

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université du 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

**Elaboration et caractérisation des céramiques poreuses
à base de BaTiO₃**

Présenté par :

SATHA Soufyane

Sous la direction de :

Pr. SATHA Hamid

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

Remerciements

Ce travail de fin d'étude (TFE ou PFE) a été réalisé au sein du laboratoire des Silicates, Polymères et des Nanocomposites (LSPN) de Guelma, en collaboration avec le laboratoire des Sciences des Matériaux, Polytechnique de Mons-Belgique.

Mes remerciements vont à :

- Messieurs les professeurs, Hamid SATHA (de l'Université de Guelma) et Maurice GONON (de l'Université de Mons-Belgique), qui sont à l'origine de ce travail, pour leurs efforts à sa concrétisation et pour leur suivi permanent,

- Messieurs les membres du laboratoire LSPN de Guelma, les docteurs Kamel ATAMNIA (M/Conférence à l'Université de Jijel), Abdelheq LAYACHI (M/Conférence à l'Université de Constantine), Azzedine MAKHLOUF (M/Conférence à l'Université de Khenchla), pour l'accueil, les conseils fructueux et pour l'intérêt porté à ce travail,

- Messieurs les membres du laboratoire LSPN, les thésards Yehya BOUREGHDA, Ahmed TAYBI et Ali LOUER, pour l'accueil, le soutien et l'intérêt porté à ce travail,

- Messieurs les membres de Jury de ce mémoire et également à tous les enseignants du département de Génie des Procédés.

- Enfin, à mes collègues de promotion et à tout le personnel du département de Génie des Procédés.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

- *Mes très chers parents Hamid & Amina,*
- *Mon frère Mohamed Amine,*
- *Ma Sœur Rachida et son mari Mohamed,*
- *Ma Sœur Linda-Manel,*
- *Toute la famille SATHA,*
- *Toute la famille YALLES,*
- *Tous mes amis.*

Table des matières

Table des matières

Remerciements

Dédicaces

Introduction générale 1

Chapitre I: Etude Bibliographique

Introduction

I. 1. Généralités sur les céramiques 5

I. 2. Le frittage des céramiques 8

I. 3. La piézoélectricité 8

I. 4. La structure pérovskite 9

I. 5. Description de la structure pérovskite PZT (ABO_3) 10

I. 6. Le Titanate de Baryum 10

I. 7. Structure cristalline et propriétés de polymorphisme du $BaTiO_3$ 11

I. 8. Applications des céramiques au titanate de baryum (TB) 12

I. 9. Généralités sur les polymères 13

I. 10. Les polymères piézoélectriques 17

I. 11. Les matériaux composites Piézoélectriques 17

I. 12. Les applications des matériaux piézoélectriques 18

Conclusion sur le chapitre I 19

Chapitre II: Matériau étudié et méthodes expérimentales

Introduction

II. 1. Matériau étudié 21

II.1.1. Elaboration des céramiques poreuses de $BaTiO_3$ par la méthode de moussage direct 21

II.1.2. Obtention de la mousse de $BaTiO_3$ 22

II.1.3. Mise en forme et séchage 23

II.1.4. . Frittage (Sintering) des échantillons 24

II.1.5. . Imprégnation de la matrice macroporeuse de $BaTiO_3$ par le polymère 25

II.2. Les techniques expérimentales utilisées	30
II.2.1. La Diffraction des Rayons X (DRX)	30
II.2.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)	32
II.2.3. L'Analyse thermique (ATG & DSC)	35
Conclusion sur le chapitre II	37

Chapitre III: Résultats et discussions

Introduction	
III. 1. Résultats et discussion de la diffraction X (DRX)	39
III. 2. Résultats et discussions de l'analyse thermique (ATD & DSC)	43
III. 5. Résultats et discussion de la microscopie électronique à balayage (MEB)	50
Conclusion sur le chapitre III	52
Conclusion Générale	54
perspectives	56
Références bibliographiques	57
Les annexes	59

Listes des Figures

Chapitre I: Etude bibliographique

Fig.I. 1. Maille pérovskite cubique du PZT	10
Fig.I. 2. Structure cristalline cubique du BaTiO ₃	11
Fig.I. 3. Transition de phases successives de BaTiO ₃	12

Chapitre II: Matériau et techniques expérimentales

Fig.II. 1. Principe du moussage direct (Direct Foaming).....	21
Fig.II.2. Adsorption des particules de BaTiO ₃ partiellement hydrophobes à l'interface air-liquides	22
Fig.II. 3. Batteur utilisé pour la transformation de la suspension en mousse.....	23
Fig.II. 4. Moules utilisés pour la mise en forme et le séchage des mousses de BaTiO ₃	24
Fig.II. 5. Traitement thermique de frittage des crus de BaTiO ₃	24
Fig.II. 6. Four électrique pour traitement thermique type	25
Fig.II. 7. Réaction de formation de la résine diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA)	28
Fig.II. 8. Dispositif d'imprégnation du polymère dans les céramiques	29
Fig.II. 9. Diffractomètre des Rayons X «BRUKER D8 ADVANCE: LSPN Guelma».....	32
Fig.II. 10. Microscope électronique à balayage « JEOL JSM-IT100 : LSPN Guelma »	35
Fig.II. 11. Appareil DSC type NETZSCH STA 449 F3 Jupiter: LSPN Guelma	37

Chapitre III: Résultats et discussions

Fig.III. 1. Spectre DRX de BaTiO ₃ brut.....	40
Fig.III. 2. Spectre DRX de BaTiO ₃ /Azote 1400 °C	40
Fig.III. 3. Spectre DRX de BaTiO ₃ sans polymère à 1000 °C	41
Fig.III. 4. Spectre DRX de BaTiO ₃ sans polymère à 1400 °C	41
Fig.III. 5. Spectre DRX de BaTiO ₃ /polymère à 1400 °C	42
Fig.III. 6. Superposition des spectres DRX des cinq compositions de BaTiO ₃	42
Fig.III. 7. Thermogramme DSC de BaTiO ₃ brut	44
Fig.III. 8. Thermogramme DSC de BaTiO ₃ /Azote à 1400 °C	44
Fig.III. 9. Thermogramme DSC de BaTiO ₃ sans polymère à 1000 °C	45
Fig.III. 10. Thermogramme DSC de BaTiO ₃ sans polymère à 1400 °C.....	45
Fig.III. 11. Thermogramme DSC de BaTiO ₃ /polymère à 1400 °C.....	46
Fig.III. 12. Superposition des thermogrammes DSC des cinq compositions.	46

Fig.III. 13. Thermogramme ATG de BaTiO ₃ brut	47
Fig.III. 14. Thermogramme ATG de BaTiO ₃ /Azote à 1400 °C.....	47
Fig.III. 15. Thermogramme ATG de BaTiO ₃ sans polymère à 1000 °C.....	48
Fig.III. 16. Thermogramme ATG de BaTiO ₃ sans polymère à 1400 °C.....	48
Fig.III. 17. Thermogramme ATG de BaTiO ₃ /polymère à 1400 °C	49
Fig.III. 18. Superposition des thermogrammes ATG des cinq compositions.	49
Fig.III. 19. Micrographie MEB de BaTiO ₃ sans polymère à 1400°C	51
Fig.III. 20. Micrographie MEB de BaTiO ₃ /Polymère à 1400°C.....	51
Fig.III. 21. Micrographie MEB de BaTiO ₃ /Azote à 1400°C	52

Listes des Tableaux

Chapitre I: Etude bibliographique

Tableau.I. 1. Applications des matériaux piézoélectriques.....	19
--	----

Chapitre II: Matériau et méthodes expérimentales

Tableau.II. 1. Les échantillons élaborés par la méthode de moussage direct	29
--	----

La liste des abréviations

ATD : Analyse Thermique Différentielle

ATG : Analyse Thermogravimétrique

BT: Barium Titanate (Titanate de Baryum)

DGEBA : Diglycidyl Ether Bisphénol A

DRX : Diffraction des Rayons X

DSC : Differential Scanning Calorimetry

EBIC : Electron Beam Induced Current

EBSB : Electron Back Scattered Diffraction

EPOFIX Hardener : Nom commercial du Durcisseur (une résine)

FRAM: Ferroelectric Random Access Memory (Mémoires Ferroélectriques d'accès Aléatoire)

LSPN : Laboratoire des Silicates, Polymères et des Nanocomposites

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

SEM : Scanning Electron Microscopy

MLCC: Multi Layered Ceramic Capacitor

MLC: Multicouche

PCL : Polycaprolactone

PEG : Polyéthylène Glycol

PTFE: Polytétrafluoroéthylène

PU : Polyuréthane

PVDF: Poly Fluorure de Vinylidène

PZT: Les Zircon-Titanates de Plomb

Tc: Température de Curie

Introduction générale

Introduction générale

Ce travail de fin d'étude (PFE) s'insère dans la continuité des activités de recherche du laboratoire des silicates, polymères et des nanocomposites de Guelma visant à développer des nouveaux matériaux en utilisant des nouveaux procédés de synthèse et d'élaboration pour des applications diverses.

Les matériaux céramiques sont parmi les plus anciens matériaux utilisés et développés par l'homme et les activités autour de ce matériau ont considérablement évolué ces dernières décennies.

En effet, des nouveaux moyens plus puissants d'investigation, à savoir la diffraction des rayons X, la microscopie électroniques, les fours de fusion et de cuisson de nouvelles générations et d'autres techniques d'élaboration et de caractérisation, ont permis une meilleure connaissance des matières premières utilisées dans la fabrication de ces matériaux et également une bonne compréhension des phénomènes physiques et chimiques liés aux différentes transformations de ces matériaux, depuis la matière première jusqu'au produit fini.

Il est à noter que les matériaux céramiques de la famille des pérovskites sont les plus étudiés actuellement à cause de leurs applications industrielles et technologiques dans différents domaines (piézoélectricité, capteurs, électrotechnique, électronique,.....etc.).

Parmi, ces structures Pérovskites, le titanate de baryum (BaTiO_3) a fait l'objet des différentes études pour des applications, en particulier, en piézoélectricité et en électrotechnique.

L'objectif premier de ce travail de fin d'étude est d'élaborer des nouvelles compositions de titanate de baryum (BaTiO_3) macroporeuses par la méthode de moussage direct et de les caractériser par les différentes techniques expérimentales et en deuxième lieu, de voir les possibilités d'applications en piézoélectricité.

Trois grands chapitres constituent ce projet de fin d'étude (PFE). Le premier est une étude bibliographique présentant des généralités sur les céramiques, les structures pérovskites, leurs propriétés physiques et chimiques et leurs applications. De la même manière et à cause de l'élaboration des composites céramique/polymère dans ce projet, des généralités sur les polymères : structure, propriétés et applications seront présentées dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre est dédié au matériau étudié et aux techniques expérimentales. La nouvelle méthode d'élaboration des céramiques poreuses sera développée, le protocole expérimental utilisé pour l'obtention de BaTiO₃ macroporeuse sera détaillé et enfin les techniques de caractérisation de ce matériau seront présentées dans ce chapitre.

Le dernier chapitre sera consacré aux résultats expérimentaux et aussi à une discussion détaillée de l'ensemble de ces résultats.

Enfin, ce travail sera clôturé par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I
Etude bibliographique

Introduction

Dans cette partie bibliographique, nous allons rappeler les propriétés les plus importantes de deux matériaux essentiels à notre étude, à savoir les céramiques et les polymères. L'élaboration et la préparation de nos échantillons sont à base des céramiques et d'autres imprégnés par des polymères par une nouvelle méthode, dite méthode de moussage direct. Enfin, compte tenu des applications des matériaux étudiés, nous donnerons un aperçu sur la piézoélectricité et les matériaux piézoélectriques en général et particulièrement les céramiques piézoélectriques.

I.1. Généralités sur les céramiques

Qu'est-ce qu'une céramique ?

La céramique (du grec *keramos*, argile, terre à potier) est l'art de façonner et d'en fixer les formes par la cuisson. Le mot céramique désigne, traditionnellement, des produits de composition et d'apparence diverses, ayant pour base l'argile ou toute terre plastique [1].

Actuellement, une définition académique est donnée et plus proche de la vérité : « Les céramiques sont des matériaux non organiques, non métalliques, formés ou consolidés à haute température ». Trois définitions permettent de préciser les notions de la technologie céramique, de matériau céramique et de produit céramique :

- **Technologie céramique** : procédé de fabrication consistant à façonner à la forme désirée un objet composé de poudres minérales, puis, par cuisson à haute température à consolider cet objet dont la forme reste conservée.
- **Matériau céramique** : matériau solide artificiel constitué de minéraux anhydres cristallisés, éventuellement, associés à une phase vitreuse, formés par synthèse à haute température.
- **Produit céramique** : pièce constituée d'un matériau céramique, obtenue généralement, par un procédé spécifique (technologie céramique).

Ces trois éléments, nous permettent de donner cette définition : une céramique n'est pas un matériau ou une famille de matériaux, c'est un objet qui a été façonné selon une technologie particulière appelée la technologie céramique. Cette technologie consiste à mettre en forme, à une température le plus souvent proche de l'ambiante, un objet composé de matériaux pulvérulents, puis à lui faire subir un cycle thermique au cours duquel sa

microstructure sera transformée et pourra être en fin de cuisson (ou frittage), décrite comme formée par de grains liés par des joints de grains. La dimension des grains sont le plus souvent de l'ordre du micron, mais peuvent atteindre parfois (dans le cas des matériaux réfractaires ou céramiques sanitaires par exemple) quelques dixièmes de millimètres ou plus [2].

Les matériaux céramiques peuvent se subdiviser en deux grandes classes:

- **Céramiques dites « traditionnelles »** : ces céramiques sont principalement les aluminosilicates, elles utilisent comme matières premières des composés dont la structure cristalline comporte une squelette de tétraèdres dont les quatre sommets sont occupés par des ions O^{2-} et le centre par un ion Al^{3+} (l'argile ou le kaolin étant les composés de base de ces compositions) et les céramiques réfractaire dont les exemples les plus anciens étaient également des aluminosilicates comportant des argiles dans leur composition.
- **Céramiques aluminosilicates** : elles font partie des céramiques traditionnelles, elles sont produites essentiellement à partir de l'argile ou le kaolin. Ces matières premières minérales oxydes comportent l'aluminium et le silicium comme éléments principaux, ce qui justifie cette appellation générique de céramiques aluminosilicates.
- **Céramiques dites « techniques ou céramiques nouvelles »** : elles sont essentiellement composés d'oxydes autres que les composés silico-alumineux des céramiques traditionnelles, mais aussi, parfois, de borures, de nitrides ou de carbures.

