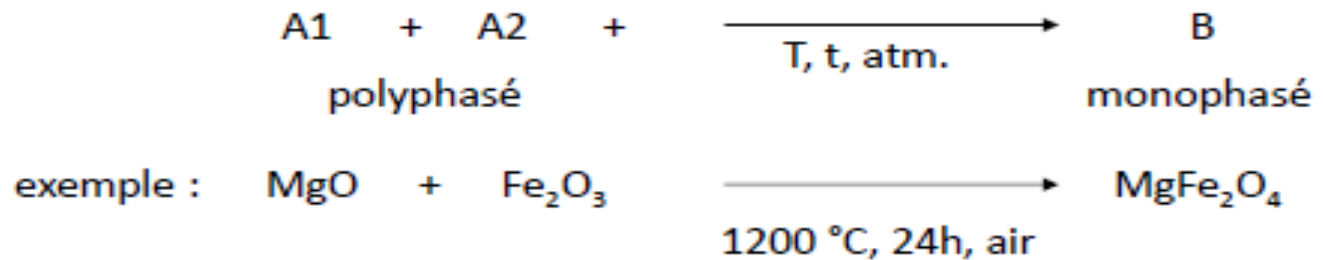


Chapitre 2 :

Synthèse par voie solide

I- Description de la voie solide

Obtention, à partir d'un **mélange** de composés solides en poudres, en proportions stœchiométriques, un **nouveau composé** par un **traitement thermique** approprié.

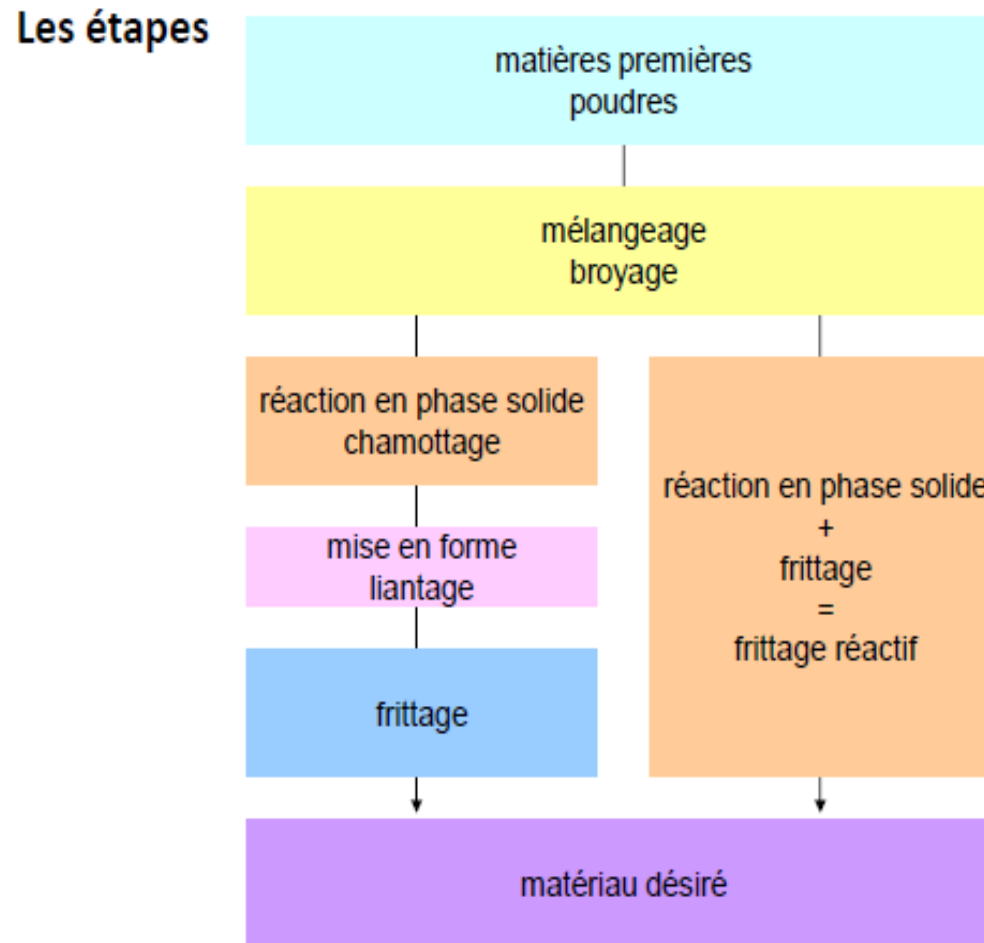


Plusieurs paramètres influent la cinétique de formation de nouveau composé: la nature des réactifs, l'homogénéité, la taille des grains et les conditions de traitement thermique (P, T, t).

