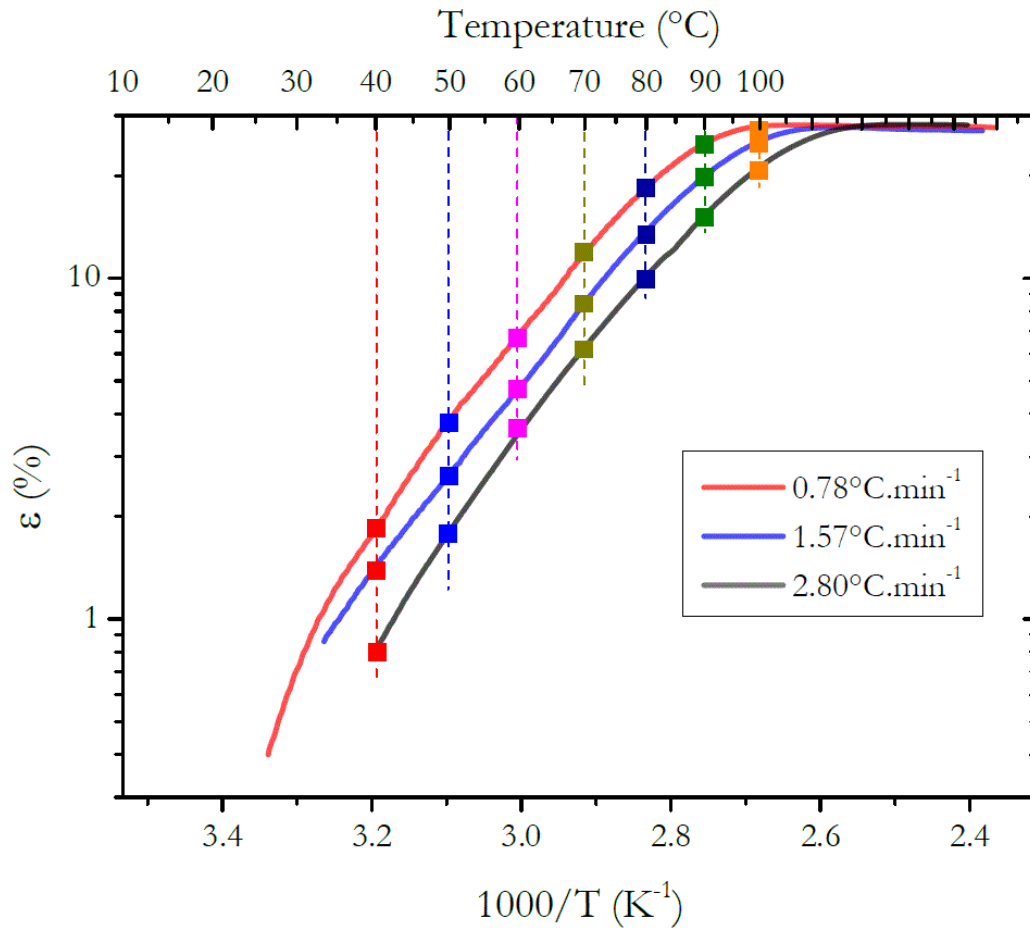


Figure V - 10 : Evolution du retrait en fonction de $1000/T$ pour les trois rampes de chauffe, 0,78 (rouge), 1,57 (bleu) et 2,80 (noir), avec les valeurs de retrait utilisées pour déterminer le coefficient p (Figure V - 11).

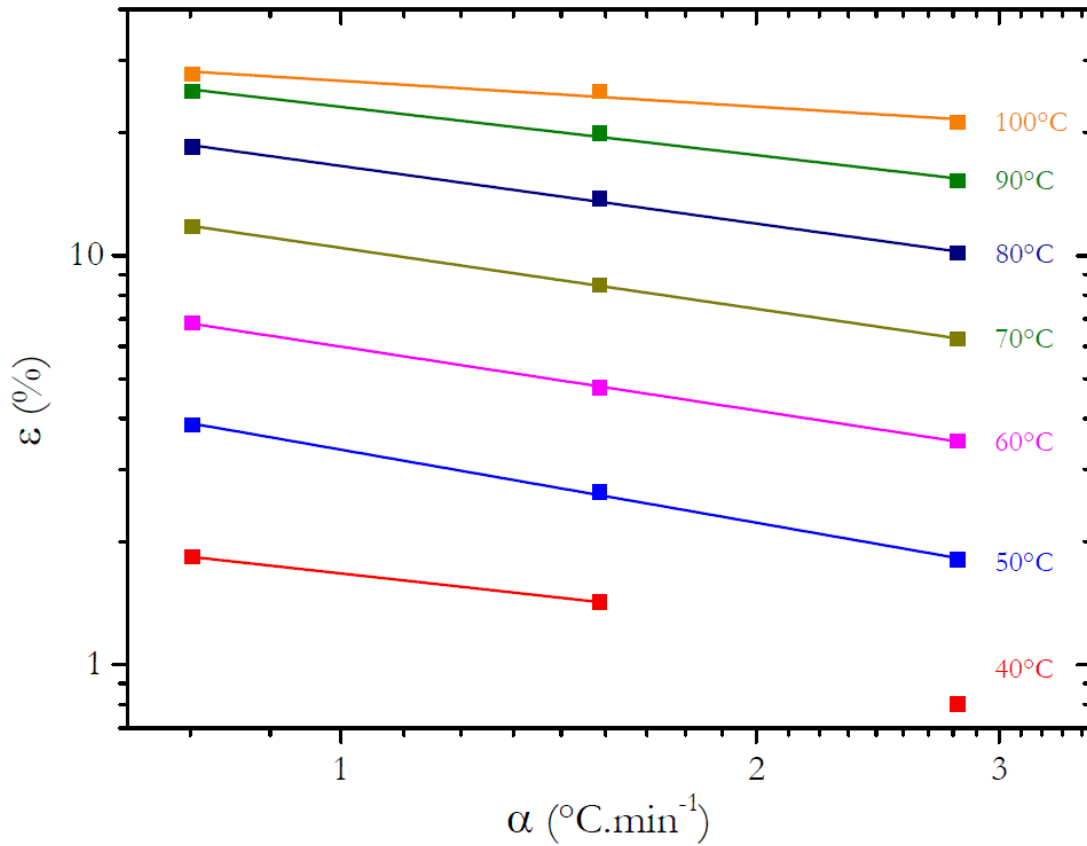


Figure V - 11 : Evolution du retrait en fonction de la rampe de chauffe à différentes températures. La représentation à l'échelle log-log permet de déterminer directement le coefficient p à partir de la pente ($-1/p$).

Tableau V - 5 : Valeurs de p déterminées à partir des pentes évaluées sur les courbes représentées Figure V - 11. Les valeurs encadrées sont les valeurs qui respectent les critères de validités.

Température(°C)	40	50	60	70	80	90	100
p	2,68	1,69±0,07	1,93±0,04	2,02±0,02	2,14±0,11	2,55±0,19	4,77±1,00

5.2.3.1.3 Détermination de l'énergie d'activation Q

Comme décrit dans la partie 5.1.2.1, l'énergie d'activation est déterminée à partir de l'Équation V - 20 et de l'évolution de $T^2\varepsilon'(t)$ en fonction de ε (Figure V - 9 - b). Les droites en traits pointillés représentent les pentes correspondantes au rapport $\alpha Q/pR$. Le rapport Q/p est déterminé pour chacune des rampes étudiées (Tableau V - 6). A partir de ce rapport et de la valeur moyenne du coefficient p déterminée précédemment, l'énergie d'activation pour chacune des rampes de chauffe est calculée. Les valeurs sont reportées dans le Tableau V - 6. Ainsi l'énergie d'activation de cette première étape du frittage hydrothermal de ZnO est de $98 \pm 11 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Tableau V - 6 : Valeurs du rapport Q/p déterminées à partir de la pente linéaire de la Figure V - 9 - b, valeurs de Q calculées à partir du coefficient $p = 1,9 \pm 0,2$.

Rampes de chauffe ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	Q/p	Q ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)
0,78	$49,2 \pm 0,6$	$93,5 \pm 11,0$
1,57	$54,7 \pm 0,4$	$103,9 \pm 11,6$
2,80	$50,5 \pm 0,2$	$95,9 \pm 10,5$

5.2.3.2 Approche isotherme par paliers successifs

La méthode SID appliquée au frittage hydrothermal pour déterminer le coefficient de transport p et son énergie d'activation Q a été décrite dans la partie 5.1.2.2. La Figure V - 12 montre le cycle thermique appliqué au mélange poudre / solvant, ainsi que le retrait mesuré, entre 20 et 150 $^{\circ}\text{C}$. Ce cycle comprend une succession de paliers isothermes de 20 min tous les 10 $^{\circ}\text{C}$ avec une rampe de 1 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ entre les paliers. Seuls les quatre premiers paliers isothermes (32, 42, 52, 62 et 72 $^{\circ}\text{C}$) seront utilisés pour déterminer les mécanismes qui interviennent lors de la première étape du frittage ($\varepsilon < 10\%$). Un plus grand nombre de paliers isothermes aurait permis d'obtenir une évaluation encore plus précise du couple (Q, p), mais dans cette étude il a été privilégié de réaliser de longs temps de palier pour favoriser l'équilibre du système, ce qui permet de déterminer la vitesse de retrait plus précisément sur le palier. Le fait de travailler sur des procédés de frittage à basse température implique des difficultés inhérentes à la régulation de la température. En effet, comme illustré dans l'encart de la Figure V - 12, le temps de montée en température entre deux isothermes, ne peut être totalement instantané et ne correspond donc pas à un cas idéal.

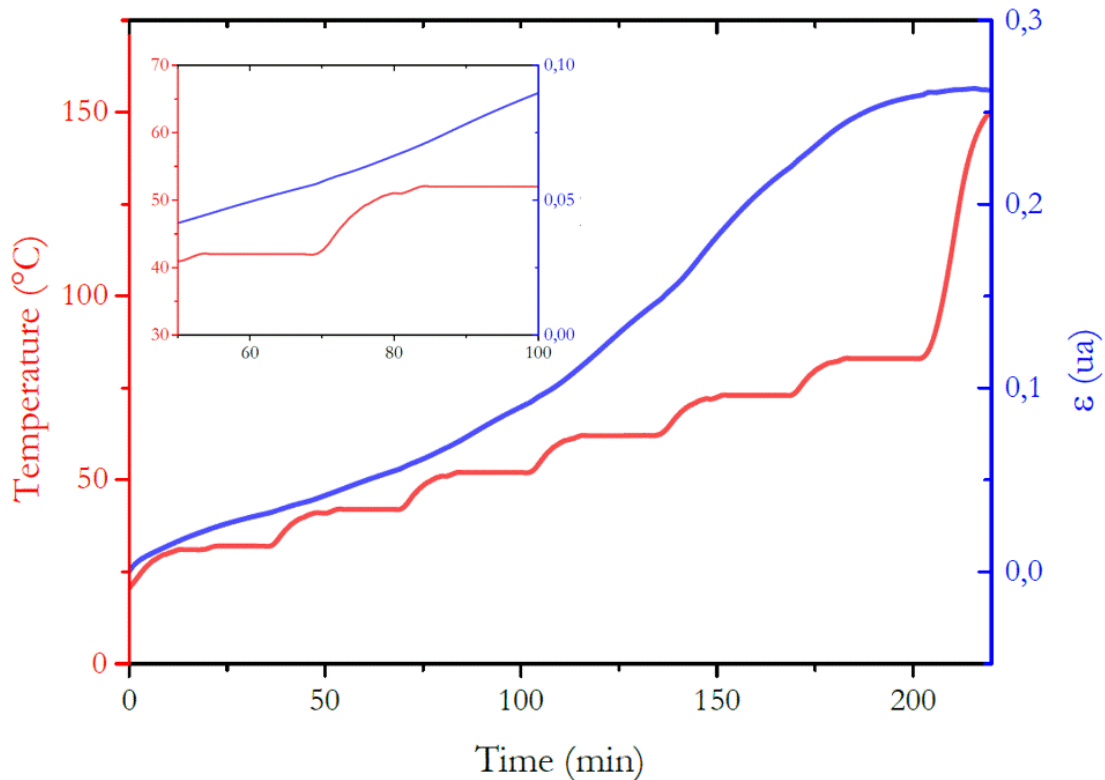


Figure V - 12 : Evolutions de la température et du retrait en fonction du temps pour l'expérience d'isothermes successives (SID) avec encart, un zoom entre deux isothermes montrant la cinétique de chauffe.

5.2.3.2.1 Détermination du coefficient de transport p

Le coefficient p est déterminé à partir de l'évolution de $\ln(\epsilon'(t))$ en fonction de $\ln(\epsilon)$ (Figure V - 13), pour laquelle la pente est égale à $1 - p$ (Équation V - 22 & Figure V - 7). Le schéma présenté dans la partie 5.1.2.2 sur la Figure V - 7 est un cas idéal qui représente une montée en température du système instantanée, et qui permet ainsi de déterminer deux vitesses de retrait, entre deux isothermes à iso-retrait. Cependant, dans cette étude le système n'est pas idéal, comme le montre l'encart Figure V - 12. La Figure V - 13 montre l'évolution de la vitesse de retrait en fonction du retrait, la totalité de l'évolution de la vitesse est visible en Annexe – Figure A5 - 3, deux encarts permettent de clarifier la lecture de la courbe. Un premier encart dans lequel apparaît l'évolution de la vitesse de retrait entre les isothermes à 42 et 52 °C et un second entre 52 et 62 °C. Les droites extrapolées des fonctions affines des vitesses de retrait, déterminées sur les isothermes, ont été tracées afin de déterminer l'énergie d'activation, entre deux isothermes.

Le coefficient p est déterminé à partir de la pente des droites extrapolées. Les valeurs sont reportées dans le Tableau V - 7. Uniquement les valeurs à 42, 52 et 62 °C ont été retenues car celles obtenues sur le palier à 72 °C et à 32°C ne sont pas supposées caractériser le stade initial de frittage (retrait > 10%, hors de la gamme étudiée pour la méthode CRH en régime anisotherme). La valeur moyenne de p obtenue est de $2,1 \pm 0,1$.