Trois grandes « classes » de céramiques sont regroupées sous ce qualificatif : les céramiques à applications mécaniques (incluant les céramiques à applications biomédicales), les céramiques à applications en électronique ou en électrotechnique, et les céramiques dites nucléaires. C'est la deuxième classe qui sera développée dans ce travail.

- Céramiques à applications en électronique et en électrotechnique :

Les composants électroniques ou utilisés en électrotechnique sont traditionnellement classifiés en deux grandes catégories : les composants actifs et les composants passifs. Les composants actifs dont la part la plus importante est réalisée à l'aide de matériaux semi-conducteurs sont dénommés ainsi car ils permettent en particulier d'assurer les fonctions d'amplification, de commande ou de traitement de signal. A l'opposé, les composants dits passifs assurent les fonctions résistives, capacitives, magnétiques, de connexion, d'interconnexion, de transducteurs mécaniques/électriques, etc.

Pour ces applications électroniques ou électrotechniques, ce sont les propriétés des matériaux placés dans un champ électrique ou magnétique qui sont exploitées. Ces propriétés de conduction électrique ou d'isolation, magnétiques, piézoélectriques, diélectriques, etc., sont directement la conséquence de la structure cristalline de chacun des matériaux concernés et, éventuellement, des propriétés d'échange entre les divers cations ou anions positionnés chacun dans un site cristallographique bien défini. Elles peuvent être modifiées, modulées, transformées par la maîtrise des défauts cristallins des phases considérées : défauts de substitution cationiques et/ou anioniques, lacunes, défauts d'insertion, tous défauts qui peuvent être créés ou modifiés par les processus diffusionnels mis en œuvre par la technologie céramique.

De même cette technologie permet de maîtriser l'homogénéité ou l'hétérogénéité de composition de grains dont est formée la céramique. Cela permet de comprendre les propriétés obtenues en termes de lois des mélanges ou bien de considérer des effets barrières liés à l'accumulation de charges d'espace au niveau de chaque joint de grain sous l'effet d'un champ électrique. Enfin, cette technologie céramique permet la réalisation de matériaux de microstructure composite (composants multicouches) et des multicomposants.

Les propriétés des matériaux ionocovalents que l'on sait exploiter essentiellement dans des composants réalisés par la technologie céramique : conduction électrique, électronique, par saut de porteurs, conduction ionique, supraconductibilité ; matériaux isolants et diélectriques, propriétés de piézoélectricité, pyroélectricité, ferroélectricité ; matériaux magnétiques ; lois de mélanges, effets d'interfaces.

Ces propriétés permettent de réaliser divers composants :

- **Isolants électriques** : isolants, substrats, circuits d'interconnexion, condensateurs, résonateurs hyperfréquences ;
- **Céramiques conductrices** : supraconducteurs, électrodes, éléments chauffants, résistances, résistances pour circuits hybrides, résistances non linéaires ;
- **Composants piézo/pyro/ferroélectriques** ;
- **Composants magnétiques** : ferrites doux, ferrites durs, ferrites pour applications hyperfréquences ;

- *Capteurs* : capteurs pour gaz, capteurs électriques, capteurs piézoélectriques, capteurs catalytiques, capteurs à électrolytes solides ;
- **Composants multifonctions** : circuits hybrides, multicomposants ;
- **Couches minces**, en particulier réalisées par la technologie sol-gel qui est considérée comme une technique céramique particulière [3].

1.2. Le frittage des céramiques

Le frittage des céramiques peut se faire par traitement thermique ou par pression mécanique et nous allons donner ici quelques notions sur le premier type de frittage.

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution de volume.

La première étape du frittage correspond à la formation de ponts entre les grains. A l'issue de cette étape, la pièce (l'échantillon) présente une certaine tenue mécanique et l'ensemble des grains forment un squelette traversé de pores ouverts vers l'extérieur. Au cours de l'étape suivante, les grains grossissent et les porosités ouvertes sont éliminées. Les mécanismes de densification mis en jeu au cours de cette étape sont nombreux et complexes. Ils nécessitent des déplacements de matière qui se font soit par diffusion en volume soit par diffusion en surface des grains. Enfin, lors de la dernière étape, les joints de grains se déplacent et le volume des grains augmente [4].

1.3. La piézoélectricité

La piézoélectricité est la propriété que possède certains matériaux de se polariser électriquement (donnant un signal électrique) sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique. Les deux effets sont indissociables. Le premier est appelé effet piézoélectrique direct et le second effet piézoélectrique inverse.

En d'autres termes, c'est la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie électrique en une énergie mécanique. La charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique

imposée : c'est l'effet piézoélectrique direct, l'effet réciproque, encore appelé l'effet inverse, fait que l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau.

Le phénomène de la piézoélectricité a été découvert en 1880 par les frères Curie (Pierre et Jacques) dans le sel de la rochelle, la blende (ZnS) et le quartz (observation et explication de l'effet direct. Mais, c'est Lippmann qui suggérera théoriquement l'effet inverse qui fut confirmé expérimentalement par les frères Curie [5].

La piézoélectricité peut se définir encore comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique (relation entre deux variables : électrique et mécanique et vice-versa).

Cette propriété trouve un très grand nombre d'applications dans l'industrie et la vie quotidienne. Une application parmi les plus familières est l'allume-gaz. Dans un allume-gaz, la pression exercée produit une tension électrique qui se décharge brutalement sous forme d'étincelles : c'est une application de l'effet direct. De manière plus générale, l'effet direct peut être mis à profit dans la réalisation des capteurs (les capteurs de pression,....etc.) tandis que l'effet inverse permet de réaliser des actionnaires de précision (les injecteurs à commande piézoélectrique en automobile, nanomanipulateur,....etc.).

Les matériaux piézoélectriques sont très nombreux, le plus connu est sans doute le quartz (SiO_2), toujours utilisé aujourd'hui dans les montres pour créer des impulsions d'horloge. Mais ce sont les céramiques synthétiques, les PZT, qui sont les plus largement utilisées aujourd'hui en industrie et qui méritent d'être développées dans cette partie de bibliographie en termes de composition chimique, structure cristallographique et aussi leur intérêt scientifique ou industriel.

I.4. La structure pérovskite

La structure cristalline de type pérovskite est parmi celles dont les propriétés sont les plus exploitées dans le domaine des céramiques techniques (électronique et électrotechnique). Plus de 600 composés ont été répertoriés présentant cette structure, beaucoup d'entre eux étant mis en œuvre par la technologie céramique et menant donc à des applications techniques, particulièrement dans les deux domaines cités précédemment.

La structure pérovskite peut être classée en deux grandes familles : d'une part les composés de formules ABO_3 ainsi que les solutions solides basées sur ces composés où les cations A ont une grande dimension comparativement aux « petits » cations B et d'autre part, les pérovskites dites complexes dont la formule peut être schématisée $A(B'_x B''_y)O_3$ où B' et B'' sont deux cations distincts de valences différentes et $x + y = 1$.

Ce qui nous intéresse dans notre travail est la première classe, c'est-à-dire, les composés de formules ABO_3 . Le minéral ayant donné son nom à cette structure est le titanate de calcium $CaTiO_3$. Il peut être décrit comme un cube dont les sommets sont occupés par des ions calcium, le centre par un ion titane et le centre des faces par des ions oxygène.

I.5. Description de la structure pérovskite PZT (ABO_3)

La structure pérovskite ABO_3 se présente sous la forme d'un arrangement compact d'ions A et B constituant un réseau cubique centré et les ions O^{2-} sont en forme cubique faces centrées (figure I.1). Il est cependant plus simple de la décrire comme un réseau d'octaèdres BO_6 liés par leurs sommets, le cation A occupe la cavité dite cuboctaédrique entre 8 octaèdres (Figure I.1) [6]

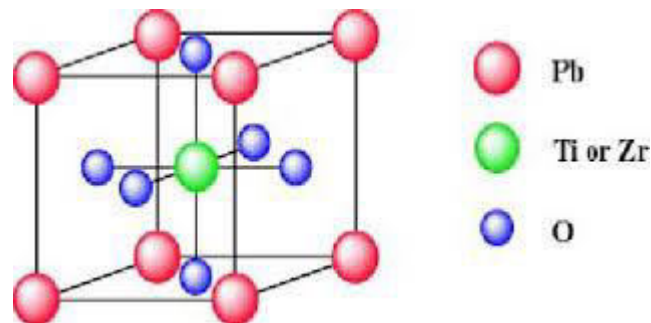


Figure I.1: Maille pérovskite cubique du PZT.

I.6. Le Titanate de baryum (BT)

Le Titanate de baryum ($BaTiO_3$), est un matériau ferroélectrique et piézoélectrique bien connu ayant des excellentes propriétés diélectriques. Son application diélectrique principale est comme dans MLCC (MultiLayered Ceramic Capacitor) en raison de sa constante diélectrique élevée et de ses faibles pertes. Les propriétés diélectriques sont contrôlées par la pureté et la microstructure qui, à leur tour, dépendent de la méthode de préparation [6]

I.7. Structure cristalline et propriété de polymorphisme du BaTiO₃

Le titanate de baryum cristallise dans la structure pérovskite. Celle-ci, de motif ABO₃, est composée d'un réseau tridimensionnel de cations Bⁿ⁺ ($3 \leq n \leq 6$) formant avec les anions O²⁻ des octaèdres BO₆ liés par leurs sommets, et de cations Am⁺ ($1 \leq m \leq 3$) occupant les sites dodécaédriques.

Dans le cas idéal, à haute température, BaTiO₃ est de structure pérovskite cubique (paramètre de maille : $a = 4 \text{ \AA}$, Ba²⁺ = A^{m+} et Ti⁴⁺ = Bⁿ⁺). BaTiO₃ est de groupe d'espace *Pm3m* : les cations Ti⁴⁺ sont situés au centre de la maille unitaire, les cations Ba²⁺ aux sommets du cube et les anions O²⁻ au centre des faces (Figure I. 2).

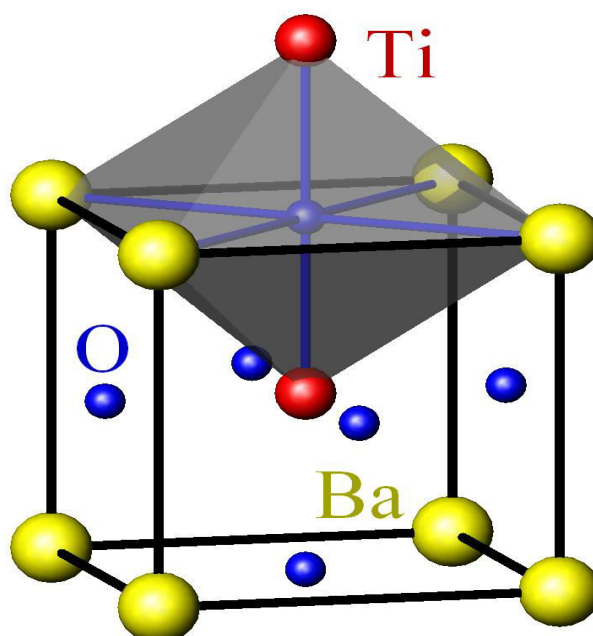


Figure I.2 : Structure cristalline cubique du BaTiO₃

La maille unitaire admet un centre de symétrie, interdisant un vecteur de polarisation spontanée. Le moment dipolaire macroscopique est donc nul, mais Ti⁴⁺ étant très mobile dans l'octaèdre, la polarisabilité d'orientation est forte. A la température de Curie de 120°C, les ions Ti⁴⁺ sont tous dans des positions d'équilibre au centre de leur octaèdre. Lorsque la température diminue, ces ions passent d'une position énergétiquement favorable à une autre, en dehors du centre de l'octaèdre. Ces changements induisent une modification des paramètres de maille et donc de la phase cristalline de BaTiO₃. A température ambiante, le titanate de baryum est de structure quadratique.

D'autres transformations se produisent à des températures voisines de 0°C et de -90°C : au-dessous de 5°C , l'unité cellulaire est orthorhombique, son axe polaire étant parallèle à une diagonale de la face et en dessous de -80°C , elle est rhomboédrique avec son axe polaire le long d'une diagonale corporelle.

Les différentes phases de BaTiO_3 sont illustrées à la Figure I. 3. Ces transitions de phase entraînent une permittivité relative plus élevée près des températures de transition de phase dans la courbe $\epsilon_r \sim T$ [7].

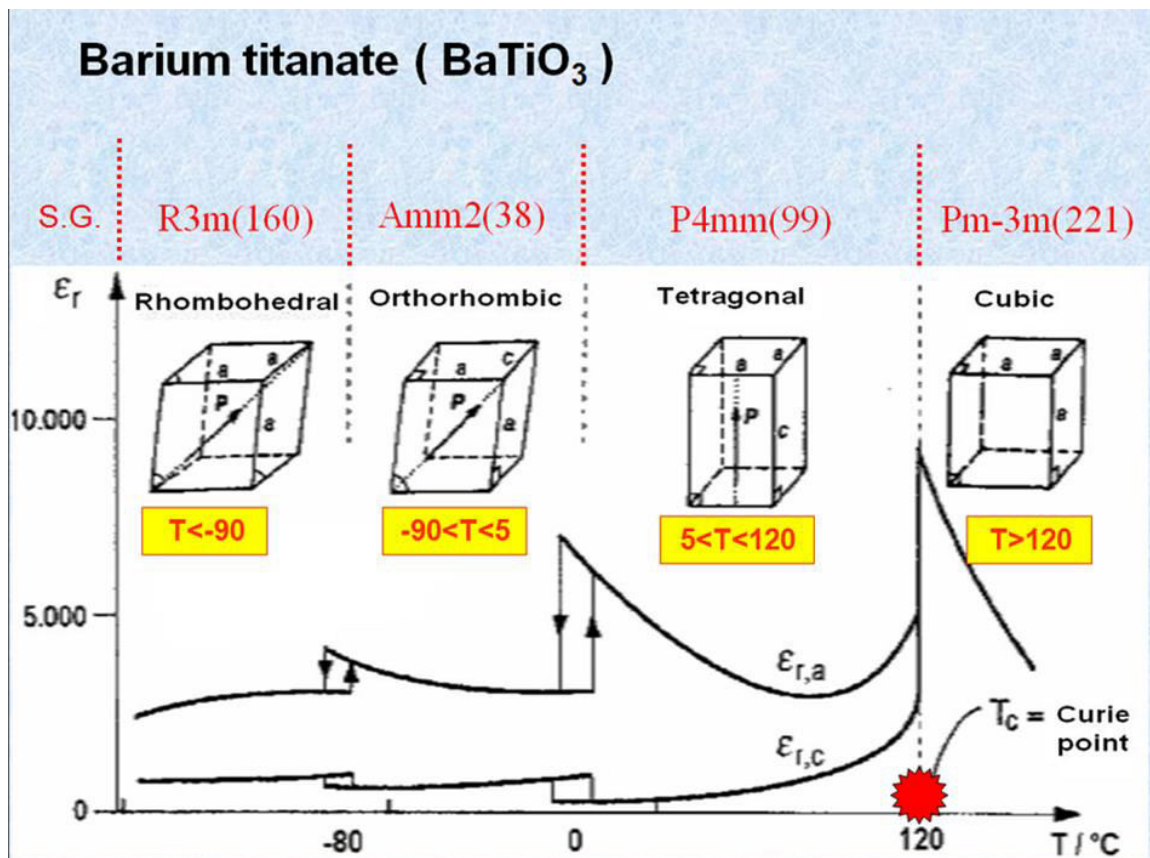


Figure I.3: Transitions de phases successives de BaTiO_3

I.8. Applications des céramiques au titanate de baryum (BT)

En raison principalement de sa constante diélectrique élevée et de ses propriétés piézoélectriques, le composé titanate de baryum et les systèmes plus complexes à base de cette matrice ont été utilisés comme condensateurs céramiques, transducteurs et pour les applications technologiques à grand potentiel telles que les mémoires ferroélectriques d'accès aléatoire (FRAM).