Cycle thermique: quelques h à quelques j;
T de chauffe: de l'ordre du millier de °C.

II- Différents étapes de la synthèse par voie solide

La figure suivante résume les différentes étapes.



II.1- Choix des poudres de départ

Les réactifs peuvent être :

Oxydes simples: ZnO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , MgO , ...

Fluorures : BaF_2 , CaF_2 , ...

Carbonates : NaCO_3 , K_2CO_3 , ...

Sulfates : Na_2SO_4 , ...

Nitrates : CuNO_3 , ...

Oxalates : $\text{Fe}(\text{COO})_2$, ...

II.1- Choix des poudres de départ

Le choix des poudres de départ est en fonction de leur disponibilité, leurs propriétés chimiques (pureté, comportement vis à vis de l'humidité, etc...), leur morphologie et leur toxicité (sulfates et nitrates peuvent donner lieu à des dégagements de vapeurs toxiques).

II.2- Mélangeage et broyage

Les poudres de départ utilisées doivent respecter certaines spécifications, comme le diamètre des grains, leur forme, leur surface spécifique. Après le mélange des poudres de départ, ces derniers vont être broyées et homogénéisées en utilisant un *mortier en agate* ou un broyeur à marteaux ou à boulets (broyeur *planétaire* ou *attriteur de laboratoire*).

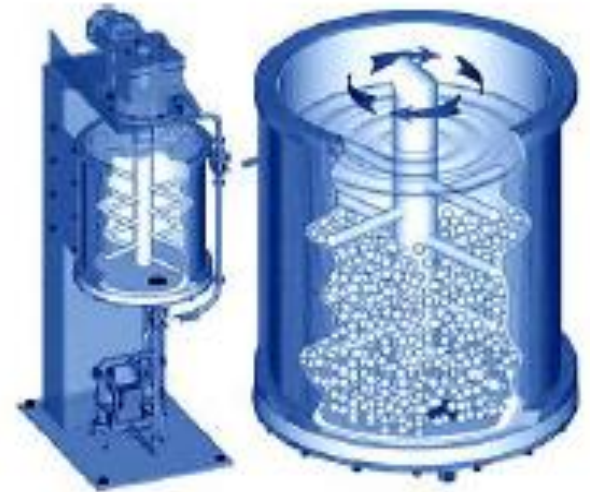
Moyens de laboratoire :



mortier en agate



broyeur planétaire



attriteur de laboratoire

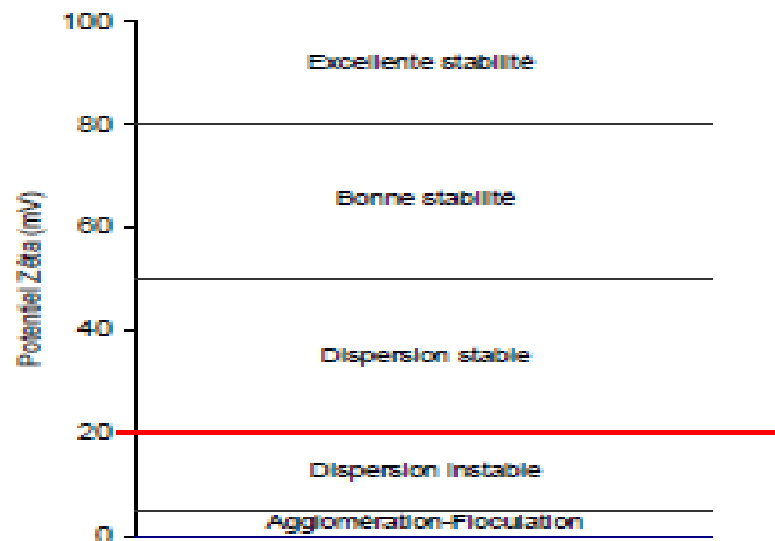
Le broyage mécanique s'effectue soit à l'état sec ou humide. On peut utiliser comme milieu dispersif (broyage humide) l'eau ou l'éthanol. Chaque milieu dispersif diffère de l'autre par son pH et sa viscosité.