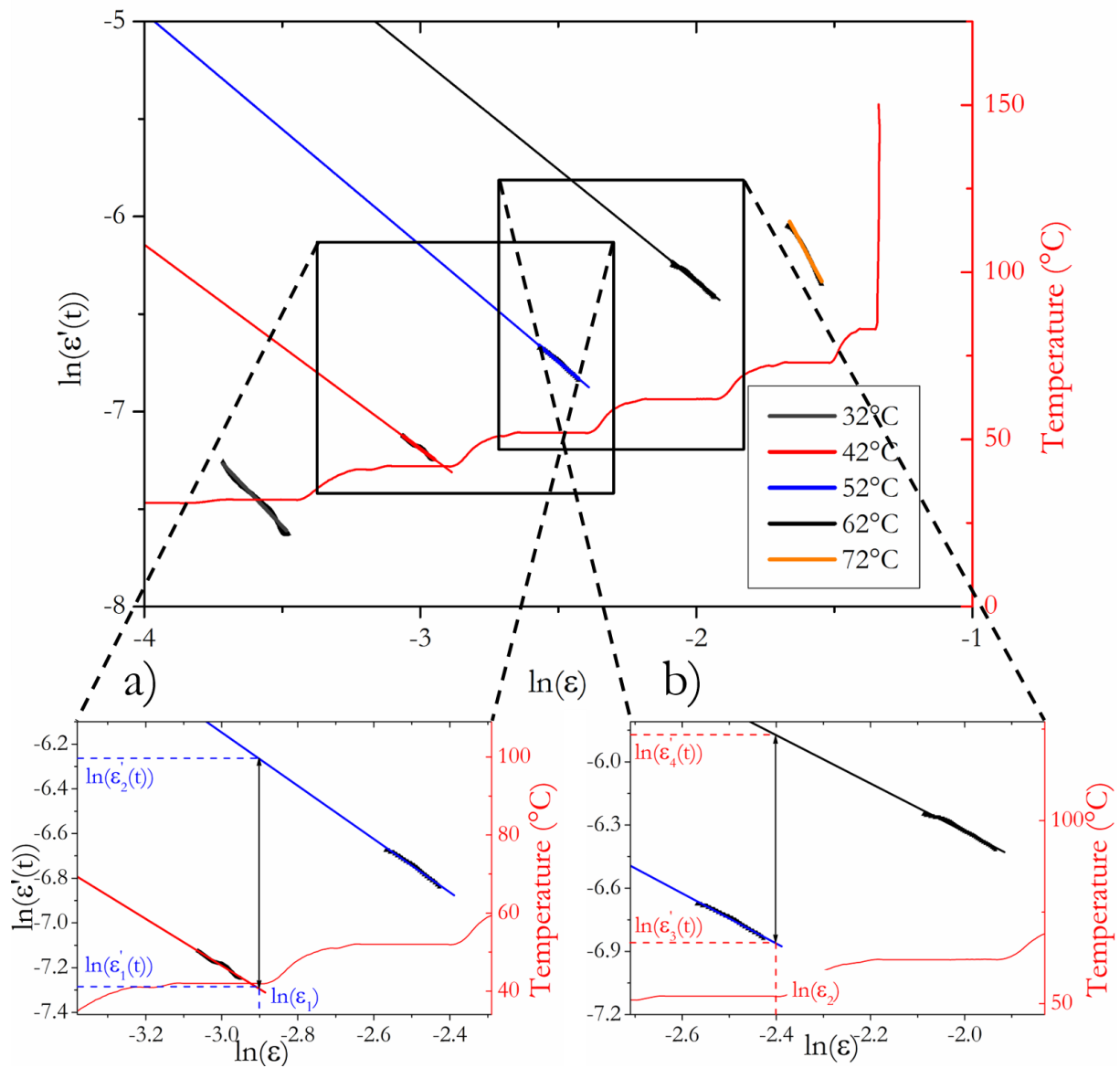


Figure V - 13 : Evolution de $\ln(\epsilon'(t))$ vs $\ln(\epsilon)$ avec les extrapolations sur les isothermes.

Tableau V - 7 : Valeurs des pentes et des coefficients p déterminées à partir des courbes tracées sur la la Figure V - 13. Les valeurs encadrées sont les valeurs respectants les critères de validité.

Température (°C)	Pente	Pisotherme
32	-1,48	2,48±0,01
42	-1,05	2,05±0,01
52	-1,19	2,19±0,01
62	-1,15	2,15±0,01
72	-2,63	3,63±0,01

5.2.3.2.2 Détermination de l'énergie d'activation Q

La détermination de l'énergie d'activation par la méthode des isothermes successives se fait avec deux vitesses de retrait $\varepsilon'_1(t)$ et $\varepsilon'_2(t)$ (équivalent à T_1 et T_2) à retrait équivalent ε (voir partie 5.1.2.2, Figure V - 7). Afin de surmonter les problèmes expérimentaux de cinétique de chauffe entre deux isothermes, les vitesses de retrait ont été extrapolées et tracées sur la Figure V - 13. Par exemple, la Figure V - 13 - a illustre le passage de $T_1 = 42$ °C à $T_2 = 52$ °C, pour une valeur de retrait ε_1 deux vitesses sont obtenues $\varepsilon'_1(t)$ et $\varepsilon'_2(t)$, respectivement pour T_1 et T_2 . La Figure V - 13 - b montre le passage de 52 à 62 °C, avec $\varepsilon'_3(t)$ et $\varepsilon'_4(t)$, respectivement pour 52 et 62 °C, pour un retrait ε_2 . A partir des couples $(T, \varepsilon'(t))$ les énergies d'activation ont pu être calculées à partir de l'Équation V - 23. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau V - 8. Les valeurs considérées sont celles comprises entre 42 et 62 °C, comme pour le coefficient p , ainsi deux énergies d'activation ont pu être calculées. Les deux valeurs sont très similaires et une valeur moyenne de 89 ± 3 kJ.mol⁻¹.

Tableau V - 8 : Energies d'activation déterminées entre deux isothermes successives à partir de l'Équation V - 23. Les valeurs encadrées sont les valeurs considérées.

Température (°C)	32-42	42-52	52-62	62-72
Q (kJ.mol ⁻¹)	73,9±3,8	88,3±2,8	89,4±2,0	106,2±1,5

5.2.3.3 Comparaison entre les approches anisotherme et isotherme par paliers successifs :

Lors des deux études cinétiques réalisées, le retrait a été mesuré en fonction du temps au cours de la première étape du frittage. Ces études par dilatométrie *in situ* sont les premières réalisées avec ce nouveau dispositif de frittage hydrothermal, elles ont permis de mettre en place une première méthodologie visant l'étude des mécanismes de frittage. Les valeurs du coefficient p et de Q , obtenues par ces deux approches, sont rappelées respectivement dans les Tableau V - 9 et Tableau V - 10. Ces valeurs se situent dans les gammes de températures pour lesquelles les critères de validité pour la première étape du frittage post-réarrangement sont respectés. Les valeurs du coefficient p ainsi que celles de Q ont une plus grande incertitude lorsqu'elles sont obtenues à partir de l'approche anisotherme par rapport à l'approche isotherme. Ce comportement était attendu, comme présenté dans la partie 5.1.2.1, l'approche anisotherme est issue de l'intégration de l'Équation V - 2 par rapport à la température. Cette intégration engendre une accumulation d'incertitudes sur la détermination de p et de Q qui dépendent de la constante K_0 , qui elle-même dépend de la température, de la coordinence (Z) et du taux de compaction (D) (Équation V - 11). Cette intégration n'est pas nécessaire dans le cadre de l'approche isotherme. De plus, trois expériences sont nécessaires pour la méthode anisotherme alors qu'une seule l'est pour l'approche isotherme.

La dispersion de la valeur moyenne du coefficient p vient confirmer cette tendance. En effet, elle est plus faible pour l'approche isotherme avec $p = 2,1 \pm 0,1$ que pour l'approche anisotherme $p = 1,9 \pm 0,2$.

Néanmoins, les deux valeurs moyennes obtenues sont très proches, ce qui permet de considérer avec une bonne fiabilité que le coefficient de transport de matière pour cette première étape du frittage hydrothermal de ZnO correspond à $p = 2$.

En ce qui concerne la détermination de l'énergie d'activation Q , les valeurs moyennes obtenues sont de 98 ± 11 et 89 ± 3 kJ.mol⁻¹ respectivement pour les approches isotherme et anisotherme. L'incertitude sur l'évaluation de l'énergie d'activation est également plus élevée pour l'approche anisotherme (Tableau V - 10). Cette tendance s'explique simplement par le fait que la détermination de Q est dépendante de p dans le cas de l'approche anisotherme (Équation V - 20) alors qu'elle est indépendante de p dans le cas de l'approche isotherme (Équation V - 23). L'énergie d'activation considérée de ce mécanisme de transport est proche de 90 kJ.mol⁻¹.

Les résultats obtenus par les deux approches sont très proches, ce qui vient confirmer la complémentarité de ces deux approches et appuyer la cohérence et la fiabilité des résultats. Il est donc possible d'envisager que le mécanisme limitant de la première étape du frittage hydrothermal de ZnO a une énergie d'activation $Q \approx 90$ kJ.mol⁻¹ et un coefficient p de 2.

Tableau V - 9 : Comparaison des valeurs de p obtenues par les méthodes isotherme et anisotherme.

Température (°C)	$p_{\text{isotherme}}$	$p_{\text{anisotherme}}$
32		
42	2,05±0,01	
52	2,19±0,01	1,69±0,07
62	2,15±0,01	1,93±0,04
72		2,02±0,02

Tableau V - 10 : Comparaison des valeurs d'énergies d'activation obtenues par les méthodes isotherme et anisotherme.

Approches	α (°C.min ⁻¹)	Q (kJ.mol ⁻¹)
Anisotherme	0,78	93,5±11,0
	1,57	103,9±11,6
	2,80	95,9±10,5
Isotherme	Température (°C)	Q (kJ.mol ⁻¹)
	42-52	88,3±2,8
	52-62	89,4±2,0

5.2.3.4 Identification des mécanismes de frittage

Afin d'identifier le mécanisme de frittage de la première étape, deux caractéristiques ont été évaluées : l'énergie d'activation Q du mécanisme limitant et le coefficient p déterminant la localisation du transport (volume, surface, joints de grains) ou la réaction (Tableau V - 1). Avant d'analyser les résultats obtenus, quelques repères issus d'études de la littérature et axées sur la densification de ZnO par frittage naturel, puis par des procédés non conventionnels, sont proposés. En ce qui concerne le frittage naturel de ZnO, Whittemore *et al.*, proposent pour la première étape du frittage un mécanisme contrôlé par la diffusion de surface et déterminent une énergie d'activation égale à 184 kJ.mol⁻¹ ⁶³. Gupta et Coble ont étudié les mécanismes de densification et de croissance granulaire durant les stades intermédiaire et final du frittage de ZnO réalisé sous air et sous oxygène. Les énergies d'activation reportées sont de 276 kJ.mol⁻¹ et de 253 kJ.mol⁻¹ ⁷. Un mécanisme contrôlé par la diffusion en volume du zinc (mécanisme interstitiel) est proposé. Un mécanisme de réarrangement par glissement des joints de grains et une énergie d'activation de 210 kJ.mol⁻¹ sont proposées pour un retrait inférieur à 2 % dans l'étude de Senos *et al.* par la méthode CRH⁶⁴. Le réarrangement est également identifié comme le mécanisme dominant de la première étape de frittage de ZnO, associé à une énergie d'activation de 290 kJ.mol⁻¹ dans l'étude de L. Perazolli *et al.*⁶⁵. Dans le cadre de cette étude, les auteurs utilisent la méthode CRH et comparent les approches de Woolfrey Banister¹⁴, Wang-Raj²⁰ et Chu-Rahaman-De Jonghe-Brook⁶⁶. Plus récemment, la première étape du frittage de trois poudres de ZnO (micrométrique, sub-micrométrique et nanométrique) a été étudiée dans des conditions non isothermes (approche de Woolfrey Banister). Une énergie d'activation de 202 kJ.mol⁻¹ a été obtenue pour la densification de ZnO (nano), valeur significativement inférieure aux valeurs obtenues pour les autres poudres étudiées ZnO (micro) et ZnO (sub-micro) qui se situent dans la gamme 270-320 kJ/mol. Une combinaison de mécanismes par écoulement visqueux et diffusion en volume a été proposée pour la première étape du frittage pour ZnO (nano)²⁵.

En ce qui concerne le frittage de ZnO par des procédés de frittage non conventionnels, les mécanismes de densification ont également été identifiés par différentes approches et ne concernent pas systématiquement la première étape de frittage. A titre d'exemple, les énergies d'activation reportées sont de 190 kJ.mol⁻¹ et de 215 kJ.mol⁻¹ pour un frittage par HP et FAST/SPS respectivement⁹. Dans ces études, le mécanisme de transport identifié est la diffusion aux joints de grains. De plus, lorsque la poudre de ZnO est hydratée avec de l'eau (1.6 %wt) et densifiée par FAST/SPS, l'énergie d'activation reportée est de 130 kJ.mol⁻¹ ¹⁰. Enfin, une étude cinétique a aussi été réalisée sur le frittage de ZnO par CSP¹². Dans cette étude, la valeur de l'énergie d'activation est de 50 kJ.mol⁻¹. Même si les études précédemment citées soulignent la diversité des valeurs d'énergie d'activation obtenues en fonction des caractéristiques de la poudre, des procédés de frittage, des approches expérimentales et du modèle, elles restent cependant généralement supérieures à 150 kJ.mol⁻¹ et donc significativement supérieures à celle obtenue dans l'étude du frittage de ZnO par CSP. Ce résultat suppose un autre mécanisme de densification impliquant différents chemins de diffusion et pour

lequel le solvant joue un rôle clé en contrôlant les cinétiques de dissolution sous contrainte. Néanmoins, il n'est pas encore possible d'identifier avec certitude le mécanisme associé à cette énergie d'activation.