Son utilisation ces dernières années est passée des transducteurs à une utilisation presque exclusive en tant que condensateurs à constante diélectrique élevée des types discret et multicouche (MLC). Les raisons en sont principalement de deux ordres : (1) sa T_c de 120°C relativement basse, ce qui limite son utilisation en tant que transducteurs de grande puissance, et (2) son faible facteur de couplage électromécanique par rapport au PZT (0,52 contre 0,48) ce qui limite sa production opérationnelle

I.9. Généralités sur les polymères

- Quelques définitions de base [8]

- Un polymère est un matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules.
- Une macromolécule est une molécule résultant de l'enchaînement covalents de motifs (ou unités) monomères, suivant le schéma simpliste suivant:
 - -A-A-A-A-A-A-A-A-A-A- où A représente une unité monomère.
- Par convention, la masse molaire d'une macromolécule est supérieure à 5000 g.
- Dans certains cas, on s'intéresse à des éléments de masse $1000 < M < 5000$, que l'on nomme des oligomères
- Dans le cas des polymères, on se contente d'indiquer le nombre et la nature des atomes qui constituent l'unité monomère.
- Les polymères organiques (motifs monomères composés de C, H, O, N et quelques autres éléments: Cl, F, S.).
- Si un seul type de monomère a été utilisé pour obtenir un polymère, on dit que c'est un homopolymère.
- Plusieurs monomères (copolymères).

- Arrangement macromoléculaire

- cohésion des systèmes macromoléculaires
- les propriétés des polymères sont fortement influencées par les interactions moléculaires puisqu'elles constituent la cohésion intermoléculaire

On distingue trois types principaux:

- Interaction de Van der Waals

Ce sont des liaisons faibles dont l'énergie est toujours proportionnelle à r^{-6} ; ou r représente la distance interdipolaire. Il ressort que l'influence des distances intermoléculaires est prépondérante dans l'expression de cette énergie de liaison. Celle-ci peut se classer en trois groupes:

- **Force de Keeson:** elles correspondent à l'interaction de molécules possédant chacune un moment dipolaire permanent, l'énergie de cohésion dans ce cas varie de 8 à 17 kJ/mol. On les rencontre dans les systèmes possédant des groupes polaires (exemple: les polyesters linéaires).

- **Forces de Debye:** elles sont dues à l'interaction d'un dipôle permanent, porté par un groupement moléculaire, avec le dipôle qu'il induit sur un groupe voisin par suite de la modification de répartition des charges électriques. Leur intensité dépend du moment dipolaire du groupement inducteur, de la polarisabilité de l'induit et de la distance dipolaire. L'énergie correspondante varie de 4 à 8 kJ/mol.

- **Forces de London:** elles résultent de la dissymétrie de la configuration électrique instantanée des atomes, elles sont de faible intensité: 2 à 4 kJ/mol. Elles existent dans tout l'échantillon macromoléculaire, mais n'interviennent de manière significative que pour les composés qui ne possèdent pas de groupements polaires (exemples: polybutadiène, polyéthylène,...etc.).

- **Interaction hydrogène ou ponts hydrogènes:** comme précédemment, ce sont des liaisons d'origine électrostatique, elles s'établissent entre un atome d'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif, (F; O ; N.....) et un deuxième atome électronégatif, lui-même uni à un atome de carbone suivant le schéma ci-dessous $\delta^-X-H^{\delta+} \dots\dots\dots \delta^-Y-C^{\delta+}$

L'énergie de liaison est de l'ordre de 40 kJ/mol, cette valeur élevée et due non seulement à la petite taille de l'atome d'hydrogène qui permet un rapprochement des groupes en interaction, mais aussi aux valeurs importantes des moments dipolaires. On retrouve ces liaisons H dans la plupart des macromolécules d'origine naturelle (exemples: les celluloses, les protéines,...etc.)

- **Interactions ioniques** : Ces interactions sont dues aux attractions et aux répulsions électrostatiques s'exerçant entre des ions ou des groupements ionisés. Elles sont importantes dans le cas des composés macromoléculaires minéraux (exemple les matériaux silicates).

- Classification

Il existe plusieurs manières de classer les polymères, selon que l'on adopte un point de vue chimique ou physique [9]:

- Classification selon l'origine

On discerne trois catégories différentes:

- **Polymères naturels**: existent en l'état de la nature, comme ils sont très nombreux, il est courant de les subdiviser suivant leur provenance végétale, animale, ou minérale,

- **Polymères artificiels**: (ou régénérés) bien que le constituant de base soit d'origine naturelle, ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères, par exemple: les dérivés cellulosiques, dont la molécule de base est la cellulose.

- **Polymères synthétiques**: les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels

- Classification en fonction de l'architecture

On distingue alors trois types de composés

- *Linéaires ou monodimensionnels,*

- *Bidimensionnels,*

- *Tridimensionnels.*

- Classification suivant les propriétés

Cette classification est la plus utilisée car les propriétés physico-chimiques d'un matériau sont en relation directe avec sa structure, et elles sont aussi déterminantes pour le choix d'une application industrielle, les trois grande familles de polymères sont:

- *Les polymères thermoplastiques ou thermoplastes,*

- Les élastomères,

- Les polymères thermodurcissables.

- Les polymères thermoplastiques ou thermoplastes:

Ils forment le groupe le plus important parmi les polymères synthétiques. Ils sont constitués de macromolécules de taille limitée, linéaires ou ramifiées. L'adjectif thermoplaste vient à l'origine du fait que ce type de polymère passe de l'état rigide à l'état malléable par une faible élévation de la température. Ce processus est théoriquement entièrement réversible, et peut donc être répété un grand nombre de fois sans modification de la structure et sans altération des propriétés.

De ce fait, ces polymères sont faciles à mettre en œuvre et leur recyclage ne pose pas de gros problèmes. Toutefois, il existe quelques exceptions, par exemple: le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Actuellement, on regroupe sous le terme thermoplastique tous les polymères dont la cohésion latérale n'est assurée que par des liaisons secondaires (Van der Waals, hydrogène,.....etc.). On en déduit que ces polymères sont sensibles à l'effet de la température, mais aussi aux solvants.

- Les élastomères

Ils sont obtenus au début à partir de polymères linéaires ayant des liaisons secondaires extrêmement faibles. On peut donc considérer ces matériaux comme des liquides visqueux. Ensuite, on réalise un pontage entre les chaînes ce qui confère au polymère une structure tridimensionnelle. A titre d'exemple, la liaison intermoléculaire dans le cas du polyisoprène (caoutchouc naturel) est obtenue par un pontage du soufre; on appelle cette opération la vulcanisation. La caractéristique principale des caoutchoucs est leur grande déformabilité qui peut dépasser 1000%. Celle-ci est principalement liée à la densité de réticulation qui est relativement faible. Ainsi, dans les pneumatiques pour l'automobile, on compte environ un pontage pour cent motifs unitaires. En dernier lieu, nous remarquerons que du fait du pontage, les élastomères sont difficilement recyclables.

- Les polymères thermodurcissables

Ils sont fortement réticulés; le taux de réticulation est de 10 à 100 fois plus élevé que dans les élastomères. Pour cette raison les caractéristiques physico-chimiques des thermodurcissables sont en général bien supérieures à celles des thermoplastes, surtout en ce

qui concerne la résistance à la température. Le qualificatif thermodurcissable vient à l'origine du fait que pour obtenir une réticulation on procédait par cuisson du polymère.

Cependant, de nos jours, il existe plusieurs méthodes pour obtenir une réticulation à température ambiante (exemple: par rayonnement U.V). L'échantillon réticulé forme un réseau tridimensionnel (3-D), on peut donc considérer qu'il est formé d'une seule super-macromolécule d'une taille infiniment grande à l'échelle atomique. De ce fait, les thermodurcissables sont insolubles et infusibles; ces matériaux ne sont donc pas recyclables [10].

I.10. Les polymères piézoélectriques

Parmi, les matériaux polymères, il est possible d'en rencontrer ceux qui présentent des propriétés piézoélectriques. C'est le cas des polymères semi-cristallins, particulièrement, le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et les copolymères de fluorure vinylidène et de trifluoroéthylène (P(VF₂-VF₃)), ils possèdent la propriété de se déformer lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique et inversement.

Pour devenir piézoélectrique, ils doivent d'abord être étirés mécaniquement afin de rendre la phase cristalline non-centrosymétrique et ainsi être polarisés électriquement. Ils ne peuvent donc servir qu'à fabriquer des couches très fines. Pour les copolymères, le caractère piézoélectrique est dû à l'existence d'une phase polaire cristallisée très similaire à une phase ferroélectrique classique présente dans le PVDF ou les céramiques.

Les constantes piézoélectriques et la température d'utilisation des polymères sont faibles mais ceux-ci ont les principaux avantages par rapport aux autres matériaux d'être très flexibles (possibilité d'épouser les surfaces complexes), d'avoir une sensibilité élevée en tension et de pouvoir être fabriqués en grandes dimensions.

I.11. Les matériaux composites piézoélectriques

En général, ce sont des céramiques massives découpées et noyées dans des résines (polymères). En effet, Les polymères piézoélectriques tels que le PVDF sont caractérisés par une faible impédance acoustique, ce qui les rend particulièrement utiles pour caractériser des revêtements de faibles densités. Par contre, les céramiques piézoélectriques comme les PZT ont quant à elles une impédance acoustique élevée, mais de très bonnes constantes piézoélectriques. L'idée de la fabrication de composites formés des deux types de matériaux

précités provient donc de la volonté d'obtenir un matériau possédant à la fois une faible impédance acoustique et des performances piézoélectriques élevées. Un paramètre important à considérer dans un matériau composite est la connectivité entre les phases ; c'est-à-dire le nombre de directions dans l'espace pour lesquels une phase est continue.

Les propriétés d'un composite piézoélectrique seront d'autant meilleures que la connectivité de chacune des phases piézoélectriques est élevée. Ainsi des composites à matrice polymère en PVDF et à grains ou fibres céramiques PZT ou PbTiO_3 peuvent donner des performances piézoélectriques intéressantes [11].

I.12. Les Application des matériaux piézoélectriques

Les applications des matériaux piézoélectriques sont très diverses du fait de l'existence des effets direct et indirect. On peut distinguer quatre grands groupes d'applications des céramiques piézoélectriques :

- Générateurs de puissance : utilisation de l'effet direct à partir de contraintes mécaniques,
- Actionneur : utilisation de l'effet indirect, de légers mouvements sont provoqués sous l'application d'un champ,
- Génération de vibrations acoustiques et ultrasoniques : utilisation de l'effet indirect, l'application d'un champ alternatif permet d'engendrer des vibrations,
- Contrôle de fréquence : l'utilisation du phénomène de basse impédance à la fréquence de résonance du matériau permet la sélection de bandes de fréquence.

Le tableau I.1 rassemble pour chaque domaine les applications les plus courantes [12].

Tableau I.1: Application des matériaux piézoélectriques.

Applications basée sur l'effet piézoélectrique direct	Applications basée Sur l'effet piézoélectrique inverse	Applications basée sur les deux effets
<p><u>Générateurs d'impulsion haute tension :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Allumage des explosifs - Allumage des gaz - Briquets <p><u>Capteurs :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Microphones - Hydrophones - Télécommandes - Accéléromètre - Capteur de choc (air bag) - Bouton poussoir 	<p><u>Transducteurs ultrasonores de haute puissance :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Perçages et soudage - Ultrasonore Nettoyage - Moteurs ultrasonores - Projecteur sonore <p><u>Dispositifs de positionnement :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Contrôle des petits mouvements en mécanique - Actionneurs pour positionnement des miroirs - Imprimante à jet d'encre 	<p><u>Transducteurs ultrasonores de faible puissance :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Contrôle non destructif - Transducteur d'ultrasons pour applications médicales (échographie) - Lignes à retard - Filtres électromécaniques - Transducteur sonar.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné l'essentiel des notions de base et également les propriétés physiques et chimiques des céramiques et des polymères pouvant être utilisés pour l'élaboration des matériaux de cette étude.

En effet, les différents types des céramiques, leurs propriétés physiques et chimiques, leur mode d'élaboration et enfin leurs applications ont été présentés. L'accent est mis sur les céramiques piézoélectriques, les structures pérovskites de type PZT (les zircono-titanates de plomb) et de titanates de baryum (BaTiO_3) à cause de leur intérêt dans le domaine de la piézoélectricité.

Enfin, un rappel sur les polymères a été donné dans le but d'apporter un complément d'informations pouvant inclure des composites céramiques/polymères pour des applications en piézoélectricité également.

Chapitre II

Matériau étudié et méthodes expérimentales

II.1. Matériau étudié

Le matériau étudié est une céramique poreuse à base de BaTiO_3 élaborée par la méthode de moussage direct (Direct Foaming) que nous allons détailler dans cette partie.

D'abord, il faut préciser l'origine de la poudre de BaTiO_3 de départ qui va être utilisée pour la préparation des échantillons : *C'est une poudre pure à 99,95% qui provient de la société Inframat Advanced Materials (Manchester, USA), présente une masse volumique de $5,85 \text{ g/cm}^3$ et une surface spécifique $2,89 \text{ m}^2/\text{g}$ et caractériser par d_{50} de $0,4 \mu\text{m}$ (le d_{50} est le diamètre en dessous duquel se trouve celui de 50% des particules).*

II.1.1. Elaboration des céramiques poreuses de BaTiO_3 par la méthode de moussage direct

Diverses méthodes d'élaboration existent pour obtenir une matrice céramique macroporeuse (pour plus de détail sur les diverses méthodes, le lecteur pourra consulter les références [13-15]). Dans ce travail, la technique utilisée est le moussage direct.