Les temps de broyage sont généralement compris entre une et cent heures au plus. A la fin de broyage on va avoir une poudre homogène avec une certaine granulométrie.

Potentiel Zéta (ξ)

La valeur absolue du potentiel zéta ξ de chaque constituant avec le pH du milieu doit être supérieure à 20 mV, et tous les potentiels zéta doivent être de même signe.

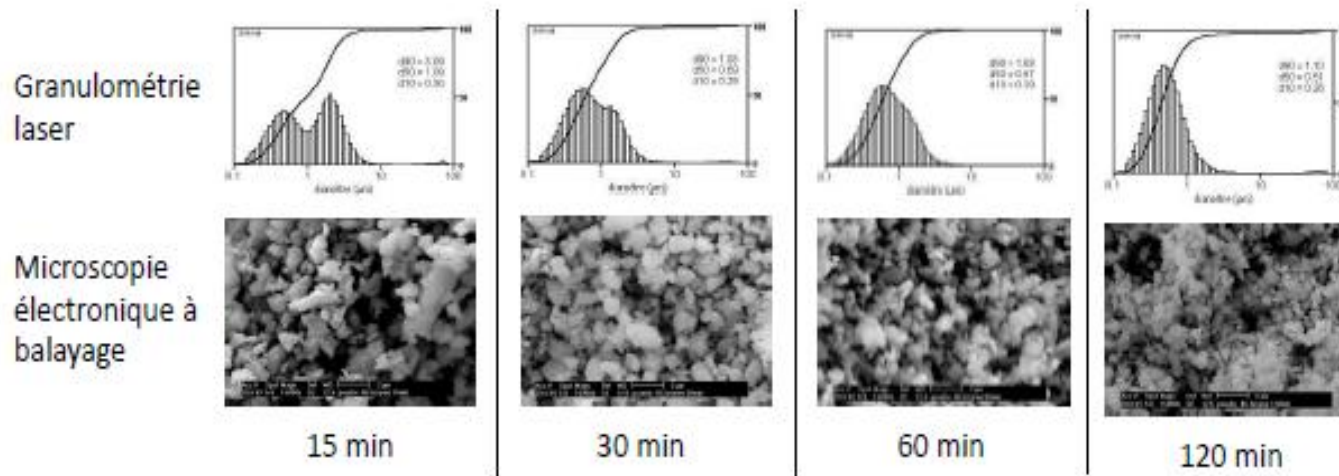
Si l'état de dispersion n'est pas contrôlable à l'aide du pH, on peut également l'obtenir par l'addition à la barbotine d'une quantité adéquate d'ajouts dits « défloculant » agissant en particulier par répulsion entre grains.



.Granulométrie de la poudre

L'évolution de la taille des grains de poudres est étudiée en fonction du temps de broyage.

L'évolution de la taille des grains de poudres est étudiée en fonction du temps de broyage.



II-3- Séchage de la barbotine

On l'effectue dans une étuve pour évaporer tout type de solution et avoir une poudre sèche.

II-4 Traitement thermique

Il provoque les transformations physico-chimiques qui vont modifier :

- nature des phases en présence (formation de la phase désirée),**
- micro-structure du matériau**

Les paramètres qu'on doit ajuster selon les réactions désirées sont : vitesse de montée en température, durée de palier, vitesse de descente en température.

- Enceintes réactionnelles

céramiques réfractaires : Al_2O_3 , ZrO_2 ($T_f > 2000^\circ\text{C}$), SiO_2 ($T_f = 1700^\circ\text{C}$ mais flue à 1100°C), graphite ($T_f \gg 2000^\circ\text{C}$; attention aux carbures)

métaux : Ag ($T_f = 965^\circ\text{C}$), Au ($T_f = 1063^\circ\text{C}$), Pt ($T_f = 1750^\circ\text{C}$), BN (nitrure de bore) ($T_f > 2000^\circ\text{C}$), AlN (nitrure d'aluminium) ($T_f > 2000^\circ\text{C}$).