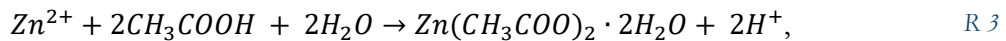
Dans le cadre de notre étude, l'énergie d'activation obtenue pour le premier stade du frittage hydrothermal de ZnO en présence d'acide acétique est proche de $90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, cette valeur est supérieure à celle obtenue par CSP mais reste inférieure à celles obtenues dans le cadre d'études sur le frittage sous charge de ZnO. En considérant les valeurs d'énergies d'activation des mécanismes intervenant lors du frittage en phase solide (Figure V - 2), l'énergie d'activation obtenue permet d'exclure une localisation du transport de matière dans le volume ($p = 2$, mécanisme 4, Tableau V - 1) ou par diffusion dans le joint de grain ($p = 3$, mécanisme 5, Tableau V - 1), ces mécanismes sont en effet associés à des énergies d'activation supérieures à $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette faible valeur d'énergie d'activation obtenue dans le cas du frittage hydrothermal s'apparente plutôt à la présence d'une couche réactive de solvant dans la zone de contact interparticulaire (Figure V - 3). Cependant, lorsque le mécanisme limitant est la diffusion de matière à travers le film interparticulaire, le coefficient p est de 3 (Tableau V - 2) ce qui ne corrobore pas avec la valeur $p = 2$ obtenue. Cette dernière valeur correspond à un mécanisme de frittage contrôlé par la dissolution dans la zone de contact interparticulaire (Figure V - 3-mécanisme 1). Notons que le mécanisme initial de glissement des particules (partie 5.1.1.3 et Figure V - 6) associé au retrait est considéré comme suffisamment rapide pour ne pas interférer avec la réaction limitante de dissolution. Il est bien entendu possible que la dissolution initiée sur les surfaces « rugueuses » des grains, entraîne un glissement mais seulement dans une très faible mesure. Ces rugosités de surface de grains ont été mises en évidence dans le cadre de l'étude de ZnO par CSP⁶². Par ailleurs, l'existence d'une variation de la concentration en défauts ponctuels le long du joint de grain, entraînant de la rugosité, n'est pas prise en considération ici. Par conséquent, le mécanisme limitant pourrait être la réaction de dissolution, en effet la valeur d'énergie d'activation est proche de celle de la dissolution de certains oxydes dont l'énergie d'activation est comprise entre 40 et $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (67,68). Ensuite, la diffusion (dans le soluté) est un mécanisme avec une énergie d'activation beaucoup plus faible, de l'ordre de $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (43,69). L'énergie d'activation de la dissolution de ZnO dans l'acide acétique à 1 M est de $43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (70), et plus généralement dans d'autres acides entre 38 et $48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 71-73, ces valeurs sont inférieures d'un facteur deux par rapport à l'énergie d'activation mesurée pour le frittage hydrothermal.

La réaction de dissolution / précipitation de ZnO est composée de plusieurs étapes avec la formation de différentes espèces chimiques intermédiaires : i) une étape de dissolution qui mène à la formation de Zn^{2+} (R1)^{67,74}, suivie d'une ii) étape de complexation entre les Zn^{2+} et les acétates pour former des acétates de zinc (R2)⁷⁵, qui a été confirmée par simulation atomique dynamique ReaxFF⁶², et enfin iii) la précipitation de ZnO par la décomposition des acétates (R3)⁷⁶. C'est la raison pour laquelle cette étape de dissolution / complexation / précipitation qui est l'étape de réaction, peut être le mécanisme limitant du transport de matière lors de la densification de ZnO.

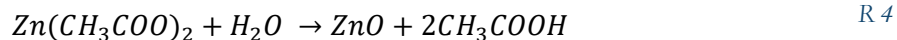
1^{ère} étape : Dissolution de ZnO :



2^{nde} étape : Complexation :



3^{ème} étape : Précipitation :



5.2.3.5 Conclusion intermédiaire

Une étude cinétique du frittage hydrothermal de l'oxyde de zinc a été menée dans le cadre de l'équation cinétique du modèle à deux particules de Coble, en considérant la tension de surface et la pression appliquée comme des contributions à la force motrice du frittage. Si la contribution de ces deux forces est comparée alors il est possible de considérer que la force motrice issue de la tension de surface est plus faible par rapport à celle induite par la pression uniaxiale appliquée, mais non négligeable (rapport 1/5). L'étude est limitée à la première étape du frittage (moins de 10 % de retrait). Dans le cadre de cette étude, Il a été démontré que cette équation de base est valide pour les empilements granulaires 3D si le mécanisme de glissement des particules les unes sur les autres est suffisamment facile pour induire, à partir d'une contrainte uniaxiale, une pression isostatique sans déformation des particules. Cette équation cinétique, qui s'est avérée adaptée au frittage hydrothermal, a ensuite été utilisée pour déterminer le mécanisme de frittage (énergie d'activation du mécanisme limitant et le coefficient déterminant la localisation du transport).

Deux méthodologies ont été étudiées, la première basée sur des expériences en régime anisotherme, et une autre moins conventionnelle basée sur des isothermes successives (SID). Ces études cinétiques ont été réalisées grâce à la mise en œuvre d'un dilatomètre spécifiquement conçu pour permettre d'enregistrer in situ le retrait linéaire de la pastille de ZnO en fonction du temps. Les résultats obtenus en confrontant les deux méthodologies se sont avérés cohérents. Les valeurs d'énergie d'activation ($\approx 90 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et de coefficient de mécanisme ($p = 2$) obtenus sont très proches, ce qui est une bonne garantie de la cohérence et de la fiabilité des résultats.

L'étude cinétique préliminaire du frittage de la silice par frittage hydrothermal est présentée dans la partie suivante.

5.3 Etude cinétique du frittage hydrothermal de la silice

5.3.1 Etat de l'art

Pour rappel, l'hydroxylation de surface naturelle de la silice offre une réactivité adaptée vis-à-vis du frittage (Figure V - 14).

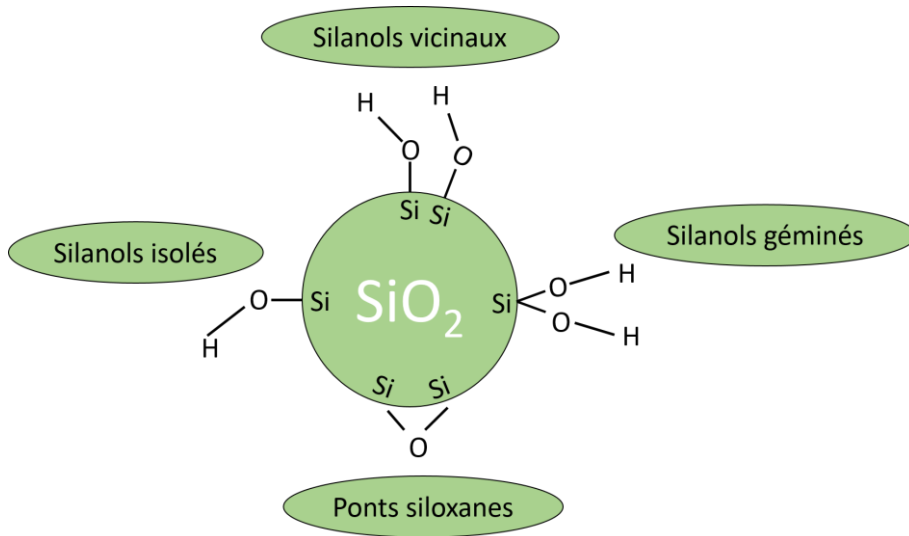


Figure V - 14 : Représentation schématique de la surface d'une particule de silice avec les silanols géminés, vicinaux et isolés ainsi que les siloxanes.

Les études menées sur le frittage de la silice par des procédés conventionnels montrent un lien entre la concentration des silanols de surface et l'avancement du frittage. Un exemple concerne le frittage de film de silice mésoporeuse⁷⁷. Il est reporté que pour des températures inférieures à 900 °C, la diffusion intraparticulaire des atomes à l'intérieur du réseau, hautement poreux, semble être le principal mécanisme qui conduit à une densification des particules. En effet, la présence de groupes silanols à la surface des nanoparticules de silice est cruciale pour établir des cous entre les particules de silice lors du frittage (comme schématisé dans la Figure V - 15).

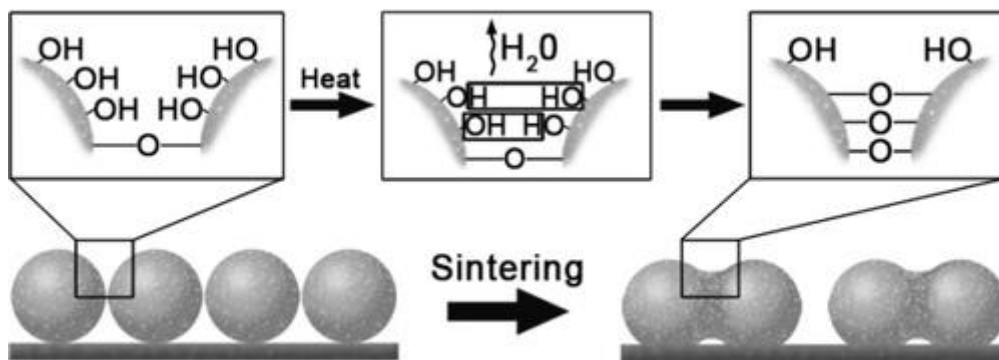


Figure V - 15 : Représentation schématique de la formation de ponts siloxanes entre deux particules de silice adjacentes par condensation des silanols⁷⁷.

Les groupements hydroxyles à la surface des particules se condensent, l'eau est libérée et les ponts siloxanes (Si-O-Si) permettent une plus grande consolidation et une diffusion des atomes au sein de la structure de la silice. À une température de frittage de 500 °C, une légère augmentation du diamètre des particules est observée, elle peut être attribuée à l'initiation du réarrangement de Si et O dû à la condensation des Si-OH en Si-O-Si. A des températures supérieures à 900 °C, le mécanisme avancé est la croissance des particules

par mûrissement d'Ostwald. Le mécanisme de condensation des silanols a également été identifié comme un mécanisme prédominant du frittage hydrothermal de la silice⁷⁸.

En ce qui concerne les énergies d'activation associées au frittage de la silice, quelques valeurs peuvent être données à partir d'études issues de la littérature. Des études cinétiques axées sur la cristallisation de la silice en quartz- α ⁷⁹ ont conduit à une énergie d'activation de cristallisation supérieure à 500 kJ.mol⁻¹. Par ailleurs, des énergies d'activation de 125 et 335 kJ.mol⁻¹ ont été calculées à partir des modèles de Frenkel et de Mackenzie / Shuttleworth⁸⁰ respectivement, dans le cadre de l'étude de silice Stöber, traitée thermiquement à plus de 1000 °C. Notons cependant que ces énergies correspondent aux étapes intermédiaire et finale du frittage.

Une étude cinétique en régime anisotherme réalisée pour évaluer les cinétiques de densification de gels de silice peut également être mentionnée. Un mécanisme de frittage par flux visqueux est proposé et les énergies d'activation varient entre 568 et 995 kJ.mol⁻¹ avec des valeurs de p de 6,9 et 12,1 à 590 et 630 °C, respectivement⁸¹.

L'analyse de la littérature ne permet pas de dégager des tendances claires pour identifier les mécanismes qui interviennent lors de la densification de la silice. Ceci peut s'expliquer par des conditions (Température, tailles de particules, poudre de départ...) et des procédés de frittage très différents.

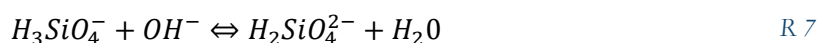
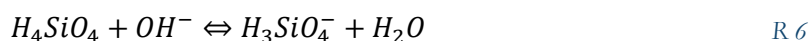
La spécificité du frittage hydrothermal de la silice réside dans l'utilisation de conditions de pression, de température et de solvants particulières avec l'objectif d'exalter les phénomènes de dissolution / précipitation dès les premiers stades du frittage, à très basse température.

La réactivité aux interfaces liquide / solide est basée sur des mécanismes complexes faisant intervenir plusieurs réactions chimiques et différentes espèces chimiques. Le schéma réactionnel est fonction du pH du milieu et donc de la nature et de la molarité du solvant utilisé. L'application d'une contrainte externe va favoriser la réactivité chimique aux interfaces. Aux effets mécano-chimiques (plus la silice est contrainte à l'interface, plus la concentration du soluté à l'interface est déplacée vers de plus hautes valeurs) s'ajoute des effets chimiques (pH du milieu) qui permettent d'accélérer le processus de dissolution/précipitation, l'équation de dissolution de la silice est de la forme suivante (R 5) :



Et la valeur de l'énergie d'activation associée varie entre 61 et 65kJ.mol⁻¹ ⁸², dans l'eau pure à 25 et 50 °C.

Comme discuté dans le chapitre 4, la vitesse de dissolution augmente avec le pH. Lorsque le $\text{pH} > 11$ il y a dissociation de l'acide silicique H_4SiO_4 pour former des espèces dissociées de H_3SiO_4^- (R 6) et $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ (R 7)⁽⁸³⁾.



Ces espèces dissoutes vont intervenir dans l'étape de précipitation e R 8 :



Autre effet chimique qui contribue à la densification, la condensation des silanols, avec la formation des ponts siloxanes entre les particules (R 9), qui caractérise l'interaction entre deux surfaces de silice hydrophyle⁸⁴, et qui est favorisée pour des $\text{pH} > 10$. Ce phénomène de polycondensation s'accompagne d'un départ d'eau chimisorbée.