La méthode de moussage direct consiste à injecter un gaz dans la suspension céramique afin de la transformer en mousse avant d'effectuer la mise en forme (figure II.1).

Il s'en suit alors les étapes de séchage et de frittage. Le gaz est introduit par agitation mécanique.

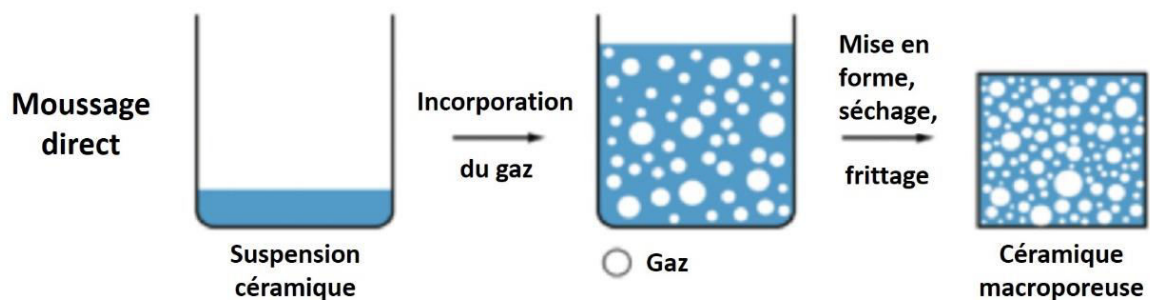


Figure II.1 : Principe du moussage direct (Direct Foaming)

La stabilisation des bulles de gaz est réalisée par adsorption à l'interface air/gaz des particules céramiques préalablement rendues partiellement hydrophobes par adsorption de molécules amphiphiles. Le taux de matière sèche et la concentration en tensioactifs influencent la microstructure obtenue.

L'élaboration d'une mousse stabilisée de BaTiO_3 est une adaptation de la méthode utilisée dans le cadre de la stabilisation de mousses d'alumine (Al_2O_3) présente dans la littérature [16-17].

L'élaboration commence par la réalisation d'une suspension de particules céramiques de BaTiO_3 . Ensuite, on incorpore à cette dernière des molécules amphiphiles d'acide butyrique ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$) pour que les particules de BaTiO_3 deviennent partiellement hydrophobes. Le pH est alors amené à 5 car le potentiel ζ y est d'environ 30 mV, ce qui permet l'obtention d'une suspension suffisamment stable.

Enfin, les bulles d'air, sont introduites dans la suspension. Un recouvrement des bulles par adsorption à l'interface air-liquide des particules de BaTiO_3 partiellement hydrophobes a alors lieu (figure II.2).

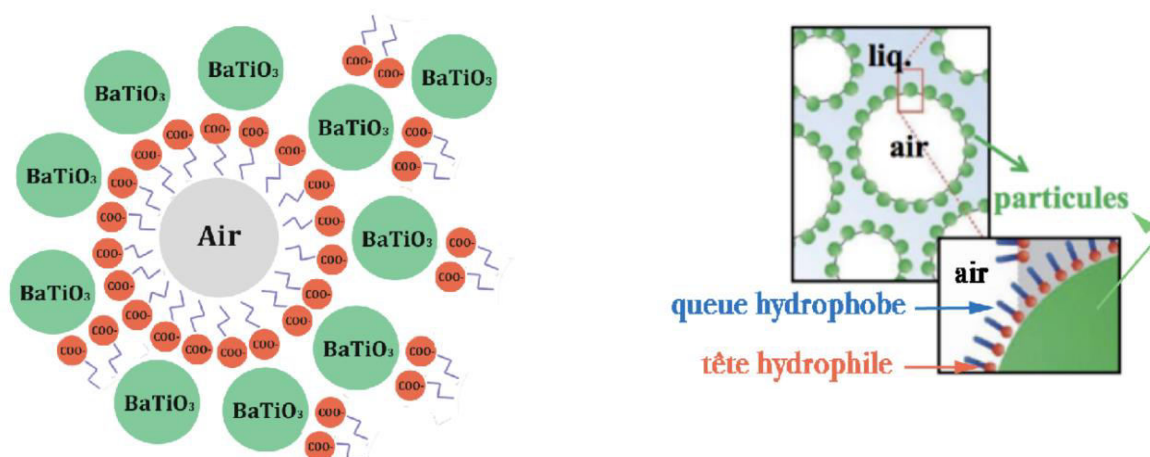


Figure II. 2: Adsorption des particules de BaTiO_3 partiellement hydrophobes à l'interface air-liquide

II.1.2. Obtention de la mousse

La transformation en mousse de la suspension se fait par agitation de 150 mL de celle-ci au moyen d'un batteur mécanique de cuisine à vitesse réglable dans un béccher de 800 mL et de 9,6 cm de diamètre (figure II. 3).



Figure II. 3: Battreur utilisé pour la transformation de la suspension en mousse.

Pour l'élaboration des céramiques poreuses de BaTiO_3 , une agitation de 300 tours par minute pendant 2 minutes a été choisie. Des essais ont en effet montré que cette vitesse permet d'obtenir la plus petite taille de pores pour une composition de suspension donnée et qu'au-delà, l'agitation est trop élevée et ne permet pas d'obtenir une microstructure homogène. L'augmentation de la vitesse d'agitation ne modifie pas le taux de porosité. Il a aussi été découvert qu'à 300 tr/min, la taille des pores diminue plus la concentration en acide butyrique est faible. Il existe néanmoins une limite à 45 mmol/L d'acide butyrique. En dessous de cette concentration, il n'est pas possible de réaliser une mousse de structure stable.

II.1.3. Mise en forme et séchage

La mousse peut être coulée soit dans des moules en silicone pour un séchage dit à haut taux d'humidité soit dans des moules rigides à fond en plâtre améliorant le séchage par drainage par capillarité du solvant. Le coulage en moule en silicone conduit à des échantillons déformés par rapport à leur forme initiale et fissurés lorsque les dimensions dépassent quelques centimètres. Il a donc été décidé d'utiliser des moules rigides sur un support en plâtre pour la mise en forme et le séchage (figure II.4). De plus, ce type de moule mène à une taille de pores plus petite que les moules en silicone, car la coalescence des bulles d'air y serait moins importante. Après coulage, le séchage s'effectue pendant 48h avant le démoulage.



Figure II. 4 : Moules utilisés pour la mise en forme et le séchage des mousses de BaTiO_3 .

II.1.4. Frittage des échantillons

Après démoulage, vient l'étape délicate et importante du frittage. Le traitement thermique (figure II. 5) subi par l'échantillon commence par une rampe de chauffage à une vitesse de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ de la température ambiante à 1400°C . Il s'ensuit un palier de 2 heures pour l'achèvement de la densification de la structure céramique. Le refroidissement est effectué à four coupé jusqu'à la température ambiante. Le four utilisé pour les traitements thermiques (frittage) est un four électrique à haute température de type *Linn High Therm VMK 1800* : LSPN Guelma.

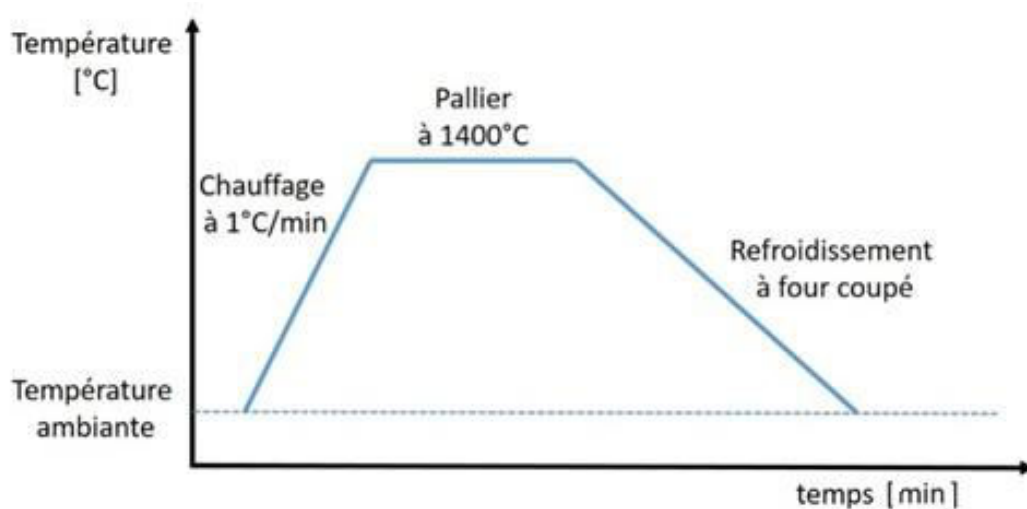


Figure II. 5 : Traitement thermique de frittage des crus de BaTiO_3 .



Figure II. 6: Four électrique pour traitements thermiques type *Linn High Therm VMK 1800*

II.1.5. Les techniques d'imprégnation de céramiques poreuses

Il existe plusieurs techniques permettant d'infiltrer un polymère dans une matrice céramique poreuse, les plus rencontrées dans la littérature sont la polymérisation in-situ, l'imprégnation par fusion et refroidissement, la voie solvant et la voie nanoparticules [14]. Le choix de la méthode d'imprégnation dépend fortement de la nature du polymère choisi pour l'infiltration :

- La polymérisation in situ est une technique applicable aux polymères thermodurcissables ou aux élastomères. Elle consiste à infiltrer (sous vide ou non selon la nature du polymère), la matrice poreuse avec le mélange de précurseurs (résine de base et catalyseur ou durcisseur) avant le début de la réaction de polymérisation.

- L'imprégnation par fusion et refroidissement concerne les polymères thermoplastiques. Elle consiste à amener d'abord le polymère au-dessus de sa température de fusion pour le remplissage des pores, ensuite refroidir pour le faire revenir à l'état solide et

profiter de ses propriétés mécaniques. L'imprégnation peut se faire sous pression si la viscosité du polymère à l'état fondu est trop importante ou que les conditions de mouillabilité ne la permettent pas. Si l'application d'une pression n'est pas possible (polymère trop visqueux ou pression non supportée par la matrice poreuse), l'utilisation de la voie solvant est possible.

- La voie solvant est principalement réservée aux polymères trop visqueux pour l'infiltration seule. Le polymère est dispersé dans un solvant organique afin d'imprégner complètement les pores de la céramique poreuse. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation.

- La voie nanoparticules reprend le principe de la voie solvant à la différence que le polymère est dispersé sous forme de nanoparticules en solution aqueuse à l'aide d'un tensioactif. Cette méthode permet la réalisation d'une suspension très concentrée en polymère tout en gardant une viscosité suffisamment faible pour une bonne infiltration.

II.1.6. Les polymères d'imprégnation de céramiques poreuses

Les composites céramiques/polymères à matrice céramique sont essentiellement utilisés dans le domaine biomédical comme substituts osseux ou prothèses orthopédiques ainsi dans le domaine des capteurs et actionnaires piézoélectriques. On retrouve principalement comme polymères d'infiltration : le poly (ϵ -caprolactone : PCL), le polyuréthane (PU), les résines époxydes et les résines hydrocarbonées.

Le poly (ϵ -caprolactone) infiltré dans une mousse d'alumine (Al_2O_3) permet d'obtenir un composite dont les propriétés mécaniques en charge et à la rupture sont nettement améliorées par rapport à la céramique seule. Ce polymère (biocompatible) présente en effet une énergie à la rupture élevée par rapport à d'autres polymères et améliore donc la ténacité de la céramique. Cependant, le PCL est très visqueux même à haute température, il doit dès lors être dispersé dans un solvant organique (ex : chloroforme) ou aqueux pour l'imprégnation, ce qui conduit à des taux d'imprégnation relativement faibles (10 à 30 %). De plus, le polymère ne se dépose que sur les parois des pores [9].

- Le polyuréthane est formé à partir de la réaction entre deux précurseurs, un isocyanate et un polyol. Selon la nature de ceux-ci, le PU obtenu se présente soit sous la forme d'un polymère thermodurcissable ou soit sous celle d'un élastomère. Quelle que soit sa forme, le PU peut combler toute la porosité d'une céramique par la technique d'infiltration

sous vide, la viscosité du mélange de précurseurs étant de l'ordre de 1 à 4 *Pa.s* à 25 °C selon que l'on souhaite obtenir respectivement un élastomère ou un thermodurcissable. Le temps nécessaire à l'infiltration et à la réaction est court (environ 10 minutes) et le PU permet d'améliorer significativement les propriétés mécaniques de la matrice céramique. L'inconvénient majeur provient de l'isocyanate qui en fonction de sa nature peut être toxique par inhalation, irritant ou cancérigène [10].

Les résines époxydes sont très utilisées pour l'imprégnation de céramiques, notamment les PZT, et le besoin d'être durcies au moyen d'un durcisseur pour acquérir leurs propriétés. Un module de rupture de 305 MPa a pu être atteint pour un composite Al_2O_3 /époxy augmentant ainsi de manière significative la contrainte à la rupture de la matrice poreuse d' Al_2O_3 (environ 220 MPa) [11]. L'infiltration se fait sous vide et à froid, et le durcissement peut prendre de quelques minutes à quelques heures en fonction des précurseurs utilisés. L'utilisation de la résine époxydes peut mener à une imprégnation complète des pores d'au moins 400 nm de diamètre.

L'utilisation de résines hydrocarbonées pour l'élaboration de composites céramiques/polymères est aussi possible. Pour une résine hydrocarbonée aliphatique hydrogénée par exemple, l'infiltration se réalise sous vide à 170 °C pendant 3h [12]. Cette infiltration conduit à une augmentation de la résistance mécanique (jusqu'à 50%) pour une céramique PZT à 32% de porosité par exemple). Pour ce type de résine, une infiltration totale de la porosité est aussi possible jusqu'à un diamètre de pores d'au moins 1 μm .

Le taux d'imprégnation et les propriétés mécaniques finales du matériau composite dépendent donc de la méthode d'imprégnation, mais aussi de la nature du polymère infiltré.