- Mise en forme par pressage uniaxial

-Nécessité d'ajouter un liant organique à la poudre pour améliorer la tenue mécanique

-Préparation d'un seul échantillon à la fois, très fragile après pressage

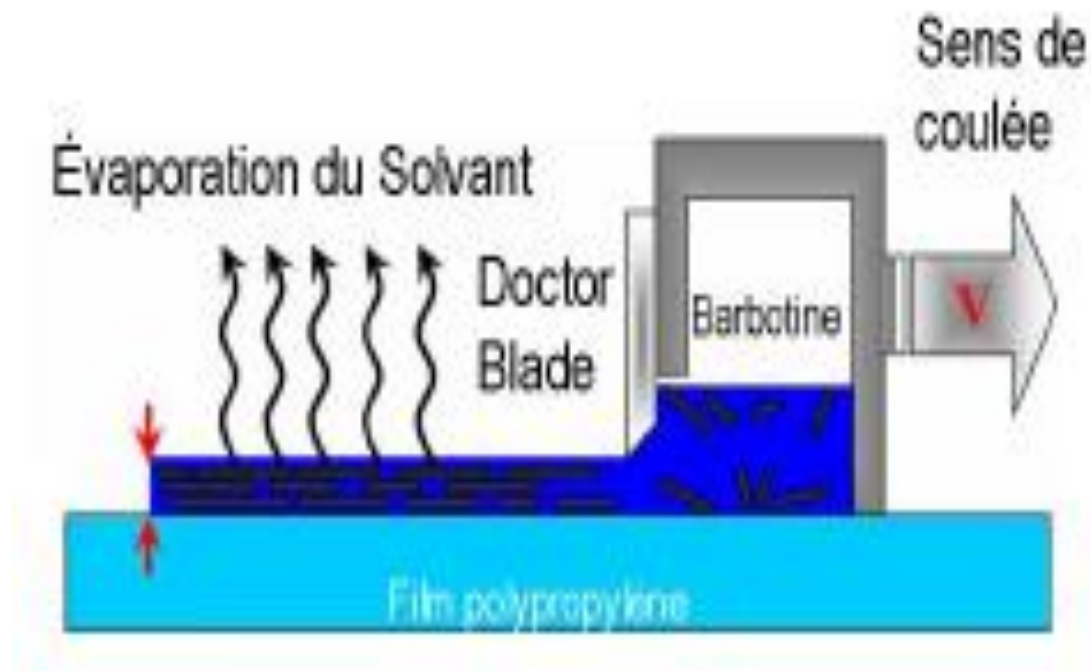
-Forces appliquées élevées (de l'ordre de la Tonne pour un diamètre de 10 mm)

- Mise en forme par coulage en bandes

- Applications possibles: production de bandes céramiques pour condensateurs multicouches.

- L'épaisseur de la bande est réglée par la vitesse de coulée et la hauteur du couteau.

- La viscosité et la composition (plastifiant, liant...) de la barbotine sont très importantes!



II-4- Frittage

L'opération thermique au cours de laquelle s'effectue la liaison des particules de poudres en une masse suffisamment cohérente s'appelle le frittage. Il en existe deux types distincts :

•le premier est décrit comme le frittage à l'état solide (sans ou avec charge), parce qu'il s'effectue à une température telle qu'il n'y a fusion d'aucun des constituants du système pendant l'opération (entre 0,6 et 0,8 T_f);

•le second type «frittage en phase liquide » se produit lorsqu'on est en présence d'un mélange de poudres de métaux à bas et à haut point de fusion ; la T de frittage est supérieure à T_f du composant le plus facilement fusible, de telle sorte que ce dernier baigne la phase solide résiduelle pendant tout ou partie de la durée de l'opération.

Au cours de processus de frittage on peut distinguer 3 étapes (figure 1.20):

-La première étape correspond à la formation et à la croissance des ponts entre particules, elle se produit par réarrangement des grains qui se collent entre eux.

-La seconde étape consiste à l'élimination de la porosité ouverte.

-Enfin, la dernière étape, les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées.

Dans les deux dernières étapes de frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et aux joints des grains.