Le schéma réactionnel qui intervient lors de la densification de la silice par frittage hydrothermal est particulièrement complexe. Plusieurs mécanismes concomitants dès les premiers stades du frittage peuvent rendre difficile la détermination d'un mécanisme limitant.

Ainsi pour l'étude du frittage de la silice, il a donc été décidé d'exploiter uniquement la méthode isotherme par paliers successifs dans la mesure où cette méthode permet de calculer l'énergie d'activation sans présumer le mécanisme (coefficient p). Lorsque le mécanisme limitant est mal identifié, cette méthode permet néanmoins une mesure de l'énergie d'activation fiable.

L'étude cinétique de la première étape du frittage hydrothermal des particules de silice de 300 nm a été menée en utilisant les paramètres pour lesquels la densification de la silice est optimale, c'est-à-dire sous une pression de 350 MPa jusqu'à 260 °C avec 14 %vol en NaOH à 10 M (voir chapitre 4).

5.3.2 Protocole

Les particules utilisées sont des particules de silice de 300 nm de diamètre (NanoTeck®), 500 mg de poudre est mélangé avec 35 μL de NaOH à 10 M pendant 5 min dans un mortier en agate. Ensuite le mélange poudre / solvant est ajouté à l'enceinte hydrothermale puis maintenu sous une pression de 350 MPa pendant 5 min à T_{amb} . La presse automatique équipée d'un dilatomètre est utilisée dans le cadre de cette étude et comme pour les expériences de ZnO, un blanc a préalablement été effectué pour chacun des cycles thermiques.

Pour les expériences à paliers isothermes successifs, six isothermes de 20 min ont été réalisées à 45, 55, 65, 75, 85 et 95 °C. Entre chaque palier une rampe de 1 °C.min⁻¹ a été appliquée.

Pour chacune de ces expériences le retrait a été mesuré en fonction du temps.

5.3.3 Résultats

La Figure V - 16 montre l'évolution du retrait (courbe noire) et de la température (courbe orange) en fonction du temps. L'évolution de la température en fonction du temps montre le cycle de paliers isothermes successifs. Les paliers ont été réalisés entre 45 et 95 °C avec une incrémentation de 10 °C entre les paliers. La première étape du frittage intervient lorsque ($\epsilon < 10\%$), cette valeur est dépassée à la fin du palier de 75 °C.

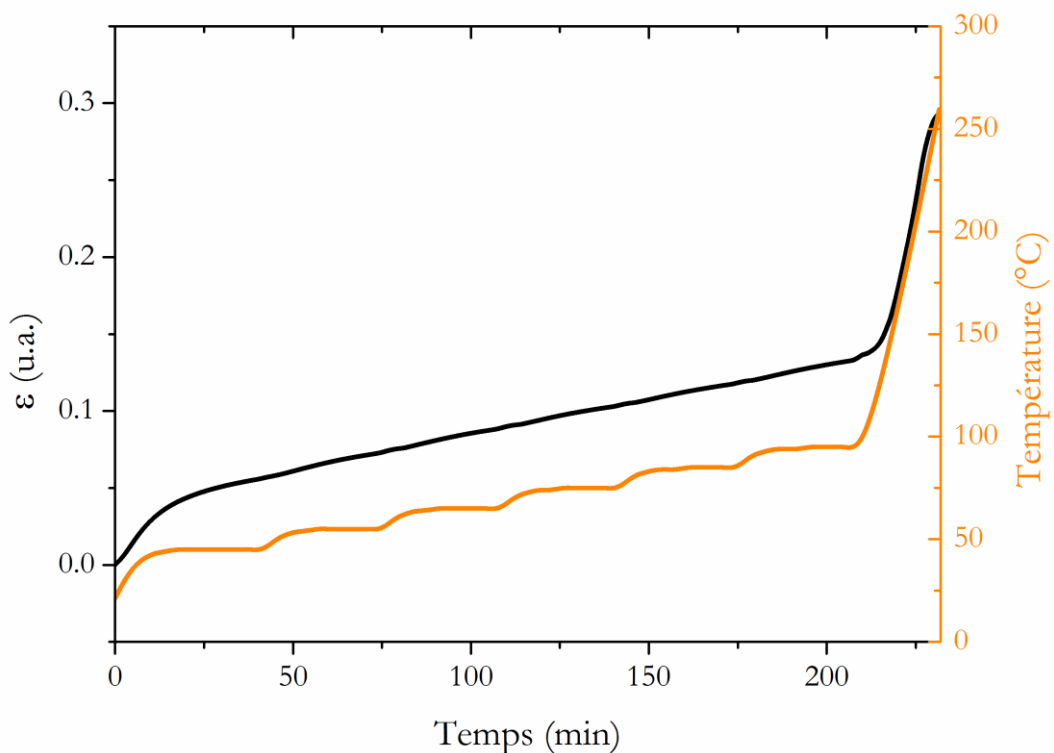


Figure V - 16 : Evolution du retrait (courbe noire) et de la température (courbe orange) en fonction du temps, pour le frittage de la silice sous 350 MPa après plusieurs paliers successifs en température entre 45 et 95 °C.

5.3.3.1 Détermination du coefficient p

La Figure V - 17 représente l'évolution du logarithme népérien de la vitesse de retrait en fonction du logarithme népérien du retrait sur les paliers entre 45 et 95 °C. Les droites linéaires correspondent à la vitesse de retrait sur les paliers à 45, 55, 65 et 75 °C, en respectant le critère de validité relatif au retrait. Ces droites permettent de tracer une isotherme de la vitesse de retrait. Le Tableau V - 11 répertorie les valeurs des pentes de ces droites ainsi que les coefficients p déterminés à partir de l'Équation V - 22.

Les valeurs de p qui correspondent à la première étape du frittage (critère de validité $\varepsilon < 10\%$) sont encadrées dans le Tableau V - 11. Il est intéressant de noter que ces valeurs sont moins stables en fonction du retrait par rapport à celles obtenues pour ZnO dans cet intervalle. Une dérive vers des valeurs plus élevées peut être observée. Il reste néanmoins possible d'évaluer une moyenne faire une moyenne et la valeur de p déterminée par cette approche est de $5,2 \pm 1,0$.

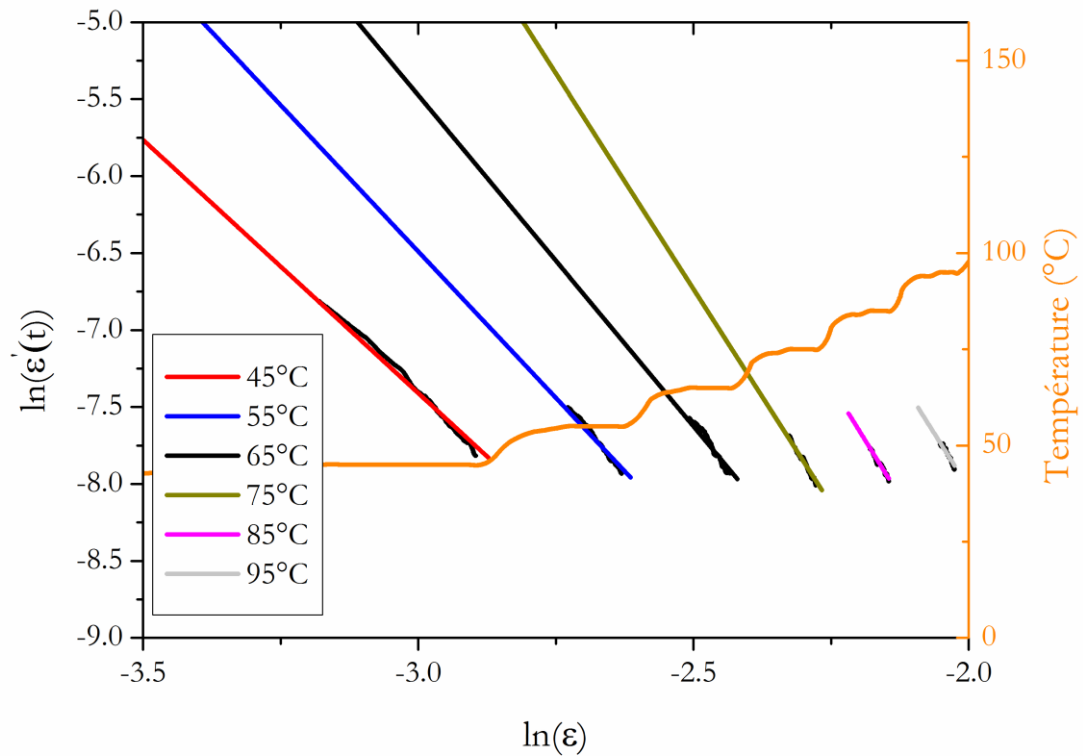


Figure V - 17 : Evolution de $\ln(\varepsilon'(t))$ et de la température en fonction de $\ln(\varepsilon)$; les droites linéaires représentent les isothermes de vitesses de retrait qui respectent le critère de validité.

Tableau V - 11 : Evolution des pentes et du coefficient p déterminé à partir de la Figure V - 17 et de l'Équation V - 22. Les valeurs encadrées respectent le critère de validité de la première étape du frittage.

Température (°C)	Pente	$P_{isotherme}$
45	-3,29	4,29±0,01
55	-3,80	4,80±0,02
65	-4,30	5,30±0,03
75	-5,60	6,60±0,02
85	-5,80	6,80±0,02
95	-5,67	6,67±0,02

5.3.3.2 Détermination de l'énergie d'activation Q

Comme pour l'étude axée sur ZnO, la détermination de l'énergie d'activation a pu être réalisée à partir des valeurs de la vitesse de retrait extrapolées sur les paliers isothermes de la première étape du frittage de la silice. Les valeurs ont pu être déterminées à partir de l'Équation V - 23 entre deux isothermes successives. Les valeurs d'énergies d'activation sont répertoriées dans le Tableau V - 12. Contrairement à la dérive observée pour le coefficient p , notons que les valeurs d'énergies d'activation sont relativement stables et incluses dans l'intervalle d'erreur. Les valeurs considérées pour la première étape du frittage sont encadrées. La valeur moyenne de l'énergie d'activation associée au mécanisme limitant (coefficient $p = 5,2 \pm 1,0$) est de $76 \pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tableau V - 12 : Energies d'activation déterminées entre deux isothermes successives à partir de l'Équation V - 23 et des isothermes de retrait tracés sur la Figure V - 17.

Température (°C)	45-55	55-65	65-75	75-85	85-95
Q (kJ.mol ⁻¹)	74,2±5,1	75,9±6,3	77,0±6,8	80,8±7,7	83,6±8,0

Dans la littérature, une étude cinétique axée sur le mécanisme de dissolution/précipitation de la silice dans l'eau, a permis de déterminer l'énergie d'activation de l'étape de dissolution, qui est comprise entre 60,9 et 64,9 kJ.mol⁻¹ ⁸². De ce fait sur la base de l'énergie d'activation obtenue, le mécanisme de dissolution pourrait être considéré comme mécanisme limitant. Cependant le coef p est égal à 2 lorsque la dissolution se situe aux joints de grains. La valeur p très différente de 2 obtenue laisserait envisager que la localisation de dissolution fasse intervenir d'autres surfaces que celles du joint de grain.

5.4 Discussions

Dans le cadre de l'étude cinétique du frittage hydrothermal basée sur l'équation cinétique du modèle à deux particules de Coble, deux matériaux ont été étudiés ZnO et SiO₂ et deux méthodes ont été éprouvées, une

méthode anisotherme et une méthode isotherme par paliers successifs. Au cœur de cette étude, l'apport de la dilatométrie in situ a été mis en évidence.

Les résultats obtenus pour ZnO, en confrontant les deux méthodologies, sont cohérents en termes de valeurs d'énergie d'activation ($\approx 90 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et de coefficient p ($p = 2$). Sur la base de ces résultats, des hypothèses relatives au mécanisme limitant de la première étape du frittage ont été proposées. La faible valeur de l'énergie d'activation obtenue associée à la valeur du coefficient proche de 2 indique un mécanisme contrôlé par la réaction de dissolution. Cependant, la valeur de l'énergie d'activation plus élevée que celle relative à la dissolution de ZnO dans l'acide acétique conduit à considérer la contribution de mécanismes additionnels lors de cette première étape de frittage. Une étude comparative préalable entre le frittage de ZnO par CSP (système ouvert) et par frittage hydrothermal (système fermé), avait permis de mettre en évidence des différences de réactivité de surface dépendantes du procédé de frittage⁶². Les conditions du frittage hydrothermal favorisent une chimie plus complexe avec en particulier la précipitation d'une phase cristalline d'acétate de zinc⁸⁵. Ce mécanisme de complexation pourrait être à l'origine de la différence d'énergie d'activation obtenue par CSP (50 kJ.mol^{-1}) et celle de 90 kJ.mol^{-1} obtenue par frittage hydrothermal. Ainsi, le mécanisme de transport limitant du frittage hydrothermal de ZnO serait la complexation des acétates de zinc en ZnO (R 4). De plus, Zeumault et Volkman ont récemment montré que la précipitation des acétates de zinc en ZnO peut être la réaction limitante pour des faibles rampes de montées en température, qui nécessite une énergie d'activation d'environ 90 kJ.mol^{-1} (⁸⁶).

L'étude cinétique du frittage hydrothermal de la silice en utilisant la méthode isotherme par paliers successifs a conduit à des résultats différents par rapport à ceux relatifs à ZnO. En termes d'énergie d'activation, les valeurs obtenues se situent globalement dans la même gamme, 90 kJ.mol^{-1} pour ZnO et 75 kJ.mol^{-1} pour la silice. En revanche une différence notable peut être soulignée en comparant les valeurs du coefficient p , proche de 2 pour ZnO et de 5 pour la silice. Si dans le cas de ZnO le coefficient p traduit une dissolution localisée aux joints de grains, la valeur de p obtenue pour la silice reste à ce stade plus difficile à interpréter en termes de localisation de la dissolution. A ce stade de l'étude préliminaire menée sur la silice, il est évident que des approfondissements sont nécessaires pour établir le lien du couple ($Q ; p$) avec le mécanisme de densification. La possibilité de jouer sur la cinétique de dissolution avec la concentration en minéralisateur peut constituer un volet d'étude intéressant pour une étude cinétique du frittage hydrothermal.