Dans ce travail, l'imprégnation de la matrice macroporeuse de BaTiO_3 sera réalisée par de la résine époxyde diglycidyl éther bisphénol A (DGEBA) présente au laboratoire de Mons-Belgique. La composition de cette résine sera aussi modifiée par l'addition de différentes quantités de polyéthylène glycol 300 (PEG 300) afin de créer des polymères qui feront l'objet d'infiltration. La résine époxyde (DGEBA) EPOFIX qui sera utilisée dans ce travail prend à froid après avoir été mélangée au durcisseur (EPOFIX Hardener) et a été spécialement développée pour l'imprégnation complète d'échantillons poreux. En effet, elle est caractérisée par une faible viscosité avant durcissement et durcit sans retrait. Cette résine peut être coupée, polie, chauffée après durcissement et confère aux échantillons infiltrés des propriétés mécaniques améliorées. L'ajout de PEG doit permettre d'obtenir un polymère plus

souple que la résine époxyde, il s'agit en effet d'un plastifiant pour les résines époxydes rencontrées dans la littérature [13]. Etant disponible au laboratoire, le choix s'est porté sur celui-ci dans ce travail.

II.1.7. Imprégnation de la matrice macroporeuse de BaTiO₃ par le polymère

Dans ce travail et comme il a été déjà annoncé précédemment, la résine époxyde diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) EPOFIX sera utilisée pour l'imprégnation de la matrice macroporeuse BaTiO₃. Le protocole d'imprégnation de la matrice macroporeuse de BaTiO₃ commence par la préparation de ce polymère qui sera utilisé pour l'infiltration de la matrice (figure II. 7).

Pour rappel, la résine époxyde diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) EPOFIX est une résine therm durcissable obtenue par réactions entre le bisphénol-A et l'hépiclorhydrine comme indiqué sur la figure II. 7.

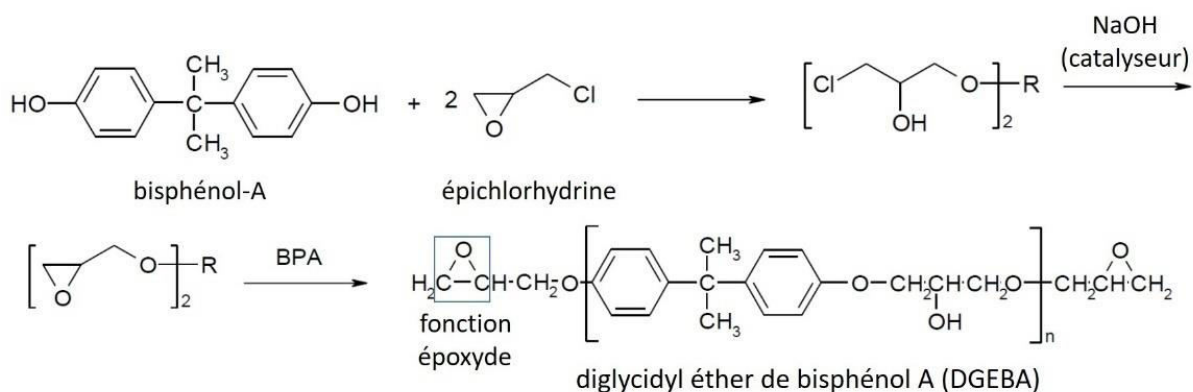


Figure II. 7: Réaction de formation de la résine diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA)

Afin d'améliorer la pénétration du polymère dans la porosité de l'échantillon céramique ainsi que le taux de remplissage des pores, l'imprégnation est réalisée à l'intérieur d'une enceinte sous vide (figure II. 8).

Le vide est dans un premier temps effectué dans l'échantillon placé à l'intérieur de l'enceinte. Le polymère contenu dans une ampoule est ensuite coulé sur l'échantillon pour l'imprégnation. Un manomètre, interchangeable avec l'ampoule, permet de mesurer la pression à l'intérieur de l'enceinte.

Lorsque l'échantillon est totalement recouvert de polymère, l'imprégnation et le durcissement se poursuivent sous pression atmosphérique. La dépression existante entre le milieu ambiant et l'intérieur de l'échantillon est ainsi une force supplémentaire aidant à l'imprégnation.

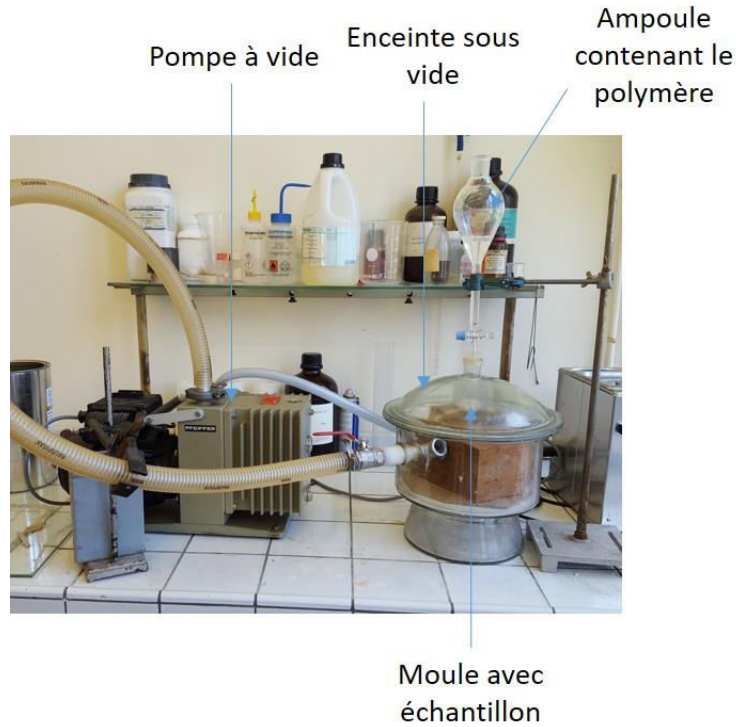


Figure II. 8: Dispositif d'imprégnation du polymère dans les céramiques

L'ensemble des échantillons obtenus par cette méthode sont présentés dans le tableau II 1 :

Tableau II. 1: Les échantillons (les compositions) élaborés par la méthode de moussage direct :

Echantillon n°	Caractéristique
1	BaTiO ₃ Brut (<i>poudre de départ</i>)
2	BaTiO ₃ /Azote 1400 °C
3	BaTiO ₃ Sans polymère 1000 °C
4	BaTiO ₃ Sans polymère 1400 °C
5	BaTiO ₃ /Polymère 1400 °C

Dans ce qui suit, l'ensemble de ces compositions seront caractérisées au niveau microstructural (MEB), des phases cristallines (DRX) et aussi au niveau thermique (ATG & DSC) et un intérêt particulier portera sur l'échantillon n° 5 (BaTiO₃/Polymère 1400 °C), car c'est un matériau composite et le polymère infiltré dans la céramique apporte des avancées majeures dans le domaine des matériaux piézoélectriques.

II.2. Les techniques expérimentales utilisées

Afin d'analyser et de caractériser l'ensemble des matériaux (compositions) obtenu par cette nouvelle méthode d'élaboration, nous avons utilisé trois techniques expérimentales, à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse thermique différentielle (ATG & DSC).

Nous allons donner un aperçu sur ces trois techniques expérimentales utilisées dans ce travail :

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Elle permet aussi de distinguer les produits amorphes (verres, gels et polymères semi-cristallins) des produits cristallisés [18].

En général, on utilise la méthode des poudres, qui est basée sur la diffraction de Bragg qui est donnée par la relation (*dite de Bragg*) :

$2d_{(hkl)} \sin\Theta = n\lambda$ (*d*: la distance réticulaire, *hkl*: les indices de Miller, Θ : l'angle de diffraction, *n*: le niveau des plans réticulaires et λ : la longueur d'onde).

Qu'est-ce qu'un rayonnement X ?

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques que l'on retrouve dans le large domaine des radiations qui va des rayons cosmiques jusqu'à les ondes radios. On appelle rayons X, les radiations comprises entre 0,02 et 50Å environ. Ces limites ne sont pas précises et, en fait, c'est plutôt leur mode de production qui définit les rayons X : ils sont émis par le bombardement d'un solide (*la cible métallique : anticathode*) par un faisceau d'électrons (cathode émettrice d'électrons : un filament de tungstène) accélérés par des tensions variant de 10³ à 10⁶ volts.

Dans le cas de l'application du diffractomètre, l'intervalle utilisé est $[0,1 - 3] \text{ \AA}$, les limites du domaine étant approximative. Les rayons X possèdent, comme toute forme d'énergie radiante, un double caractère ondulatoire et corpusculaire. Ils peuvent être assimilés, dans le second cas, à un ensemble de particules se propageant à la vitesse de la lumière et dont l'énergie est donnée par :

$$E = h\nu = hc/\lambda,$$

En introduisant les valeurs numériques des constantes (h : la constante de Planck, c : la vitesse de la lumière, on aura:

$$E \text{ (eV)} = 12398/\lambda \text{ (\AA)}$$

Les rayonnements électromagnétiques les plus couramment utilisés en diffraction appartiennent à la gamme des rayons X allant de $0,2$ à 2 \AA . Ce qui correspond à des énergies comprises entre 60 KeV et 6 KeV , environ. Cette énergie est très grande par rapport à l'énergie d'excitation des atomes qui de l'ordre de 10 eV .

L'intensité d'une onde électromagnétique est proportionnelle au carré de l'amplitude du vecteur champ électrique. En pratique expérimentale de diffraction, l'intensité mesurée est généralement exprimée en impulsions ou en nombres de photons détectés par unité de temps.

Dans notre travail, nous avons utilisé un diffractomètre des rayons X de type BRUKER D8 ADVANCE (Figure II. 9) et la longueur d'onde utilisée est $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54 \text{ \AA}$.



Figure II. 9: Diffractomètre des Rayons X «BRUKER D8 ADVANCE: LSPN Guelma»

II.2.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique qui nous permet d'étudier la microstructure et la texture des matériaux, en particulier, au niveau des surfaces. Elle permet de réaliser des images de la surface des objets en trois (03) dimensions avec une très haute résolution de l'ordre du nanomètre en utilisant le principe d'interaction électrons-matière [19].

Pour le rayonnement électronique (faisceau d'électrons) qui est différent de celui d'un rayonnement électromagnétique des rayons X (décrit précédemment) :

L'énergie cinétique d'un électron accéléré par une tension V est donnée par :

$$E_c = 1/2mv^2 = eV$$

Où m est la masse, v : la vitesse de l'électron, e : sa charge ; on en tire la vitesse :

$$V = \sqrt{2eV/m}$$

La longueur d'onde associée à l'électron s'écrit selon la relation de Louis De Broglie (1924 : il a montré qu'à tout corpuscule en mouvement correspondait une onde associée, de longueur d'onde $\lambda = h/mv$) :

$\lambda = h/mv = h/\sqrt{2meV}$, et en introduisant les valeurs numériques des constantes (h , m , v , et e , on aura:

$$\lambda (\text{Å}) = 12,26/\sqrt{E_c (\text{eV})}$$

- Fonctionnement du MEB ou du SEM

Le MEB n'utilise plus la lumière comme vecteur pour « voir » mais un faisceau d'électrons comme son nom l'indique, car la longueur d'onde des faisceaux des électrons est beaucoup plus petite que celle des photons. De plus, le rayon d'un faisceau d'électrons peut atteindre le nanomètre. Les MEB ont une résolution qui se situe entre 0,4 et 20 nanomètres (soit 500 fois plus que le meilleur microscope optique réalisable).

- Le principe général est comme suit :

L'échantillon à étudier est balayé par un faisceau d'électrons (faisceau électronique) et on vient détecter les électrons secondaires de très faible énergie qui sont produits suite au bombardement de l'échantillon. Ces électrons secondaires sont amplifiés, détectés puis analysés par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

- Un MEB est constitué des éléments suivants :

- Un Canon à électron qui envoie un faisceau d'électrons (source d'électrons primaires),
- Une lentille magnétique qui focalise les électrons comme le cas d'une lentille optique avec la lumière de manière à obtenir un faisceau très fin et focalisé,
- Des bobines de balayage permettant de balayer la surface de l'échantillon à observer avec le faisceau d'électrons. Ces bobines sont positionnées perpendiculairement de manière à faire parcourir des lignes au faisceau de la même manière que dans une télévision,

- Une pompe à vide permettant de faire le vide dans l'enceinte où se trouve l'échantillon et il est indispensable de faire un bon vide pour réaliser de belles images (observations),
- Un détecteur qui a pour but la détection des électrons secondaires. Un détecteur d'Everhart-Thornley est généralement utilisé. Les électrons secondaires sont « captés » grâce à un champ électrique positif d'environ 500 Volts de manière à diriger les électrons vers un scintillateur convertissant ces derniers en photons. Les photons ainsi produits sont envoyés vers un photomultiplicateur via une fibre optique pour retransformer les photons en un nombre important d'électrons qui sera mesurable par un dispositif électronique classique. Ce type de détecteur est utilisé pour faire de l'imagerie en électron secondaire, mais il existe d'autres techniques d'imagerie comme l'imagerie en diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) ou l'imagerie en courant d'échantillons (EBIC).

Quelques applications de la microscopie électronique à balayage (MEB) :

- Elle est utilisée principalement en sciences des matériaux, en microélectronique et les nanotechnologies comme outil d'observation et d'étude des microstructures et des nanostructures des matériaux,
- La biologie utilise également le MEB pour observer les cellules. Il permet l'obtention des images des micro-organismes comme des bactéries ou des virus et aussi pour des observations détaillées des plantes ou d'insectes.

Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est présenté sur *la figure II. 10*.



Figure II. 10: Microscope électronique à balayage « JEOL JSM-IT100 : LSPN Guelma »

II.2.3. Analyse thermique

L'analyse thermique est l'étude des transformations thermiques des matériaux sous l'effet de la chaleur [20] et on peut les classer en trois familles :

- Analyse thermique différentielle (ATD) :

L'analyse thermique différentielle est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps, lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Avec la méthode ATD, toute transformation est détectable pour toutes les catégories de matériaux.

- Analyse thermique gravimétrique ou thermogravimétrie (ATG : TG) :

La thermogravimétrie est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température sous atmosphère

contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou un gain de masse (fixation de gaz).

Les phénomènes qui associent variation de masse et effets thermiques, soit perte de masse (déshydratation, déhydroxylation, pyrolyse, décomposition, combustion,.....etc.), soit gain de masse (oxydation, corrosion, adsorption,.....etc.).

Les phénomènes ne présentant pas de variation de masse, mais détectables par effet endothermique (fusion, transition de phase, transition vitreuse,....etc.) ou par un effet exothermique (cristallisation ou réaction chimique).

La transition vitreuse est le changement réversible dans un verre, dans un polymère amorphe ou dans les parties amorphes d'un polymère partiellement cristallin, d'un état visqueux ou gommeux vers un état dur relativement fragile, ou vice versa.