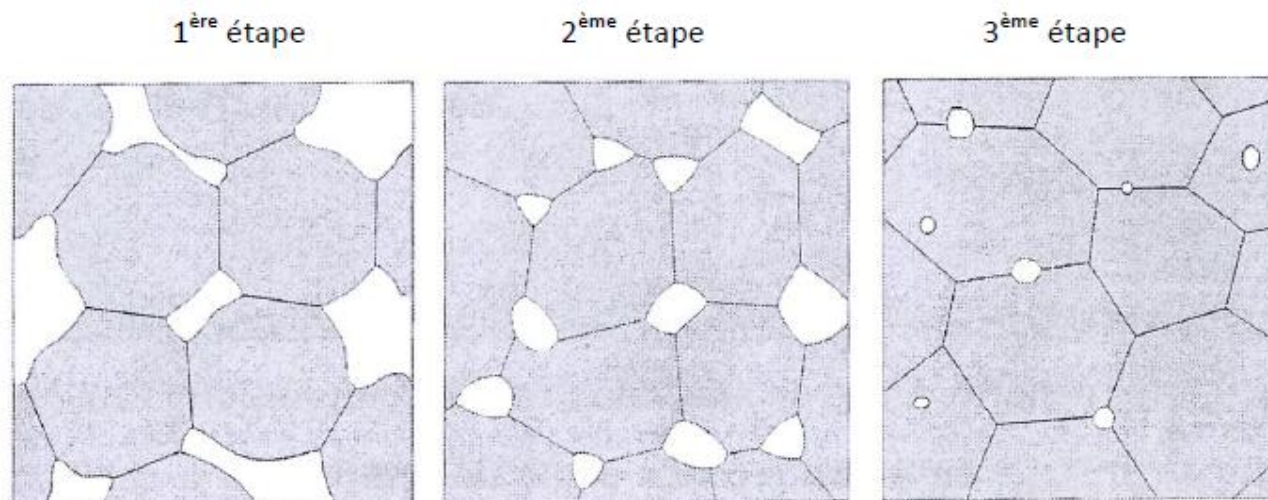


Figure: Représentation schématique des trois étapes de frittage

Force motrice du frittage

Une surface spécifique des poudres fines très grande conduit à une énergie de surface très grande.

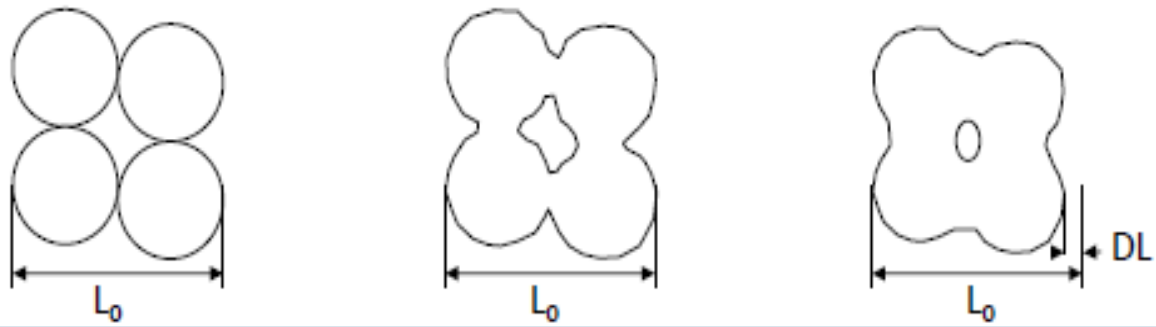
Exemple :

100 cm³ d'une poudre d'alumine Al₂O₃ formée de grains de 1 μm développe une surface de 1000 m².

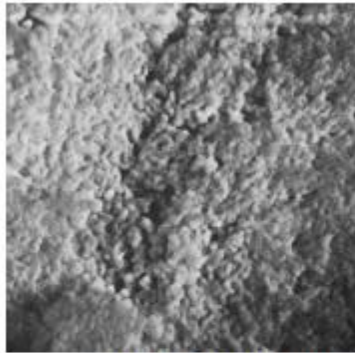
Energie de surface de l'alumine : 1 J/m², donc 1 kJ pour les 100 cm³

Quand la poudre compactée et portée à une température à laquelle la diffusion devient importante ($T > 400 - 500 \text{ °C}$) ; les particules se soudent entre elles en formant des petits cols qui s'élargissent peu à peu, réduisant ainsi l'énergie de surface.

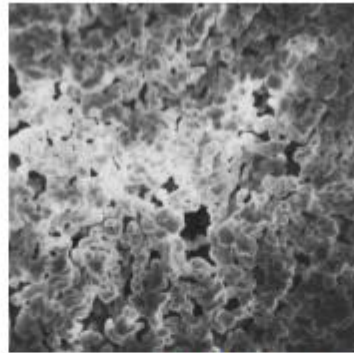
L'énergie de surface est l'énergie nécessaire pour casser les liaisons moléculaires entre les molécules de surface des solides et des liquides. Si l'énergie de surface est élevée, la surface a tendance à attirer d'autres molécules.