En résumé et dans le cadre spécifique de cette étude dédiée à ZnO et à la silice (taille des particules définies, conditions expérimentales fixées (nature et quantité du solvant, pression, etc.)), la première étape du frittage hydrothermal implique les mécanismes dissolution / diffusion / précipitation, parmi lesquels le processus limitant le plus probable s'avère être la réaction de dissolution dans le cas de ZnO. En outre, il ne faut pas exclure la diffusion du soluté à travers le film interparticulaire et les phénomènes de glissement susceptibles d'intervenir également lors de la première étape du frittage. Ces contributions ont été mises en évidence dans plusieurs articles axés sur la déformation par fluage des roches, dans le domaine de la géologie⁸⁷⁻⁹³.

5.5 Conclusions

Cette première étude de la cinétique de frittage de ZnO et de la silice par frittage hydrothermal a été réalisée dans le paradigme de l'équation cinétique à deux particules de Coble, en considérant uniquement la contribution de la tension de surface et de la pression appliquée comme la force motrice du frittage. Il a pu être démontré que ce modèle à deux particules peut être appliqué sur un compact de particules, dans le cas où les forces de frottements entre les particules sont suffisamment faibles pour permettre le glissement des particules ce qui va induire une distribution isotrope de la force alors que l'application est uniaxiale. Cette étude a été appliquée à la première étape du frittage ($\epsilon < 10\%$). Les méthodes expérimentales en régime anisotherme et isotherme par paliers successifs ont permis de déterminer l'énergie d'activation et le coefficient p relatifs aux mécanismes de frittage limitant la densification.

Pour le frittage hydrothermal de ZnO, l'énergie d'activation est proche de $90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et p proche de 2. Les deux approches ont donné des résultats très proches ce qui permet de mettre en valeur la fiabilité de la méthodologie. Les avantages de la méthode isotherme par paliers successifs ont également été mis en exergue.

Dans le cas du frittage hydrothermal de la silice, les résultats obtenus par la méthode isotherme par paliers successifs révèlent une énergie d'activation de l'ordre de $75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et une valeur de p proche de 5. L'énergie d'activation, dont la détermination ici ne dépend pas au préalable de celle de p , reste dans une gamme similaire à celle obtenue pour ZnO. Par contre, une valeur de p élevée est obtenue dont l'interprétation est plus difficile.

Pour ZnO l'interprétation des résultats permet d'envisager que le mécanisme limitant est la réaction de dissolution. En effet, la faible énergie d'activation couplée à un coefficient p de 2, est significative d'un mécanisme contrôlé par la réaction de dissolution dans le film interparticulaire d'après Kingery³⁶. Ensuite, la valeur de l'énergie d'activation correspond à la gamme d'énergie de la dissolution de certains oxydes mais reste supérieure à celle de ZnO dans l'acide acétique. Ceci laisse présager que la réactivité de surface est un facteur important dans la valeur de l'énergie d'activation. Un autre paramètre influant est la rampe de chauffe utilisée qui peut affecter la décomposition des acétates et conduire à une augmentation de l'énergie d'activation.

Les résultats obtenus pour la silice sont à ce stade de l'étude cinétique plus difficile à analyser en particulier du point de vue de la localisation des surfaces de dissolution. La dissolution sous contrainte est un mécanisme physicochimique complexe qui dépend des réactions aux interfaces. Dans le cas de la silice, la formation de ponts siloxanes entre les particules (favorisée pour de $\text{pH} > 10$ donc par l'ajout d'un minéralisateur) doit être prise en compte. De plus, sont à considérer aux interfaces liquide / solide, la concentration des espèces en solution et la présence d'espèces réactives à la surface de la silice (silanols). L'étude cinétique du frittage de la silice par le procédé de frittage hydrothermal est encore à un stade

préliminaire et nécessite d'être approfondie avec en particulier une étude de l'influence du couple poudre/solvant (concentration en soude) sur la cinétique de dissolution.

D'une façon générale, l'étude cinétique menée dans le cadre du frittage hydrothermal de ZnO et de la silice est basée sur le modèle à deux particules de Coble. La validation du modèle ainsi que les approches expérimentales (dilatométrie *in situ*, complémentarité des méthodes anisothermes et isothermes par paliers successifs) utilisées, constituent une première dans l'appréhension des mécanismes de densification relatifs à la première étape du frittage hydrothermal.

D'autres modèles ont été développés pour étudier les phénomènes de dissolution sous contrainte et pourraient être envisagés pour étudier la cinétique de frittage du procédé de frittage hydrothermal⁸⁸⁻⁹⁴. En perspective, il sera également approprié de considérer l'influence d'autres paramètres, tels que la taille des particules, la concentration en minéralisateur, la pression appliquée et la chimie de surface. Des modèles adaptés aux procédés de frittage basse température intégrant une fonction de porosité ou de pression, de taille des particules apporteront certainement des éléments essentiels pour une meilleure compréhension des mécanismes qui interviennent dans les procédés de frittage basse température.

Références

- (1) Ndayishimiye, A.; Largeteau, A.; Prakasam, M.; Pechev, S.; Dourges, M.-A.; Goglio, G. Low Temperature Hydrothermal Sintering Process for the Quasi-Complete Densification of Nanometric α -Quartz. *Scr. Mater.* **2018**, *145*, 118–121. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.10.023>.
- (2) Bernard-Granger, G.; Guizard, C. Spark Plasma Sintering of a Commercially Available Granulated Zirconia Powder: I. Sintering Path and Hypotheses about the Mechanism(s) Controlling Densification. *Acta Mater.* **2007**, *55* (10), 3493–3504. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.01.048>.
- (3) Mukherjee, A. K.; Bird, J.; Dorn, J. E. Experimental Correlations for High Temperature Creep; 1968.
- (4) Guyot, P.; Antou, G.; Pradeilles, N.; Weibel, A.; Vandenhende, M.; Chevallier, G.; Peigney, A.; Estournès, C.; Maître, A. Hot Pressing and Spark Plasma Sintering of Alumina: Discussion about an Analytical Modelling Used for Sintering Mechanism Determination. *Scr. Mater.* **2014**, *84–85*, 35–38. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.04.013>.
- (5) Abouaf, M.; Chenot, J. L.; Raisson, G.; Bauduin, P. Finite Element Simulation of Hot Isostatic Pressing of Metal Powders. *Int. J. Numer. Methods Eng.* **1988**, *25* (1), 191–212. <https://doi.org/10.1002/nme.1620250116>.
- (6) Coble, R. L. Initial Sintering of Alumina and Hematite. *J. Am. Ceram. Soc.* **1958**, *41* (2), 55–62. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb13519.x>.
- (7) Gupta, T. K.; Coble, R. L. Sintering of ZnO: I, Densification and Grain Growth*. *J. Am. Ceram. Soc.* **1968**, *51* (9), 521–525. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1968.tb15679.x>.
- (8) Gupta, T. K.; Coble, R. L. Sintering of ZnO: II, Density Decrease and Pore Growth During the Final Stage of the Process*. *J. Am. Ceram. Soc.* **1968**, *51* (9), 525–528. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1968.tb15680.x>.
- (9) Langer, J.; Hoffmann, M. J.; Guillon, O. Electric Field-Assisted Sintering and Hot Pressing of Semiconductive Zinc Oxide: A Comparative Study: Fast Sintering and Hot Pressing of Semiconductive Zinc Oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94* (8), 2344–2353. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04396.x>.
- (10) Dargatz, B.; Gonzalez-Julian, J.; Bram, M.; Jakes, P.; Besmehn, A.; Schade, L.; Röder, R.; Ronning, C.; Guillon, O. FAST/SPS Sintering of Nanocrystalline Zinc Oxide—Part I: Enhanced Densification and Formation of Hydrogen-Related Defects in Presence of Adsorbed Water. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2016**, *36* (5), 1207–1220. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.009>.
- (11) Hynes, A. P.; Doremus, R. H.; Siegel, R. W. Sintering and Characterization of Nanophase Zinc Oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85* (8), 1979–1987. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00391.x>.
- (12) Bang, S. H.; Ndayishimiye, A.; Randall, C. A. Anisothermal Densification Kinetics of the Cold Sintering Process below 150 °C. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (17), 5668–5672. <https://doi.org/10.1039/D0TC00395F>.
- (13) Villatte, L.; Rua-Taborda, M.-I.; Ndayishimiye, A.; Randall, C. A.; Largeteau, A.; Goglio, G.; Elissalde, C.; Bordère, S. Mechanisms and Energetics in the Early Stages of Solvent-Assisted Low-Temperature Sintering of ZnO. *Materialia* **2022**, *22*, 101418. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101418>.
- (14) Woolfrey, J. L.; Bannister, M. J. Nonisothermal Techniques for Studying Initial-Stage Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, *55* (8), 390–394. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb11319.x>.
- (15) Woolfrey, J. L. Effect of Green Density on the Initial-Stage Sintering Kinetics of UO₂s. *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, *55* (8), 383–389. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb11318.x>.
- (16) Young, W. S.; Cutler, I. B. Initial Sintering with Constant Rates of Heating. *J. Am. Ceram. Soc.* **1970**, *53* (12), 659–663. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb12036.x>.
- (17) Bannister, M. J. Shape Sensitivity of Initial Sintering Equations. *J. Am. Ceram. Soc.* **1968**, *51* (10), 548–553. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1968.tb13319.x>.
- (18) Hillman, S. H.; German, R. M. Constant Heating Rate Analysis of Simultaneous Sintering Mechanisms in Alumina. *J. Mater. Sci.* **1992**, *27* (10), 2641–2648. <https://doi.org/10.1007/BF00540683>.

- (19) Louet, N.; Reveron, H.; Fantozzi, G. Sintering Behaviour and Microstructural Evolution of Ultrapure α -Alumina Containing Low Amounts of SiO₂. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28* (1), 205–215. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.04.015>.
- (20) Wang, J.; Raj, R. Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania. *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, *73* (5), 1172–1175. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05175.x>.
- (21) Matsui, K.; Ohmichi, N.; Ohgai, M.; Enomoto, N.; Hojo, J. Sintering Kinetics at Constant Rates of Heating: Effect of Al₂O₃ on the Initial Sintering Stage of Fine Zirconia Powder. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88* (12), 3346–3352. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00620.x>.
- (22) Lakusta, M. Influence of Obtaining Conditions on Kinetics of the Initial Sintering Stage of Zirconia Nanopowders. **2016**, *6*.
- (23) Han, J.; Senos, A. M. R.; Mantas, P. Q. Nonisothermal Sintering of Mn Doped ZnO. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, *19* (6–7), 1003–1006. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00362-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00362-8).
- (24) Qin, X. J.; Shao, G. J.; Liu, R. P.; Wang, W. K. Sintering Characteristics of Nanocrystalline ZnO. *J. Mater. Sci.* **2005**, *40* (18), 4943–4946. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-3874-7>.
- (25) Neves, N.; Barros, R.; Antunes, E.; Ferreira, I.; Calado, J.; Fortunato, E.; Martins, R. Sintering Behavior of Nano- and Micro-Sized ZnO Powder Targets for Rf Magnetron Sputtering Applications. *J. Am. Ceram. Soc.* **2012**, *95* (1), 204–210. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04874.x>.
- (26) Roy, T. K.; Ghosh, A. Sintering and Grain Growth Kinetics in Undoped and Silica Doped Zinc Oxide Ceramics. *Ceram. Int.* **2014**, *40* (7), 10755–10766. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.065>.
- (27) Bacmann, J. J.; Cizeron, G. Dorn Method in the Study of Initial Phase of Uranium Dioxide Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* **1968**, *51* (4), 209–212. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1968.tb11874.x>.
- (28) Ghosh, A.; Koley, S.; Sahu, A. K.; Roy, T. K.; Ramanathan, S.; Kothiyal, G. P. Sintering Kinetic Study of the Nano-Crystalline 3-Mol% Yttria-Samaria Codoped Tetragonal Zirconia Polycrystal Ceramics. **8**.
- (29) Johnson, D. L.; Cutler, I. B. Diffusion Sintering: I, Initial Stage Sintering Models and Their Application to Shrinkage of Powder Compacts. *J. Am. Ceram. Soc.* **1963**, *46* (11), 541–545. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1963.tb14606.x>.
- (30) Johnson, D. L. New Method of Obtaining Volume, Grain-Boundary, and Surface Diffusion Coefficients from Sintering Data. *J. Appl. Phys.* **1969**, *40* (1), 192–200. <https://doi.org/10.1063/1.1657030>.
- (31) Bernache-Assollant, D. *Chimie-Physique Du Frittage*; Paris : Hermès: Paris (France), 1993.
- (32) Coble, R. L. Diffusion Models for Hot Pressing with Surface Energy and Pressure Effects as Driving Forces. *J. Appl. Phys.* **1970**, *41* (12), 4798–4807. <https://doi.org/10.1063/1.1658543>.
- (33) Kang, S.-J. L. *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*; Elsevier Butterworth-Heinemann: Amsterdam Boston London, 2005.
- (34) Kuczynski, G. C. Physics and Chemistry of Sintering. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1972**, *3* (3), 275–330. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(72\)85005-X](https://doi.org/10.1016/0001-8686(72)85005-X).
- (35) Bernache-Assollant, D.; Bonnet, J.-P. Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide. **2005**, *25*.
- (36) Kingery, W. D. Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory. *J. Appl. Phys.* **1959**, *30* (3), 301–306. <https://doi.org/10.1063/1.1735155>.
- (37) German, R. M.; Suri, P.; Park, S. J. Review: Liquid Phase Sintering. *J. Mater. Sci.* **2009**, *44* (1), 1–39. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0>.
- (38) Bernache-Assollant, D.; Bonnet, J.-P. Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 2 : frittage en phase liquide. **2005**, *17*.
- (39) Kingery, W. D.; Narasimhan, M. D. Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. II. Experimental. *J. Appl. Phys.* **1959**, *30* (3), 307–310. <https://doi.org/10.1063/1.1735156>.
- (40) Mangsen, G. E.; Lambertson, W. A.; Best, B. Hot Pressing of Aluminum Oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* **1960**, *43* (2), 55–59. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1960.tb13640.x>.
- (41) Folweiler, R. C. Creep Behavior of Pore-Free Polycrystalline Aluminum Oxide. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32* (5), 773–778. <https://doi.org/10.1063/1.1736104>.