- Analyse enthalpique différentielle (DSC : differential scanning calorimetry) :

L'analyse enthalpique différentielle, appelée DSC, est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée. Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur : la DSC permet de déterminer la température de cette transformation et d'en quantifier la chaleur.

Le dispositif d'analyse thermique utilisé dans ce travail est de type NETZSCH STA 449 F3 Jupiter: LSPN Guelma comme le montre la figure II. 11.



Figure II. 11: Appareil DSC type NETZSCH STA 449 F3 Jupiter: LSPN Guelma.

Conclusion

De ce chapitre, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Différentes compositions à base de BaTiO_3 ont été préparées par la nouvelle méthode de moussage direct et les traitements thermiques relatifs au frittage ont été effectués.

Les techniques de caractérisation des échantillons ont été exposées, particulièrement les plus importantes à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse thermique différentielle (ATG & DSC).

L'ensemble des résultats obtenus dans cette partie seront exposés et discutés dans le chapitre suivant (chapitre III).

Chapitre III

Résultats expérimentaux et discussions

III.1. Résultats et discussions de la diffraction des rayons X

Les résultats de la diffraction des rayons X sont présentés par les spectres (les diagrammes) des figures III.1–III.6. Chaque composition est représentée par un diagramme (Figures III.1-III.5), puis la superposition de l'ensemble de ces spectres est donnée par la figure III.6.

Le traitement de ces diagrammes est réalisé à l'aide d'un logiciel BRUKER : *DIFFRAC. EVA. V4.2.*

La première constatation est que tous les diagrammes présentent des pics de diffraction relatifs à la cristallisation des compositions et en plus une bosse amorphe (confirmation de la présence du polymère) dans l'échantillon n° 5 qui correspond à la composition céramique/polymère.

D'après les résultats du traitement par *DIFFRAC. EVA. V4.2.*, la structure cristallographique des trois échantillons (*BaTiO₃ brut*, *BaTiO₃ Azote 1400 °C* et *BaTiO₃ sans polymère à 1000 °C*) est tétragonale avec les paramètres de maille : $a = 3,9905 \text{ \AA}$ et $c = 4,0222 \text{ \AA}$.

L'échantillon n°4 (*BaTiO₃ sans polymère à 1400 °C*) présente une structure cristallographique orthorhombique avec les paramètres de maille : $a = 3,99 \text{ \AA}$, $b = 5,669 \text{ \AA}$ et $c = 5,682 \text{ \AA}$

Concernant l'échantillon n°5 (*BaTiO₃/polymère*), il présente une phase cristalline monoclinique avec les paramètres de maille : $a = 11,1605 \text{ \AA}$, $b = 10,00 \text{ \AA}$ et $c = 26,816 \text{ \AA}$. Cette phase est identifiée par le logiciel comme : $C_{18}H_{32}Ba_2O_{29}Ti$ et elle correspond bien à la composition de cette échantillon qui est un mélange de $BaTiO_3$ et du polymère (C, H et O).

En comparant ces résultats obtenus après traitement par le logiciel *DIFFRAC. EVA. V4.2* avec les résultats de la littérature concernant les structures PZT et les structures Pérovskites dont le titanate de baryum ($BaTiO_3$) faisant partie, nous pouvons conclure sur la concordance et la cohérence de nos résultats avec ceux tirés de la littérature.

Le détail du traitement des diagrammes DRX par *DIFFRAC. EVA. V4.2* est donné en annexe 1.

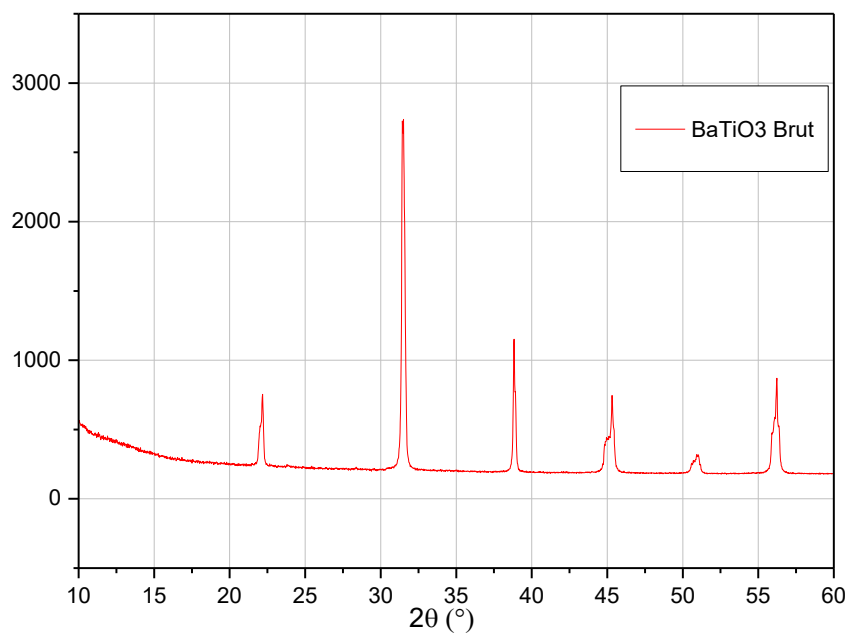


Figure III. 1: Spectre DRX de BaTiO₃ brut

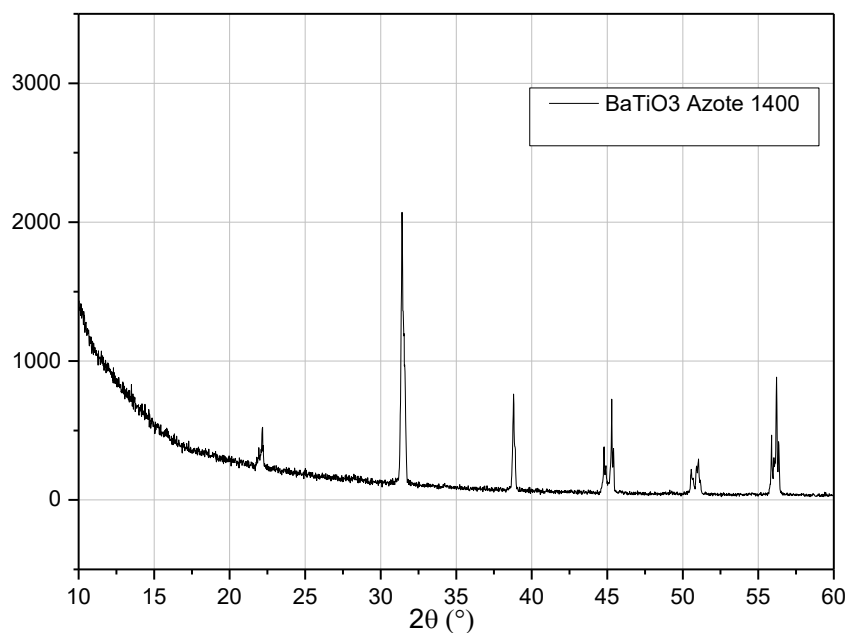


Figure III. 2: Spectre DRX de BaTiO₃/Azote 1400 °C

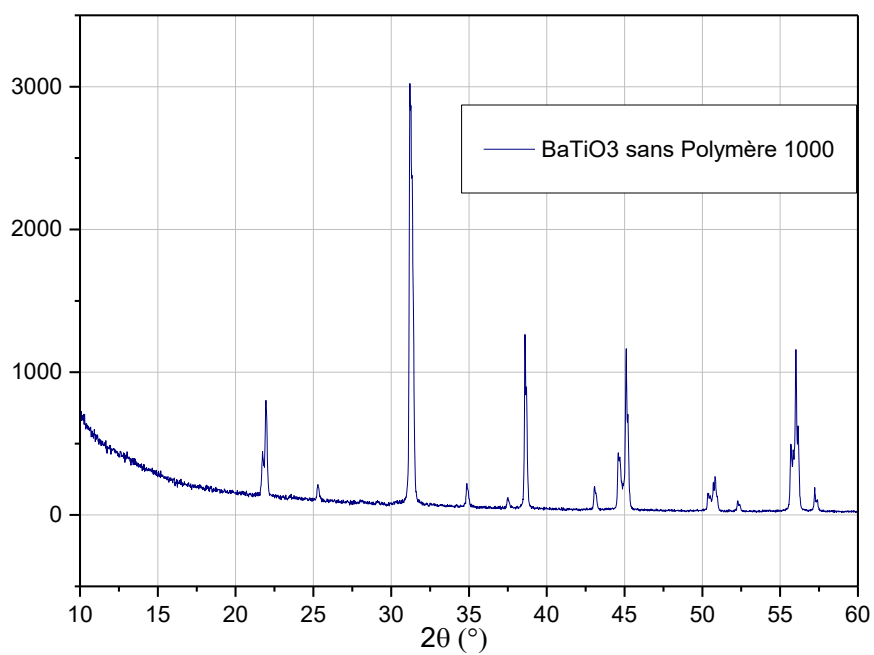


Figure III. 3: Spectre DRX de BaTiO₃ sans polymère à 1000 °C

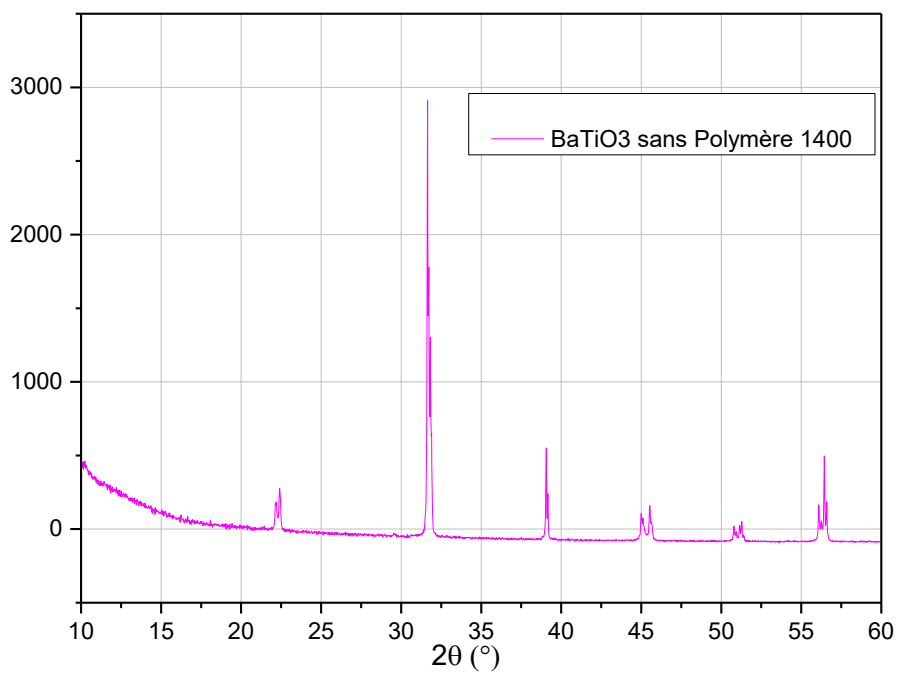


Figure III. 4: Spectre DRX de BaTiO₃ sans polymère à 1400 °C

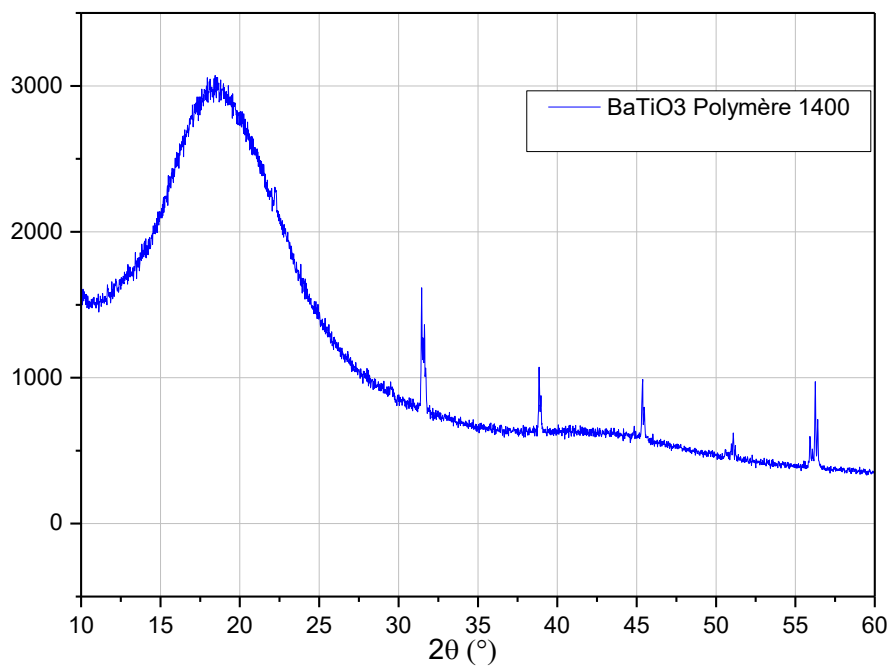


Figure III. 5: Spectre DRX de BaTiO₃/polymère à 1400 °C

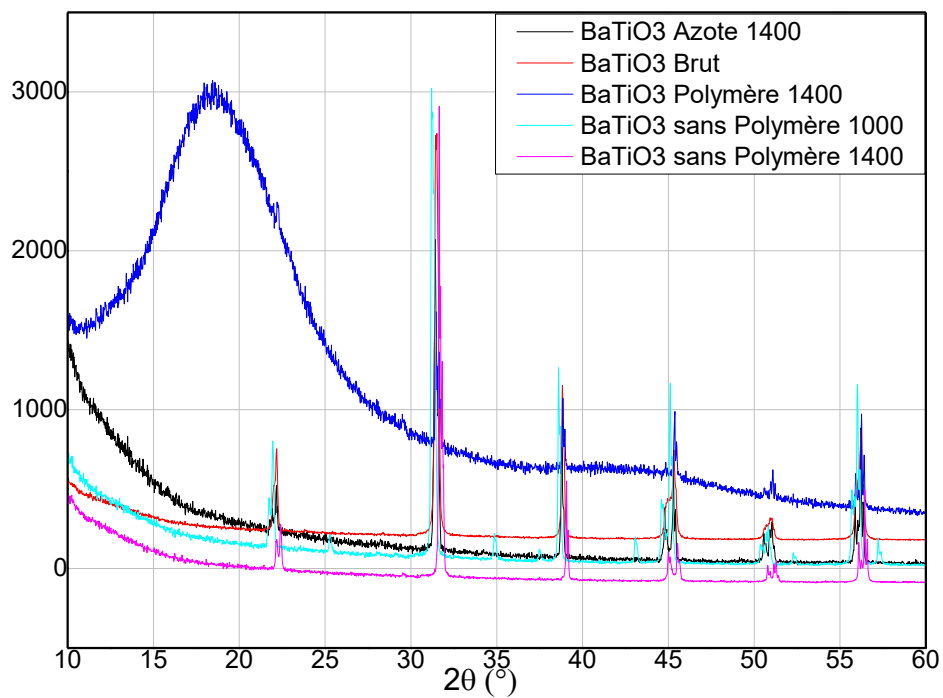


Figure III. 6: Superposition des spectres DRX des cinq compositions de BaTiO₃

III.2. Résultats et discussions de l'analyse thermique

Les résultats de l'analyse thermiques sont présentés dans *les figures III.7–III.18*.