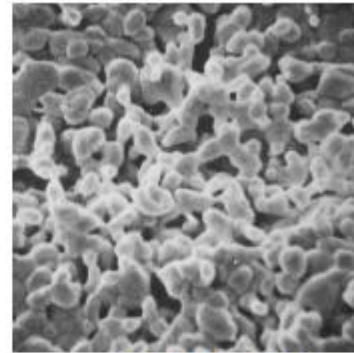
(x 5000)



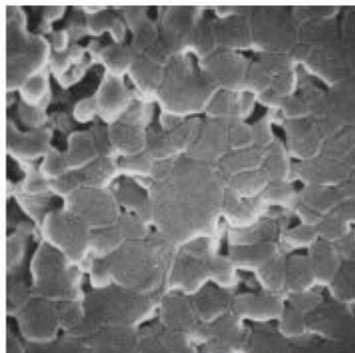
pastille avant frittage



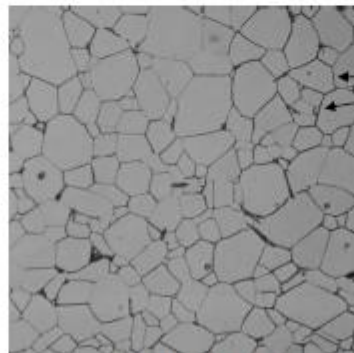
1700°C - 1 min



1700°C - 2 1/2 min



1700°C - 6 min



pastille après frittage

joints de grains

porosité
résiduelle

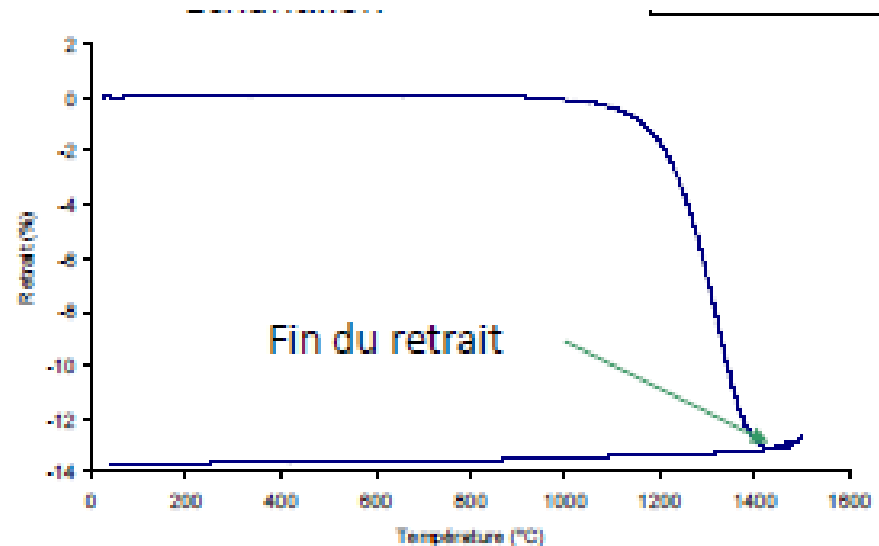
C. Greskovich, K.W. Lay in *Introduction to Ceramics*,
Kingery, Bowen and Uhlmann