- (42) Warshaw, S. I.; Norton, F. H. Deformation Behavior of Polycrystalline Aluminum Oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* **1962**, *45* (10), 479–486. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11038.x>.
- (43) Gratier, J.-P.; Dysthe, D. K.; Renard, F. The Role of Pressure Solution Creep in the Ductility of the Earth's Upper Crust. In *Advances in Geophysics*; Elsevier, 2013; Vol. 54, pp 47–179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-380940-7.00002-0>.
- (44) Bouville, F.; Studart, A. R. Geologically-Inspired Strong Bulk Ceramics Made with Water at Room Temperature. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 14655. <https://doi.org/10.1038/ncomms14655>.
- (45) Taveri, G.; Grasso, S.; Gucci, F.; Toušek, J.; Dlouhy, I. Bio-Inspired Hydro-Pressure Consolidation of Silica. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (48), 1805794. <https://doi.org/10.1002/adfm.201805794>.
- (46) Gratier, J.-P.; Guiguet, R.; Renard, F.; Jenatton, L.; Bernard, D. A Pressure Solution Creep Law for Quartz from Indentation Experiments. *J. Geophys. Res.* **2009**, *114* (B3), B03403. <https://doi.org/10.1029/2008JB005652>.
- (47) Paterson, M. S. Nonhydrostatic Thermodynamics and Its Geologic Applications. *Rev. Geophys.* **1973**, *11* (2), 355. <https://doi.org/10.1029/RG011i002p00355>.
- (48) De Boer, R. B. On the Thermodynamics of Pressure Solution—Interaction between Chemical and Mechanical Forces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1977**, *41* (2), 249–256. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90232-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90232-0).
- (49) Malvoisin, B.; Baumgartner, L. P. Mineral Dissolution and Precipitation Under Stress: Model Formulation and Application to Metamorphic Reactions. *Geochem. Geophys. Geosystems* **2021**, *22* (5). <https://doi.org/10.1029/2021GC009633>.
- (50) Coble, R. L.; Ellis, J. S. Hot-Pressing Alumina—Mechanisms of Material Transport. *J. Am. Ceram. Soc.* **1963**, *46* (9), 438–441. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1963.tb11771.x>.
- (51) Fischmeister, H. F.; Arzt, E.; Olsson, L. R. Particle Deformation and Sliding During Compaction of Spherical Powders: A Study by Quantitative Metallography. *Powder Metall.* **1978**, *21* (4), 179–187. <https://doi.org/10.1179/pom.1978.21.4.179>.
- (52) Arzt, E. The Influence of an Increasing Particle Coordination on the Densification of Spherical Powders. *Acta Metall.* **1982**, *30* (10), 1883–1890. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(82\)90028-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90028-1).
- (53) Fischmeister, H. F.; Arzt, E. Densification of Powders by Particle Deformation. *Powder Metall.* **1983**, *26* (2), 82–88. <https://doi.org/10.1179/pom.1983.26.2.82>.
- (54) Helle, A. S.; Easterling, K. E.; Ashby, M. F. Hot-Isostatic Pressing Diagrams: New Developments. *Acta Metall.* **1985**, *33* (12), 2163–2174. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(85\)90177-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(85)90177-4).
- (55) Dorn, J. E. The Spectrum of Activation Energies for Creep. *Creep Recovery* **1957**, 255–283.
- (56) Funahashi, S.; Guo, H.; Guo, J.; Baker, A. L.; Wang, K.; Shiratsuyu, K.; Randall, C. A. Cold Sintering and Co-Firing of a Multilayer Device with Thermoelectric Materials. *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100* (8), 3488–3496. <https://doi.org/10.1111/jace.14852>.
- (57) Funahashi, S.; Guo, J.; Guo, H.; Wang, K.; Baker, A. L.; Shiratsuyu, K.; Randall, C. A. Demonstration of the Cold Sintering Process Study for the Densification and Grain Growth of ZnO Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100* (2), 546–553. <https://doi.org/10.1111/jace.14617>.
- (58) Zhao, X.; Guo, J.; Wang, K.; Hérisson De Beauvoir, T.; Li, B.; Randall, C. A. Introducing a ZnO-PTFE (Polymer) Nanocomposite Varistor via the Cold Sintering Process. *Adv. Eng. Mater.* **2018**, *20* (7), 1700902. <https://doi.org/10.1002/adem.201700902>.
- (59) Bang, S. H.; Tsuji, K.; Ndayishimiye, A.; Dursun, S.; Seo, J.; Otieno, S.; Randall, C. A. Toward a Size Scale-up Cold Sintering Process at Reduced Uniaxial Pressure. *J. Am. Ceram. Soc.* **2020**, *103* (4), 2322–2327. <https://doi.org/10.1111/jace.16976>.
- (60) Hérisson de Beauvoir, T.; Tsuji, K.; Zhao, X.; Guo, J.; Randall, C. Cold Sintering of ZnO-PTFE: Utilizing Polymer Phase to Promote Ceramic Anisotropic Grain Growth. *Acta Mater.* **2020**, *186*, 511–516. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.01.002>.
- (61) Ndayishimiye, A.; Grady, Z. A.; Tsuji, K.; Wang, K.; Bang, S. H.; Randall, C. A. Thermosetting Polymers in Cold Sintering: The Fabrication of ZnO-polydimethylsiloxane Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* **2020**, *103* (5), 3039–3050. <https://doi.org/10.1111/jace.17009>.
- (62) Ndayishimiye, A.; Sengul, M. Y.; Bang, S. H.; Tsuji, K.; Takashima, K.; Hérisson de Beauvoir, T.; Denux, D.; Thibaud, J.-M.; van Duin, A. C. T.; Elissalde, C.; Goglio, G.; Randall, C. A. Comparing Hydrothermal Sintering and Cold Sintering Process: Mechanisms, Microstructure, Kinetics and

- Chemistry. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2020**, *40* (4), 1312–1324. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.049>.
- (63) Whittemore, O. J.; Varela, J. A. Initial Sintering of ZnO. *J. Am. Ceram. Soc.* **1981**, *64* (11), C-154-C-155. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb15877.x>.
- (64) Senos, A.; Vieira, J. Pore Size Distribution and Particle Rearrangement during Sintering; 1993; Vol. 1, pp 821–826.
- (65) Perazolli, L.; Longo, E.; Varela, J. A. Sintering Kinetics of ZnO During Initial Stages. *Sinter. Technol.* **1996**, *1st Edition*, 77–84. <https://doi.org/ISBN : 0 8247 9775 2>.
- (66) Chu, M.-Y.; Rahaman, M. N.; Jonghe, L. C.; Brook, R. J. Effect of Heating Rate on Sintering and Coarsening. *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74* (6), 1217–1225. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04090.x>.
- (67) Crundwell, F. K. The Mechanism of Dissolution of Minerals in Acidic and Alkaline Solutions: Part III. Application to Oxide, Hydroxide and Sulfide Minerals. *Hydrometallurgy* **2014**, *149*, 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.06.008>.
- (68) JORET, L. Influence d'un Rayonnement Microonde Sur La Cinetique de Dissolution de Uo₂, Ceo₂ et Co₃o₄ En Milieu Nitrique, 1995.
- (69) Terry, B. Specific Chemical Rate Constants for the Acid Dissolution of Oxides and Silicates. *Hydrometallurgy* **1983**, *11* (3), 315–344. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(83\)90051-8](https://doi.org/10.1016/0304-386X(83)90051-8).
- (70) Danilov, V. V.; Sorokin, N. M.; Ravdel, A. A. Dissolution of Zinc Oxide in Aqueous Solutions of Perchloric, Hydrochloric, and Acetic Acids. *Zhurnal Prikl. Khimii* **1976**, *49* (5), 1006–1010.
- (71) Gerischer, H.; Sorg, N. Chemical Dissolution of Zinc Oxide Crystals in Aqueous Electrolytes—An Analysis of the Kinetics. *Electrochimica Acta* **1992**, *37* (5), 827–835. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)85035-J](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)85035-J).
- (72) Meulenkamp, E. A. Size Dependence of the Dissolution of ZnO Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (40), 7764–7769. <https://doi.org/10.1021/jp982305u>.
- (73) Hurşit, M.; Laçın, O.; Saraç, H. Dissolution Kinetics of Smithsonite Ore as an Alternative Zinc Source with an Organic Leach Reagent. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2009**, *40* (1), 6–12. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2008.07.003>.
- (74) Cardoso, D.; Narcy, A.; Durosoy, S.; Bordes, C.; Chevalier, Y. Dissolution Kinetics of Zinc Oxide and Its Relationship with Physicochemical Characteristics. *Powder Technol.* **2021**, *378*, 746–759. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.10.049>.
- (75) Hughes, J. T. Enthalpy of Formation of Zinc Acetate Dihydrate. **2011**, 3.
- (76) Moezzi, A.; McDonagh, A.; Dowd, A.; Cortie, M. Zinc Hydroxyacetate and Its Transformation to Nanocrystalline Zinc Oxide. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (1), 95–102. <https://doi.org/10.1021/ic302328e>.
- (77) Silencieux, F.; Bouchoucha, M.; Mercier, O.; Turgeon, S.; Chevallier, P.; Kleitz, F.; Fortin, M.-A. Mesoporous Silica Nanoparticles under Sintering Conditions: A Quantitative Study. *Langmuir* **2015**, *31* (47), 13011–13021. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02961>.
- (78) Ndayishimiye, A.; Largeteau, A.; Mornet, S.; Duttine, M.; Dourges, M.-A.; Denux, D.; Verdier, M.; Gouné, M.; Hérisson de Beauvoir, T.; Elissalde, C.; Goglio, G. Hydrothermal Sintering for Densification of Silica. Evidence for the Role of Water. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2018**, *38* (4), 1860–1870. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.011>.
- (79) Wang, L. H.; Tsai, B. J. The Sintering and Crystallization of Colloidal Silica Gel. *Mater. Lett.* **2000**, *43* (5–6), 309–314. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00279-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00279-7).
- (80) Topuz, B.; Şimşek, D.; Çiftçioğlu, M. Preparation of Monodisperse Silica Spheres and Determination of Their Densification Behaviour. *Ceram. Int.* **2015**, *41* (1), 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.112>.
- (81) Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; Roth, E. P. Sol → Gel → Glass: II. Physical and Structural Evolution during Constant Heating Rate Experiments. *J. Non-Cryst. Solids* **1985**, *72* (2–3), 345–368. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90189-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90189-9).
- (82) Rimstidt, J. D.; Barnes, H. L. The Kinetics of Silica-Water Reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1980**, *44* (11), 1683–1699. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90220-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90220-3).
- (83) Iler, R. K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Nachdr.; Wiley: New York, NY, 2004.

- (84) Vigil, G.; Xu, Z.; Steinberg, S.; Israelachvili, J. Interactions of Silica Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *165* (2), 367–385. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1242>.
- (85) Hughes, J. T.; Navrotsky, A. Enthalpy of Formation of Zinc Acetate Dihydrate. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, *43* (6), 980–982. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.02.004>.
- (86) Zeumault, A.; Volkman, S. K. Probing the Kinetics of Crystallite Growth in Sol–Gel Derived Metal-Oxides Using Nanocalorimetry. *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20* (3), 1590–1597. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01339>.
- (87) Liu, Z.; Zhou, C.; Li, B.; Zhang, L.; Liang, Y. Effects of Grain Dissolution–Diffusion Sliding and Hydro–Mechanical Interaction on the Creep Deformation of Soft Rocks. *Acta Geotech.* **2020**, *15* (5), 1219–1229. <https://doi.org/10.1007/s11440-019-00823-9>.
- (88) Raj, R. Creep in Polycrystalline Aggregates by Matter Transport through a Liquid Phase. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **1982**, *87* (B6), 4731–4739. <https://doi.org/10.1029/JB087iB06p04731>.
- (89) Rutter, E. H. Pressure Solution in Nature, Theory and Experiment. *J. Geol. Soc.* **1983**, *140* (5), 725–740. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.140.5.0725>.
- (90) Lehner, F. K. Thermodynamics of Rock Deformation by Pressure Solution. In *Deformation Processes in Minerals, Ceramics and Rocks*; Barber, D. J., Meredith, P. G., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1990; pp 296–333. https://doi.org/10.1007/978-94-011-6827-4_12.
- (91) Spiers, C. J.; Schutjens, P. M. T. M.; Brzesowsky, R. H.; Peach, C. J.; Liezenberg, J. L.; Zwart, H. J. Experimental Determination of Constitutive Parameters Governing Creep of Rocksalt by Pressure Solution. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* **1990**, *54* (1), 215–227. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1990.054.01.21>.
- (92) Zhang, X.; Spiers, C. J. Compaction of Granular Calcite by Pressure Solution at Room Temperature and Effects of Pore Fluid Chemistry. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* **2005**, *42* (7–8), 950–960. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2005.05.017>.
- (93) Meer, S. D.; Spiers, C. J.; Peach, C. J. Kinetics of Precipitation of Gypsum and Implications for Pressure-solution Creep. *J. Geol. Soc.* **2000**, *157* (2), 269–281. <https://doi.org/10.1144/jgs.157.2.269>.
- (94) Niemeijer, A. R.; Spiers, C. J.; Bos, B. Compaction Creep of Quartz Sand at 400–600°C: Experimental Evidence for Dissolution-Controlled Pressure Solution. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2002**, *195* (3–4), 261–275. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00593-3](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00593-3).