En effet, les figures III.7-III.11 représentent les thermogrammes de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) des cinq compositions et la figure III.12 leur superposition.

De la même manière, les figures III.13-III.17 représentent les thermogrammes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) des cinq compositions et la figure III.18 leur superposition.

L'analyse de l'ensemble des résultats ATG et DSC a été réalisé par le logiciel *Proteus Analysis* de la machine NETZSCH STA 449 F3 Jupiter.

Pour ce qui est de l'analyse thermogravimétrique concernant la perte ou le gain de poids, il est à noter qu'une perte de poids de l'ordre de 5% est enregistrée dans les échantillons 2 ($\text{BaTiO}_3/\text{Azote}$ à 1400 °C) et 4 (BaTiO_3 sans polymère à 1400 °C) et elle devient très significative (de l'ordre de 15%) dans l'échantillon n° 5 (de l'ambiante jusqu'à 450 °C) et cela confirme bien la présence de la matière polymère dans cette composition avant le traitement thermique et son éventuelle disparition partielle en fonction de la température de chauffe ATG.

Dans les autres compositions, pas d'évolution significative des courbes ATG (pas de perte significative) et cela s'explique par les traitements préalables de frittage sur ces compositions.

Les mêmes remarques peuvent être formulées concernant les résultats de DSC dont on note une transformation endothermique (pic endo.) pour l'échantillon n° 5 qui a subi une perte de 15% et cela correspond à sa fusion entre 350 °C et 450 °C (Fusion due à la partie polymère de cette composition).