- Détermination de la température de frittage

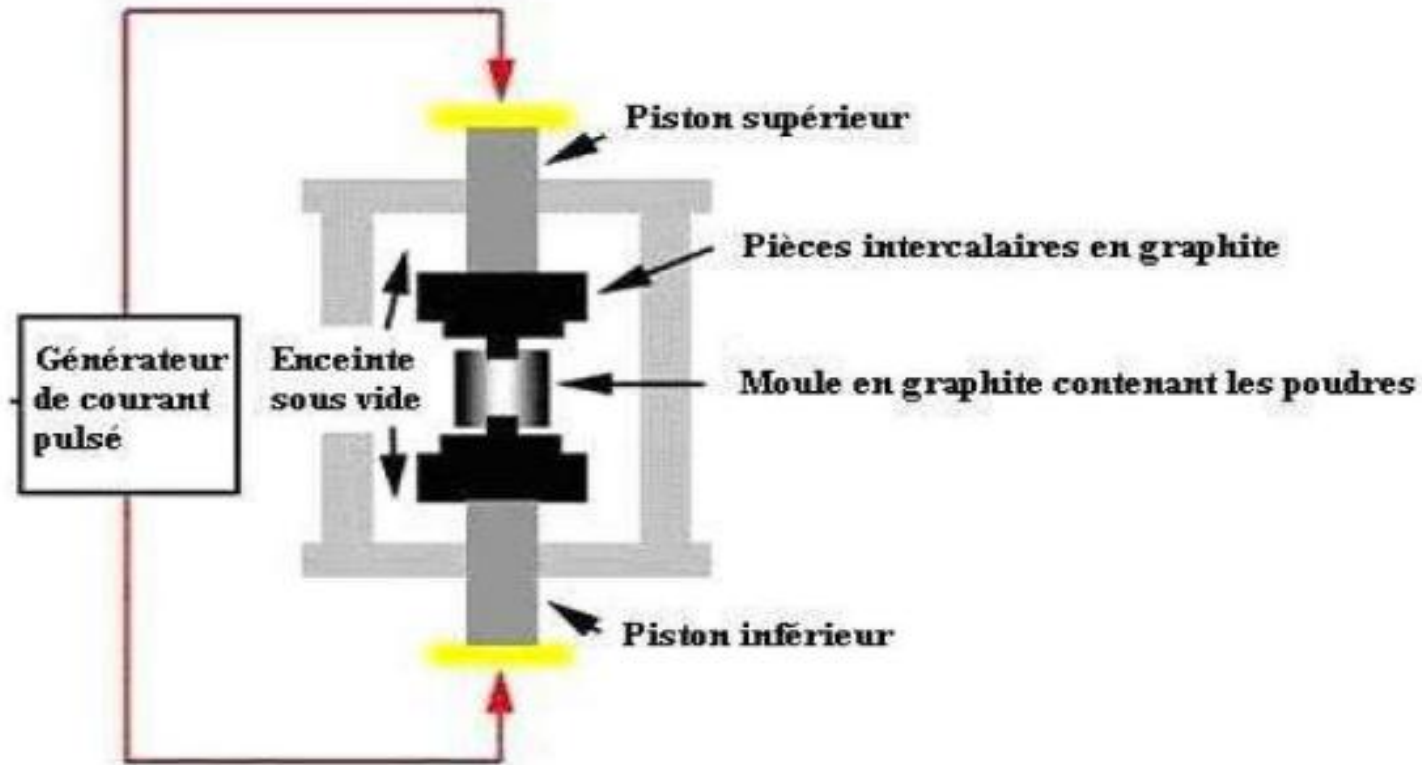
Utilisation d'un dilatomètre qui mesure la variation de la taille de l'échantillon avec la température.

Exemple de courbe de retrait obtenue:
le retrait est rapide entre 1200 et 1400°C.

Ici, frittage possible à 1400°C.



•Le frittage flash – SPS : Spark Plasma Sintering



-Contrôle de la température par la valeur du courant traversant le dispositif (*ca.* 1000 A)

-Montées en T quasi-instantanées ($>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$): frittage en qq min

-Pressage et frittage simultanés

-Possibilité d'effectuer des frittages sous différentes atmosphères

Suivant la nature du matériau: chauffage direct ou indirect

-Nombreux paramètres à maîtriser, technique très complexe

-Possibilité de frittage de « nanomatériaux » et de matériaux métastables

-Accès à des valeurs de densités approchant 100% de la densité théorique

-Pas de fluage puisque les pièces sont maintenues sous pression

-Préparation longue de l'échantillon et nécessité d'un post-traitement: pastille chemisée de Papyex

III- Inconvénients de la méthode céramique

- Hautes températures : grandes dépenses d'énergie et le composé désiré peut être instable à haute T
- Lenteur des réactions : car la réaction est à l'état solide, en plus, il faut un broyage minutieux pour avoir très fines particules réactives
- Possible hétérogénéité de composition du produit.

Pour remédier à ces inconvénients, on doit améliorer la mobilité des espèces réactives. Cela induit l'utilisation des voies en solution qui permet d'opérer à des températures plus basses.