Annexes

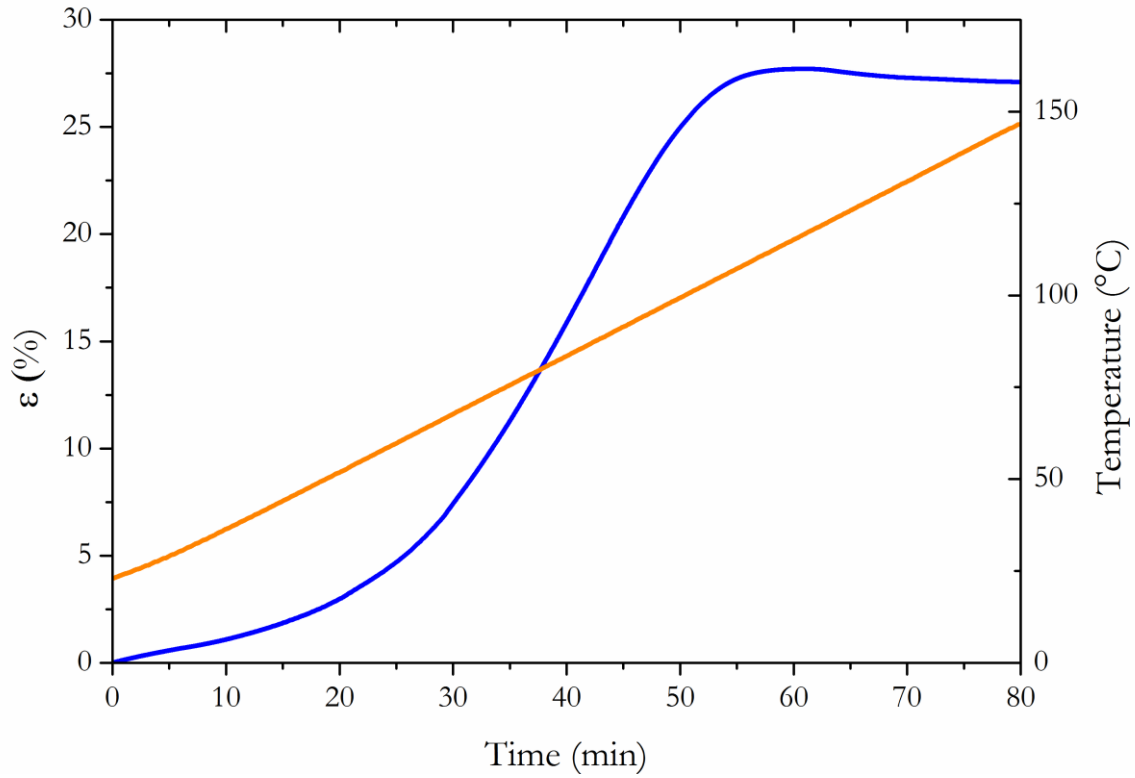


Figure A5 - 1 : Evolutions du retrait et de la température en fonction du temps de traitement thermique de ZnO par frittage hydrothermal pour une vitesse de chauffe de $1,57\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

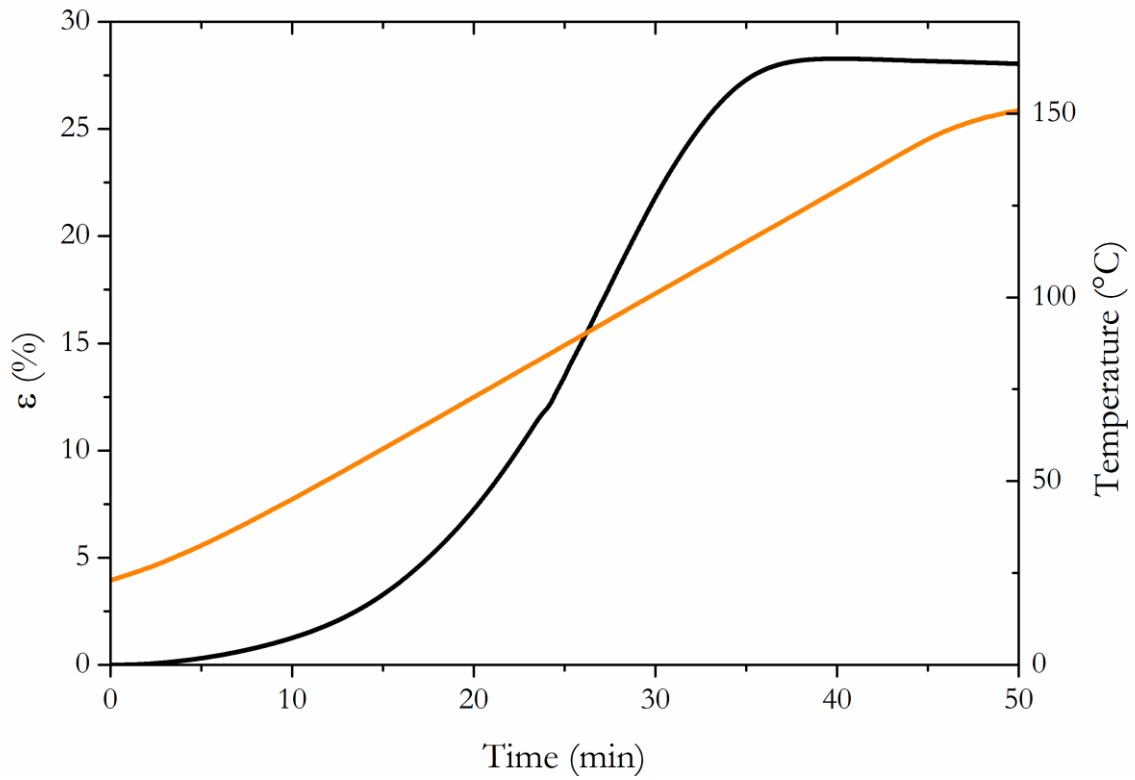


Figure A5 - 2 : Evolutions du retrait et de la température en fonction du temps de traitement thermique de ZnO par frittage hydrothermal pour une vitesse de chauffe de $2,80\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

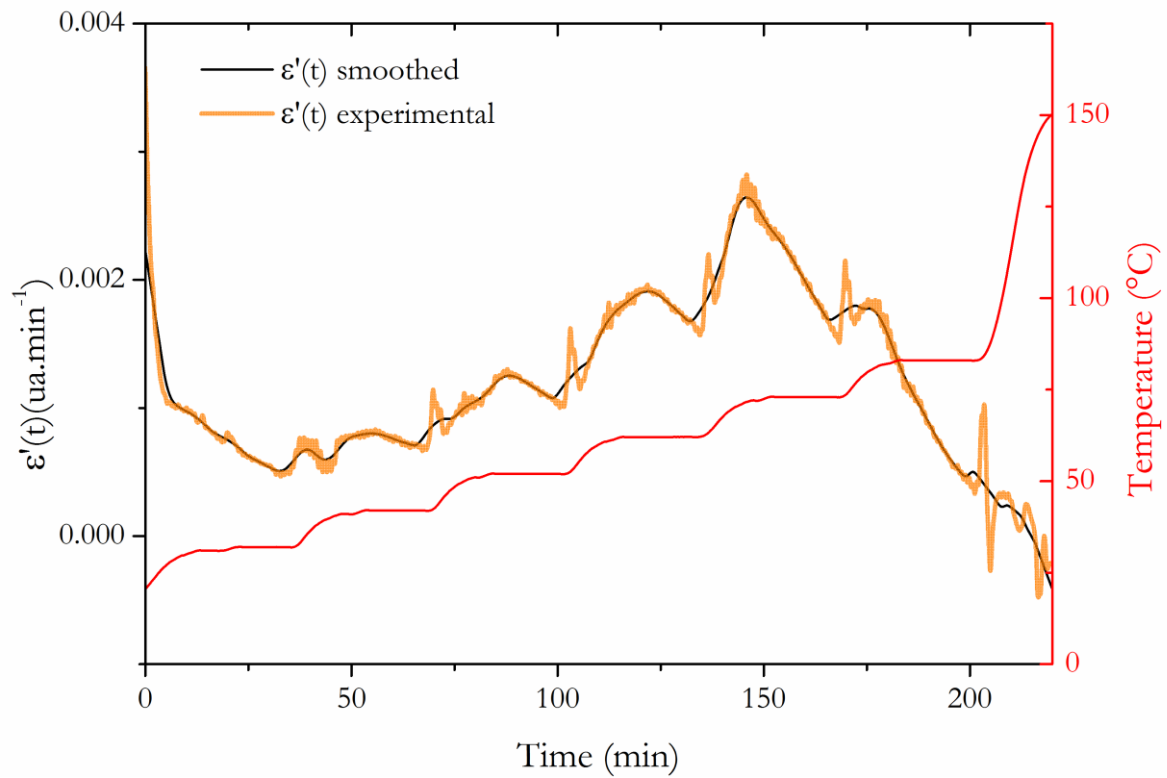


Figure A5-3: Evolutions de la vitesse de retrait et de la température en fonction du temps.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux de cette thèse sont axés sur un procédé de frittage basse température assisté par solvant, le frittage hydrothermal. L'objectif majeur de cette thèse est d'identifier les mécanismes qui interviennent lors de la densification, en se focalisant sur le matériau modèle SiO_2 . Comme le montre l'état de l'art proposé dans le chapitre 1, si les potentialités des procédés de frittage à basse température ne sont plus à démontrer en termes de diversité de matériaux pouvant être densifiés à des températures inférieures à 500°C , la compréhension des mécanismes intimement liés à la chimie et la réactivité chimique de surface doit être approfondie. Pour cela, notre premier objectif a été d'étudier les étapes initiales de mélange poudre/solvant et de mise en forme du cru dans le but de proposer un protocole optimisé et maîtrisé, garant d'une bonne reproductibilité expérimentale et permettant d'identifier correctement les mécanismes mis en jeu. Le contrôle de la quantité et de la répartition du solvant dans le mélange n'avait pas été abordé en détail dans la littérature jusqu'à présent. Ces études ont fait l'objet du chapitre 2 et du chapitre 3. Ainsi, un des premiers résultats marquants de cette thèse a été de caractériser une cinétique de désorption très rapide du solvant par évaporation, qui intervient après l'ajout d'une quantité connue d'eau à la poudre sèche lors de l'étape de mélangeage/broyage. Une valeur seuil de désorption a pu être identifiée comme la valeur maximale de solvant qu'il est possible d'ajouter à la poudre avant l'étape de frittage. La quantification de cette valeur seuil et son contrôle lors de l'étape initiale sont déterminantes compte tenu de leur impact sur la densification (thèse Arnaud Ndayishimiye¹). L'optimisation du mélange initial a été appréhendée et optimisée *via* deux voies : i) en jouant sur la réactivité de surface de la silice pour favoriser la formation de silanols afin d'augmenter les interactions poudre/solvant ; ii) en contrôlant les paramètres physico-chimiques du mélange (mouillabilité, succion capillaire) *via* la mise en forme du cru. Si l'optimisation de la réactivité de surface n'a pas été probante, en revanche la réalisation de crus optimisés a permis de montrer l'avantage du milieu poral sur la rétention du solvant au sein de la poudre et sur la diminution de la cinétique de désorption. Il est ainsi possible d'évaluer et de mieux contrôler la quantité de solvant même si cette dernière reste limitée par le volume poral disponible dans le cru. L'autre paramètre important était la répartition du solvant au sein de la poudre. Il a été montré, en testant différentes conditions d'hydratation du cru., qu'un pressage isostatique conduisait à une répartition plus homogène du solvant. Une étude originale par tomographie par rayons X a permis de caractériser *in situ* le comportement du solvant après ajout sur le cru sec.

Du point de vue de l'optimisation du frittage de la silice traitée dans les chapitres 3 et 4, il a été montré que l'utilisation de l'eau pure comme solvant ne permettait pas d'obtenir un taux de densification élevé dans les conditions 300°C et 350 MPa . L'utilisation d'une chaîne complète de caractérisation associée à une stratégie d'essais interrompus a permis d'évaluer l'évolution de la microstructure au cours du frittage, et en particulier de suivre l'évolution du volume poreux et de la taille de la porosité sur le palier en température. La densification de la silice a donc été étudiée avec l'ajout d'un minéralisateur NaOH dans la dernière partie du chapitre 3. Il a d'abord été montré que l'utilisation d'un minéralisateur n'est pas compatible avec le protocole d'hydratation sur cru sec mis en place lorsque l'eau était utilisée seule. En effet, les interactions entre la silice

et le minéralisateur induisent un gradient de distribution en minéralisateur dans le cru, avec une concentration plus élevée en minéralisateur à la surface du cru par rapport au cœur du cru. Ainsi, une microstructure inhomogène après frittage est obtenue avec une surface cristallisée en quartz- α et un cœur amorphe. Afin de dépasser cette problématique, le solvant (eau + NaOH) est directement mélangé à la poudre, avec une quantité de solvant limitée à la valeur seuil évaluée en faisant évoluer la concentration en minéralisateur. Ainsi, des céramiques de silice avec une densité relative supérieure à 90% ont pu être obtenues par frittage hydrothermal avec une concentration en minéralisateur supérieure à 8M.

L'étude de la densification de la silice en présence de NaOH a été approfondie dans le chapitre 4 en utilisant une méthodologie basée sur la dilatométrie *in situ* et l'association de plusieurs techniques de caractérisations complémentaires. Cette chaîne de caractérisation est un point important de ce travail de thèse, elle a été définie en intégrant les contraintes liées à la quantité de matériau obtenue après chaque essai de frittage hydrothermal, à l'aspect destructif ou non-destructif de la caractérisation, au contrôle de la reproductibilité de chaque expérimentation. Cette approche se démarque de la littérature qui fait généralement état de mesures de densité géométrique ou de la méthode d'Archimède pour caractériser l'avancement de la densification des céramiques obtenues. Nous nous sommes ainsi assurés d'une caractérisation fiable et exhaustive de nos matériaux, en particulier pour la détermination de la masse volumique (intrusion de mercure, pycnométrie hélium et méthode d'Archimède). Une attention particulière a été portée sur l'étude par microscopie électronique (MEB et TEM) des céramiques. La caractérisation des céramiques par imagerie 2D haute résolution est compliquée en raison de problématiques liées à la métallisation qui modifie de façon non contrôlée la morphologie des joints de grains. L'absence de métallisation entraîne, elle, des problèmes d'accumulation de charge, conduisant à une image instable. En collaboration avec les plateformes CARMALIM (Limoges) et PLACAMAT (Bordeaux), des images encore jamais réalisées des cous entre deux particules de silice après frittage hydrothermal, ont été obtenues. Les discontinuités ou singularités observées au niveau des cous sont un signe fort vers une force motrice de formation des cous de frittage qui s'apparente à de la dissolution sous contrainte, avec également la présence de porosités dans les zones de contact qui permet aux espèces dissoutes d'être transportées vers les zones moins contraintes pour précipiter.

Enfin, dans le cinquième et dernier chapitre, une étude cinétique de la première étape du frittage hydrothermal a été réalisée d'abord sur ZnO, matériau pour lequel il existe une littérature riche relative à la modélisation du frittage, puis sur la silice. Cette étude a été menée dans le cadre du modèle à deux particules de Coble et en confrontant deux approches expérimentales (anisotherme et isotherme par paliers successifs) à partir du retrait déterminé *in situ* durant le cycle thermique. Le mécanisme de frittage, l'énergie d'activation du mécanisme limitant et le coefficient déterminant la localisation du transport ont été déterminés. Les résultats obtenus en confrontant les deux méthodologies se sont avérés cohérents avec des valeurs d'énergie d'activation (90 kJ.mol⁻¹) et de coefficient de mécanisme ($p = 2$) très proches, ce qui est une bonne garantie de la robustesse et de la fiabilité des résultats. La faible valeur d'énergie d'activation couplée à un coefficient p de 2 est significative d'un mécanisme contrôlé par la réaction de dissolution dans le film interparticulaire. Une étude similaire a été réalisée sur la silice, les résultats préliminaires obtenus sont basés uniquement sur

la méthode isotherme par paliers successifs, dont la pertinence a été soulignée dans l'étude de ZnO. Une énergie d'activation faible et proche de celle de ZnO a été obtenue, conduisant à l'hypothèse de la réaction de dissolution comme mécanisme limitant. En revanche, du point de vue de la localisation des surfaces de dissolution, l'interprétation reste à ce jour difficile et nécessite une étude plus approfondie. Néanmoins, il est important de noter que l'ensemble des résultats associés à cette étude cinétique constitue une première étape inédite dans l'appréhension de mécanismes de frittage hydrothermal. Ces résultats ont également montré que la réactivité de surface est un facteur important dans la valeur de l'énergie d'activation.

Les hypothèses avancées vont guider les perspectives de ces travaux, en effet d'autres modèles développés pour étudier les phénomènes de dissolution sous contrainte et adaptés aux procédés de frittage basse température en intégrant une fonction de porosité ou de pression pourraient être envisagés. La taille des particules, la concentration en minéralisateur dans le cas de la silice et la chimie de surface seront autant de facteurs à considérer pour mieux identifier les mécanismes. L'approche pourra être aussi complétée par des modèles ReaxFF qui sont utilisés pour simuler les réactions chimiques aux interfaces solide/liquide en fonction des espèces présentes. L'utilisation d'un modèle qui pourrait combiner une approche mécanistique spécifique aux conditions du frittage hydrothermal avec une simulation des réactions chimiques pouvant intervenir à l'interface solide/liquide en fonction de la température, de la pression, de la concentration en espèces présente, pourrait être déterminante dans le développement des procédés de frittage basse température. Enfin, des études axées sur ZnO ont été initiées dans le cadre du projet ANR HYDILIC, en collaboration avec A. Maître, G. Antou (IRCER) et S. Bordère (I2M). Elles portent sur l'analyse des cinétiques de retrait, obtenues par des mesures de dilatométrie *in situ*, en utilisant deux approches analytiques, la méthode Constant Heating Rate en régime anisotherme et l'approche directe à iso-densité en régime isotherme sous différentes pressions. Elles ont déjà permis de confirmer la faible valeur de l'énergie d'activation associée au mécanisme de densification en frittage hydrothermal par rapport aux autres méthodes de frittage.

Du point de vue des perspectives, un autre axe déterminant pour mieux comprendre les mécanismes concerne les caractérisations microstructurales des céramiques et du cru. Les résultats présentés dans le cadre de ce travail ont montré l'apport considérable de la micro-tomographie X, en particulier pour obtenir un rendu volumique de la répartition du solvant et en évaluer l'homogénéité. Il est aussi possible d'obtenir une série d'images 2D en utilisant le MEB-FIB et de générer une image 3D afin de sonder l'organisation de l'espace poral. Par ailleurs, l'acquisition d'images 2D haute résolution a révélé un problème lié à la métallisation qui modifie de manière non contrôlée les détails morphologiques des cous de frittage, ce qui gêne l'interprétation. L'utilisation combinée du MEB FIB et du TEM a permis d'obtenir des images de qualité des joints de grains. Il est évident que la complémentarité images 2D/images 3D par Tomographie X devra être plus amplement exploitée. Il serait aussi possible, d'envisager d'analyser et de traiter des images 2D, à différents stades du frittage, à partir d'une fonction d'autocorrélation pour mettre en évidence une éventuelle anisotropie de déplacement (zones plus ou moins ordonnées, type d'empilement, ...).

Il serait également intéressant de poursuivre dans cette direction de caractérisations 2D/3D en se focalisant sur système modèle constitué de particules coeur@écorce (écorce SiO_2). En considérant le transport de masse aux contacts grain/grain comme une contribution nécessaire au processus de densification hydrothermale, il serait possible de sonder la chimie de surface et le transport de masse de SiO_2 aux joints de grains. La stratégie consiste à utiliser les propriétés fonctionnelles de la céramique nanostructurée comme une sonde macroscopique pour déterminer l'épaisseur minimale de silice nécessaire pour maintenir l'intégrité de la céramique. Une cartographie de la porosité, de la redistribution de la silice autour des coeurs, de la chimie de ces "joints de grains de silice artificiels" pourront être étudiés en fonction de l'épaisseur initiale de la coquille de silice et permettront de mieux comprendre les chemins de diffusion préférentiels.

C'est en combinant les approches de modélisation, les caractérisations microstructurales, le contrôle des interactions solide/liquide, qu'il sera possible pour le frittage à basse température, d'atteindre une maturité comparable à celle des procédés de frittage conventionnels et devenir ainsi une solution prometteuse pour l'industrie. Enfin, la prochaine problématique sera le scale-up du procédé de frittage afin de réaliser des pièces de plus grande taille, ce qui pourrait nécessiter une diminution de la pression appliquée. Cette étape sera complexe, sachant que la pression est le paramètre moteur de la densification du frittage par dissolution sous contrainte.

Référence

- (1) Ndayishimiye, A. Sur Un Nouveau Procédé de Frittage de Céramiques à Basse Température : Le Frittage Hydrothermal. Développement et Approche Mécanistique, 2017.

Titre : Frittage hydrothermal : un procédé de densification à basse température

Résumé :

Le développement de nouvelles technologies permettant de réduire la consommation d'énergie passe par l'utilisation de procédés de frittage non conventionnels. La majorité de ces procédés permet de diminuer le temps de frittage par de nouveaux stimulus, néanmoins les températures appliquées restent toujours élevées. C'est sur ce point que se démarque le frittage hydrothermal. En effet, ce procédé permet d'obtenir des céramiques denses à des températures inférieures à 300°C ce qui offre également des perspectives particulièrement intéressantes en termes de nouveaux matériaux et multi-matériaux. La force motrice du frittage réside dans la présence d'un champ de contrainte intraparticulaire, induit par l'application d'une contrainte extérieure, qui va générer des phénomènes de dissolution / précipitation aux interfaces solide / liquide. Ce mécanisme de densification basé sur des effets mécano-chimiques évolue en synergie avec des mécanismes chimiques complexes, intimement liés à la chimie de surface des particules. Dans le cas de la silice, la présence de silanols de surface favorise la densification par la formation de ponts siloxanes interparticulaires à l'origine de la formation de cous de frittage par polycondensation.

L'objectif principal de cette thèse est d'optimiser l'ensemble des étapes inhérentes au frittage hydrothermal est d'identifier les mécanismes qui entrent en jeu lors de la densification. Dans le cadre de cette thèse, la chimie de surface de particules nanométriques de silice commerciale et leur interaction avec le solvant lors de l'étape préliminaire de mélange poudre/solvant ont été étudiées. Une cinétique de désorption très rapide du solvant à la surface des particules a pu être mise en évidence. La valeur seuil en terme de quantité de solvant ajoutée a été identifiée et la répartition de solvant au sein de la poudre a été étudiée par tomographie des rayons X. *Via* une stratégie d'essais interrompus au cours du cycle du frittage de la silice avec l'eau comme solvant, il a été possible de suivre l'évolution de la taille et de la distribution de la porosité. L'ajout d'un minéralisateur, NaOH, s'est avéré indispensable pour exalter les phénomènes de dissolution et donc optimiser la densification de la silice.

Un dispositif innovant a été conçu et mis en œuvre pour mesurer, *in situ* pendant le frittage hydrothermal, le retrait linéaire des échantillons. Cette contribution précieuse a permis d'identifier les paramètres optimaux permettant de densifier la silice avec un taux de densification supérieur à 90%. Une étude cinétique de la première étape du frittage hydrothermal, basée sur l'équation cinétique du modèle à deux particules de Coble, et étayée par les mesures de dilatométrie *in situ*, a été menée sur deux matériaux ZnO et SiO₂. Deux méthodes ont été éprouvées, une méthode anisotherme et une méthode isotherme par paliers successifs, afin de déterminer l'énergie d'activation du mécanisme limitant et le coefficient déterminant la localisation du transport (p). Dans le cas de la densification de ZnO, les deux méthodes ont conduit à des résultats très similaires : l'énergie d'activation de la première étape du frittage de ZnO est de 90 kJ.mol⁻¹ et le coefficient p de 2, cohérent avec une réaction limitante de dissolution aux joints de grains. L'étude cinétique préliminaire de la première étape du frittage hydrothermal de la silice a été menée en utilisant la méthode isotherme par paliers successifs. L'énergie d'activation est de 75 kJ.mol⁻¹, dans la même gamme que celle de ZnO. En revanche la valeur de p de 5.2 obtenue pour la silice est significativement plus élevée que pour ZnO ; elle reste à ce stade plus complexe à interpréter en termes de localisation des surfaces de dissolution. Pour ces deux matériaux modèles, la chimie et la réactivité de surface sont des facteurs importants à considérer dans l'interprétation des mécanismes mis en jeu lors du frittage hydrothermal.

Mots clés : Frittage hydrothermal, céramiques, mécanismes de densification, caractérisation microstructurale

Title : Hydrothermal sintering : a low temperature densification process

Abstract :

The development of new technologies to reduce energy consumption involves the use of non-conventional sintering processes. Most of these processes allow the sintering time to be reduced by the use of new stimuli, but the temperatures applied remain high. This is where hydrothermal sintering stands out. Indeed, this process allows to obtain dense ceramics at temperatures below 300°C, which also offers particularly interesting perspectives in terms of new materials and multi-materials. The driving force of sintering lies in the presence of an intraparticle stress field, induced by the application of an external pressure, which will generate dissolution/precipitation phenomena at the solid/liquid interfaces. This densification mechanism based on mechano-chemical effects evolves in synergy with complex chemical mechanisms, closely linked to the surface chemistry of the particles. In the case of silica, the presence of surface silanols favours densification through the formation of interparticle siloxane bridges which lead to the formation of sintering necks by polycondensation.

The main objective of this thesis is to optimise all the steps inherent to hydrothermal sintering and to identify the mechanisms involved in densification. In this thesis, the surface chemistry of nanoscale commercial silica particles and their interaction with the solvent during the preliminary powder/solvent mixing step were studied. A very fast desorption kinetics of the solvent on the surface of the particles was demonstrated. The threshold value in terms of the amount of solvent added was identified and the distribution of solvent within the powder was studied by X-ray tomography. *Via* a strategy of interrupted tests during the sintering cycle of the silica with water as solvent, it was possible to follow the evolution of the size and distribution of the porosity. The addition of a mineraliser, NaOH, was shown to be essential to exalt the dissolution phenomena and thus optimise the densification of the silica.

An innovative device was designed and implemented to measure, *in situ* during hydrothermal sintering, the linear shrinkage of the samples. This valuable contribution allowed the identification of the optimal parameters for densifying the silica with a densification rate of over 90%. A kinetic study of the first stage of hydrothermal sintering, based on the kinetic equation of the Coble two-particle model, and supported by *in situ* dilatometry measurements, was carried out on two materials ZnO and SiO₂. Two methods were tested and compared, an anisothermal method and an isothermal stepwise method, to determine the activation energy of the limiting mechanism and the coefficient determining the transport location (p). In the case of ZnO, the two methods led to very similar results: the activation energy of the first stage of ZnO sintering is 90 kJ.mol⁻¹ and the coefficient p is 2, consistent with dissolution reaction at the grain boundaries as the rate controlling mechanism. The preliminary kinetic study of the first stage of hydrothermal sintering of silica was carried out using the isothermal stepwise method. The activation energy is 75 kJ.mol⁻¹, in the same range as that of ZnO. However, the p -value of 5.2 obtained for silica is significantly higher than for ZnO; it remains at this stage more complex to provide interpretation in terms of the localisation of the dissolution surfaces. For these two model materials, surface chemistry and reactivity are important factors to consider in the interpretation of the mechanisms involved in hydrothermal sintering.

Keywords : Hydrothermal sintering, ceramics, densification mechanism, microstructural characterization

ICM CB

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux – UMR5026 – 87 Avenue
du Docteur Schweitzer, 33608 PESSAC