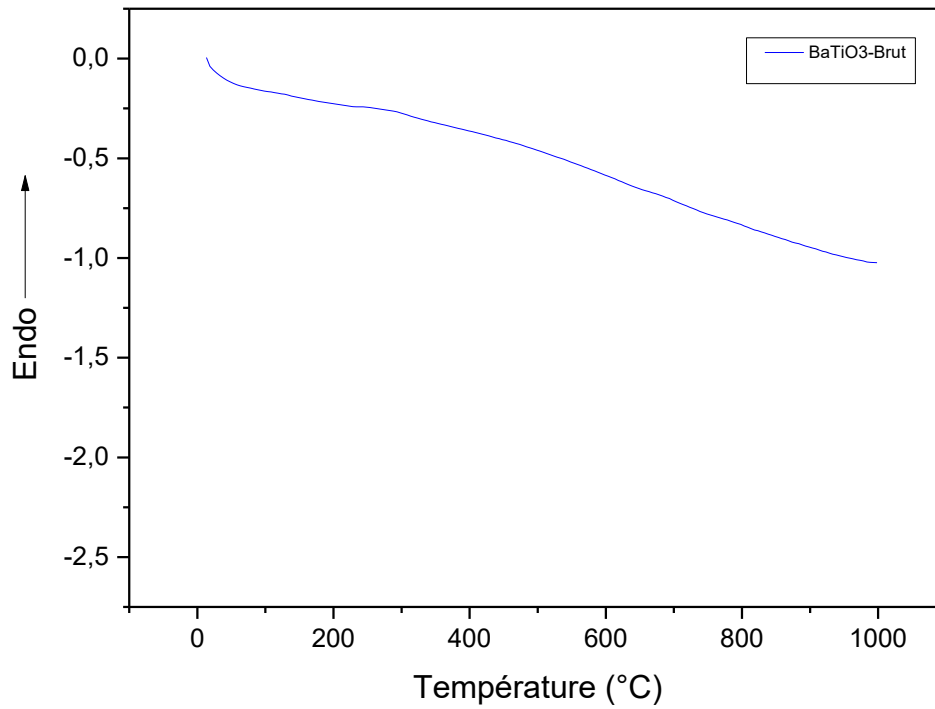


Figure III. 7: Thermogramme DSC de BaTiO₃ brut

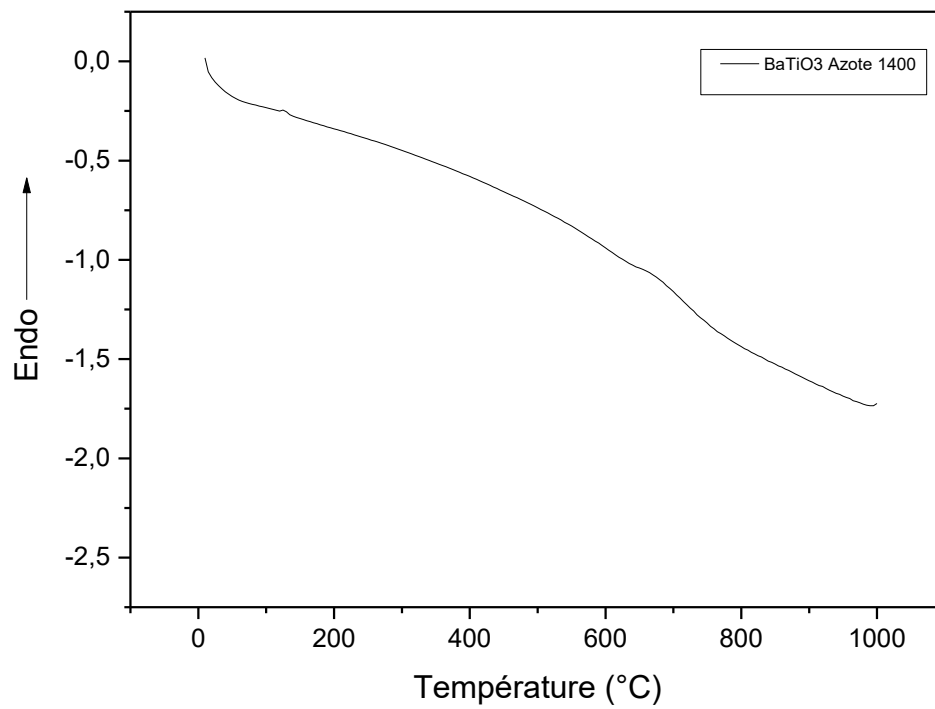


Figure III. 8: Thermogramme DSC de BaTiO₃/Azote à 1400 °C

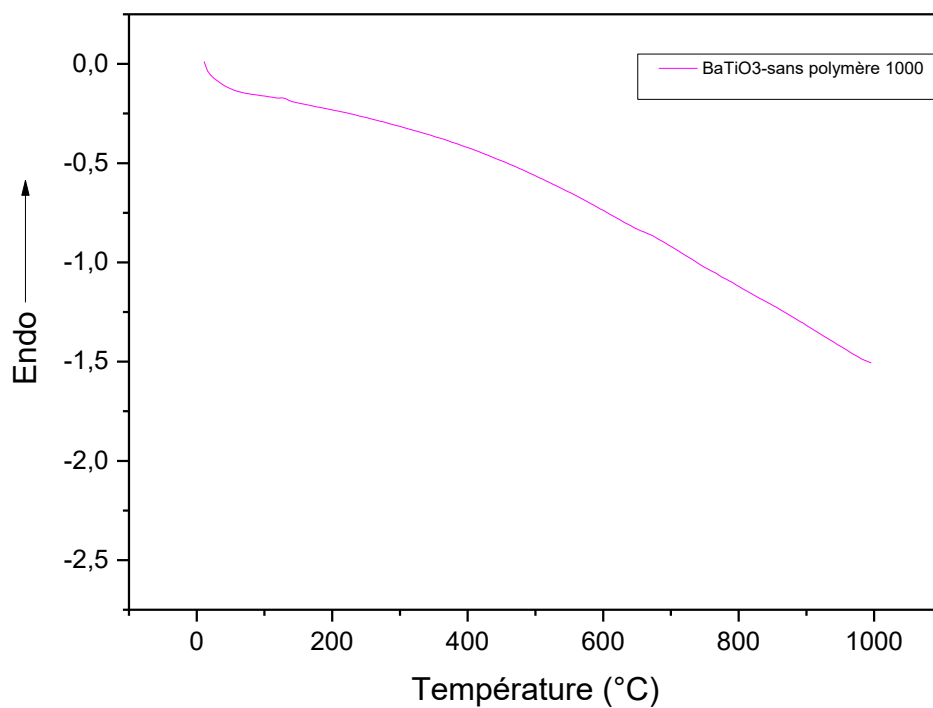


Figure III. 9: Thermogramme DSC de BaTiO₃ sans polymère à 1000 °C

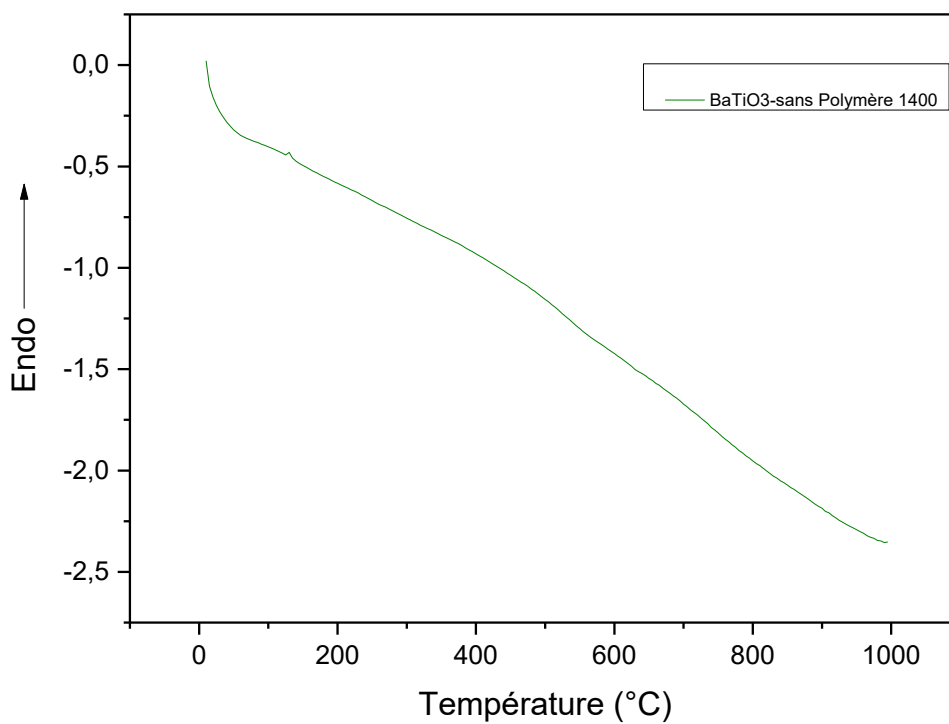


Figure III. 10: Thermogramme DSC de BaTiO₃ sans polymère à 1400 °C

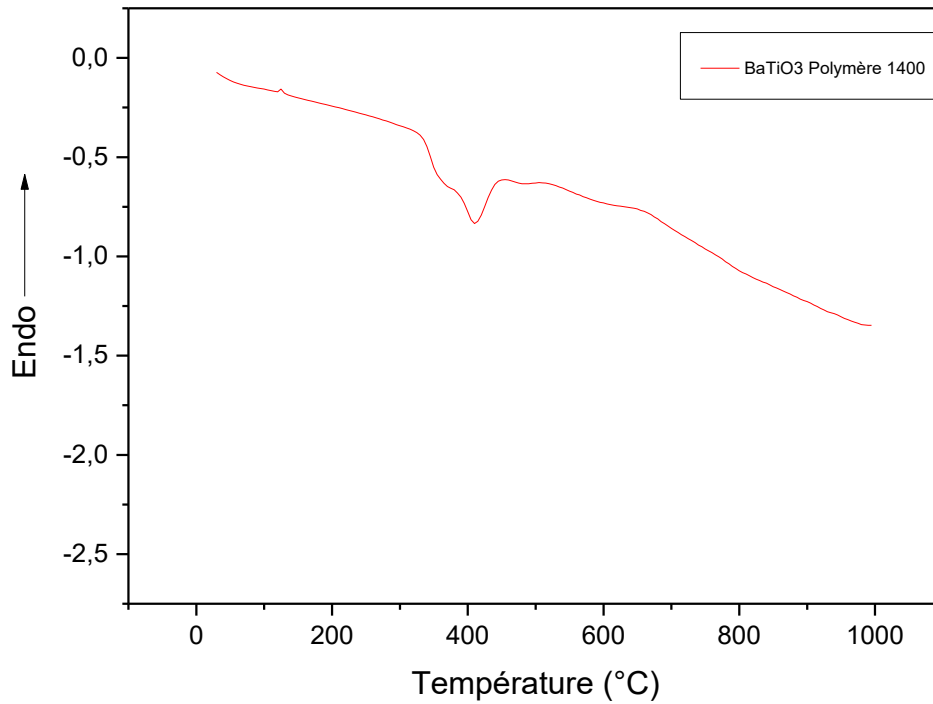


Figure III. 11: Thermogramme DSC de BaTiO₃/polymère à 1400 °C

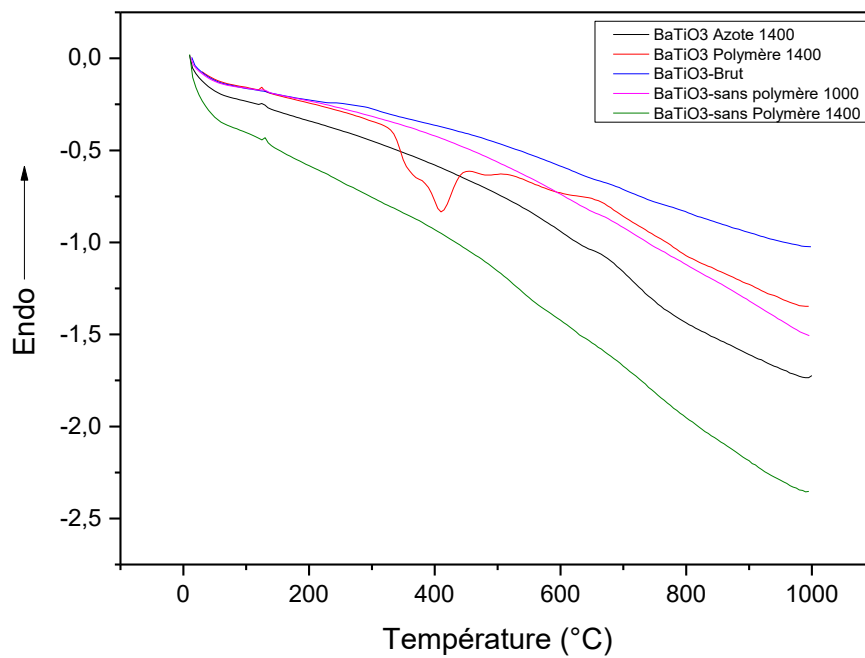


Figure III. 12: Superposition des thermogrammes DSC des cinq compositions

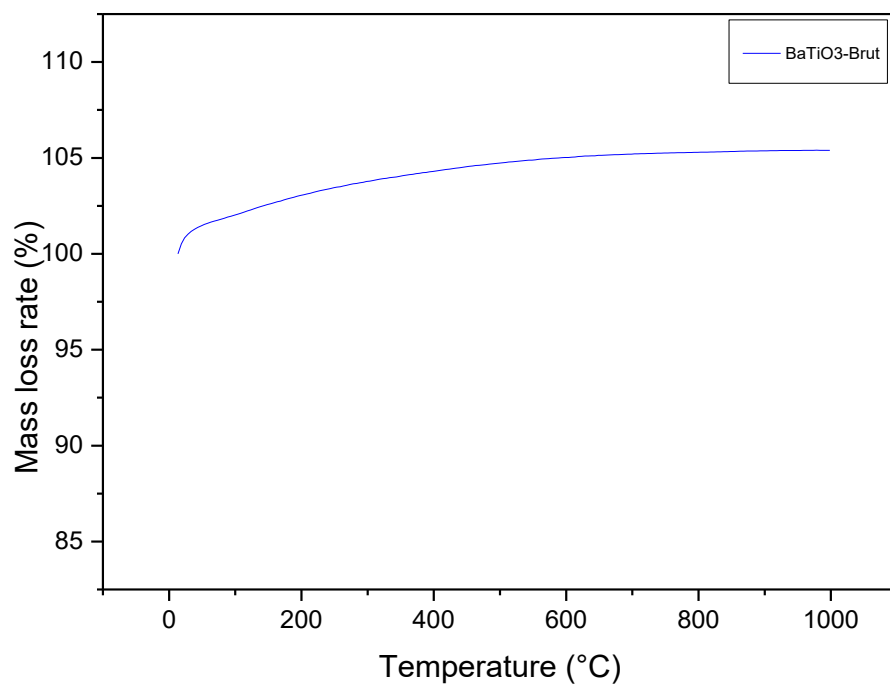


Figure III. 13: Thermogramme ATG de BaTiO₃ brut

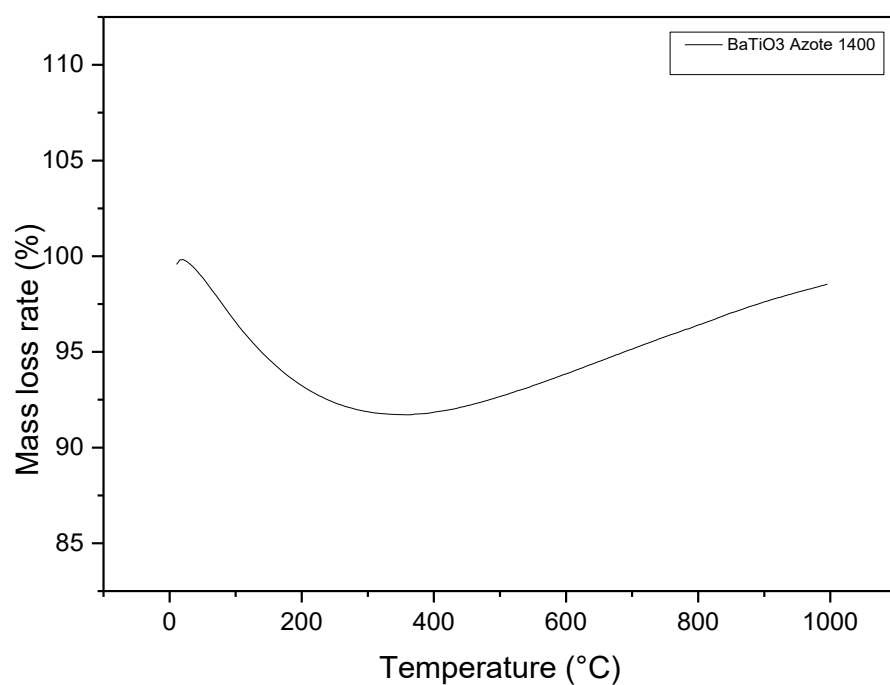


Figure III. 14: Thermogramme ATG de BaTiO₃/Azote à 1400 °C

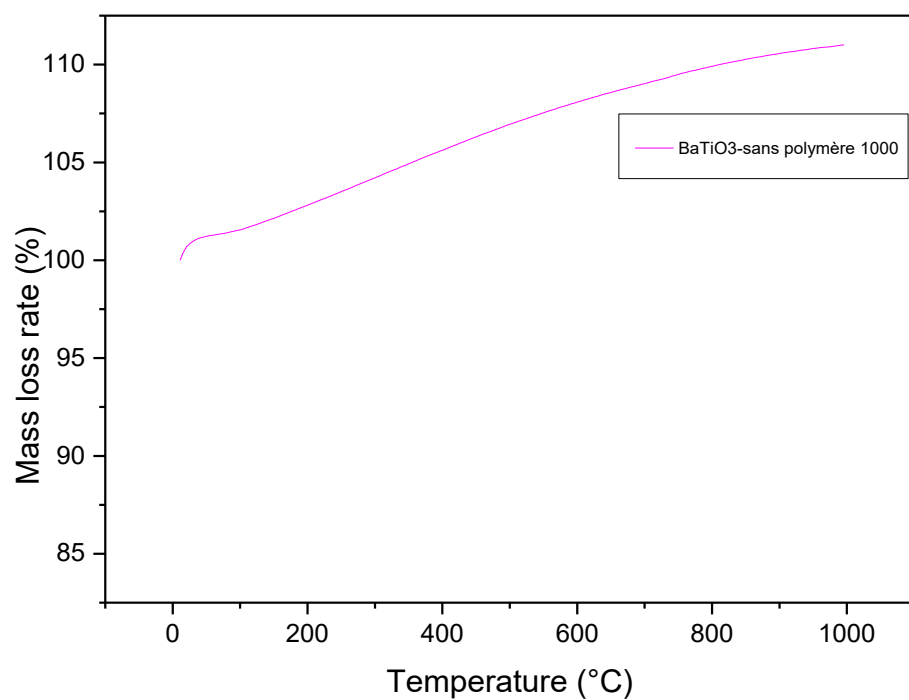


Figure III. 15: Thermogramme ATG de BaTiO₃ sans polymère à 1000 °C

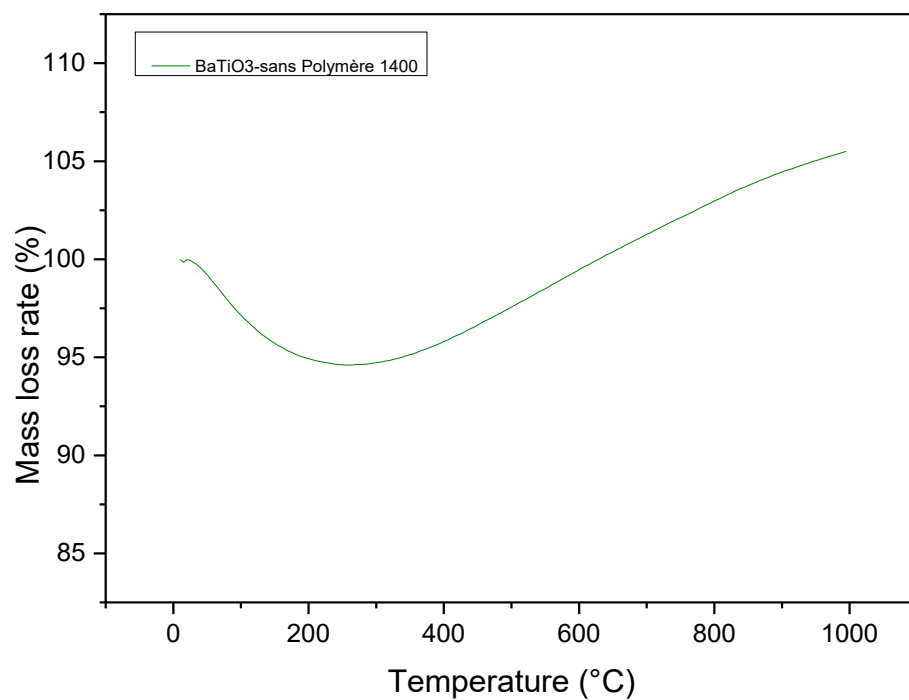


Figure III. 16: Thermogramme ATG de BaTiO₃ sans polymère à 1400 °C

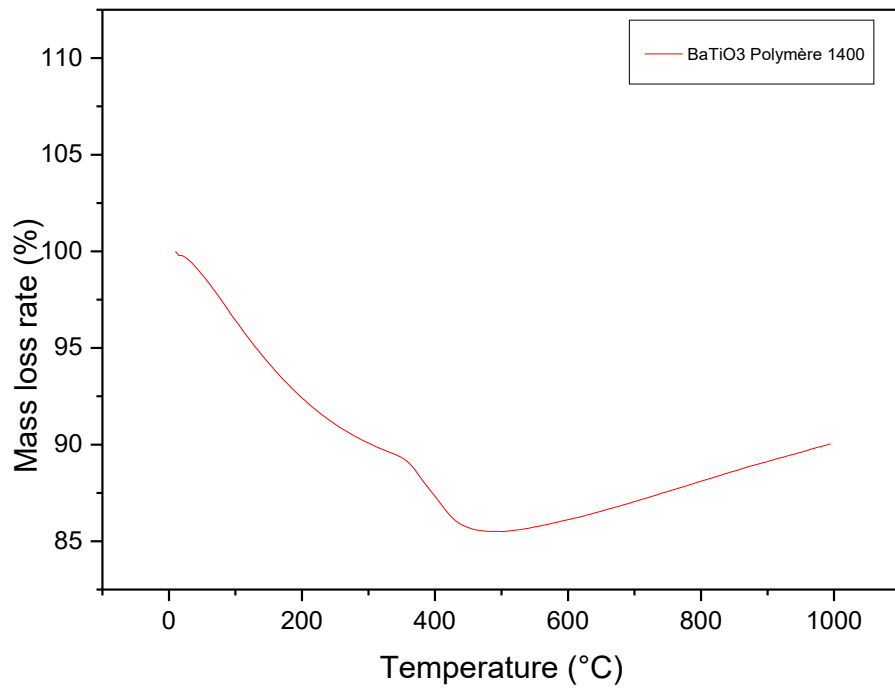


Figure III. 17: Thermogramme ATG de BaTiO₃/polymère à 1400 °C

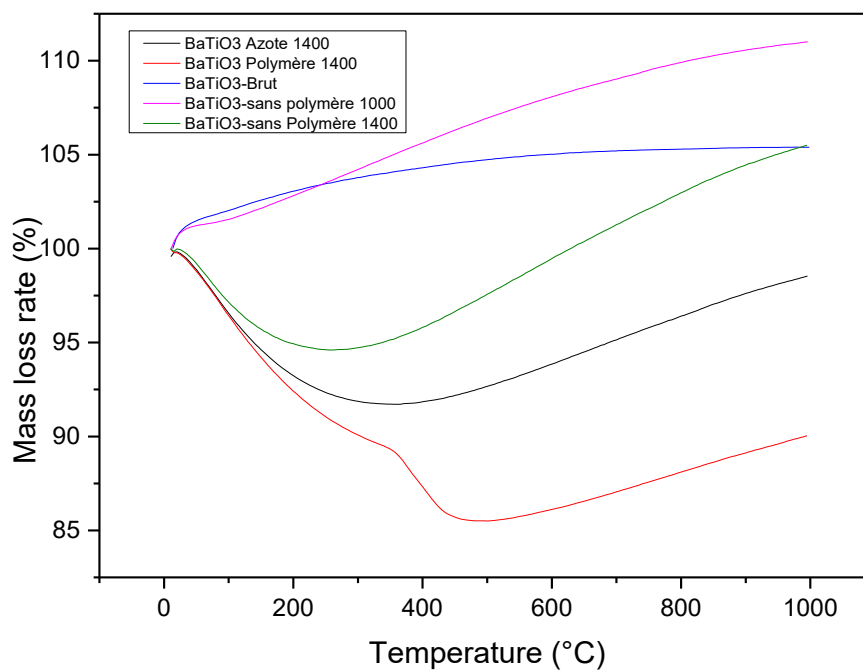


Figure III. 18: Superposition des thermogrammes ATG des cinq compositions

III.3. Résultats et discussions de la microscopie électronique à balayage (MEB)

Les résultats de la microscopie électronique à balayage (les micrographies) sont présentés dans *les figures III. 19 - III. 21*.

Trois compositions ont été choisies pour les observations microscopiques, BaTiO₃ à 1400 °C, BaTiO₃/Polymère et BaTiO₃/Azote qui sont données respectivement par les figures III. 19, III. 20 et III. 21 en réalisant deux agrandissement sur chaque micrographie 100 µm & 20 µm.

Ces micrographies permettent de visualiser la forme sphérique des pores des matériaux élaborés et également le taux de porosité qui est de l'ordre de 80%. Dans la figure III. 19 on remarque une homogénéité des pores. Cette homogénéité permet une estimation de diamètre de pores par des logiciels de calculs et il est de l'ordre 80 µm. Cette céramique poreuse présentant une telle microstructure est prête à l'imprégnation par un polymère.

La figure III. 20 montre un remplissage quasi-total des pores par le polymère d'imprégnation (DGEBA). La taille de ces pores bien remplies est de l'ordre 110 µm

Un agrandissement plus élevé (20 µm) de ces figures permet d'avoir plus d'informations sur la forme des pores et l'écoulement de polymère d'imprégnation dedans.

Pour la mousse de BaTiO₃ refroidit par l'azote liquide et traité à 1400°C, le MEB montre une microstructure totalement différente des deux précédentes (une microstructure plus dense que les deux précédentes).

Enfin, nous pouvons confirmer que la texture de l'ensemble des compositions est homogène comme le montre les figures suivantes :

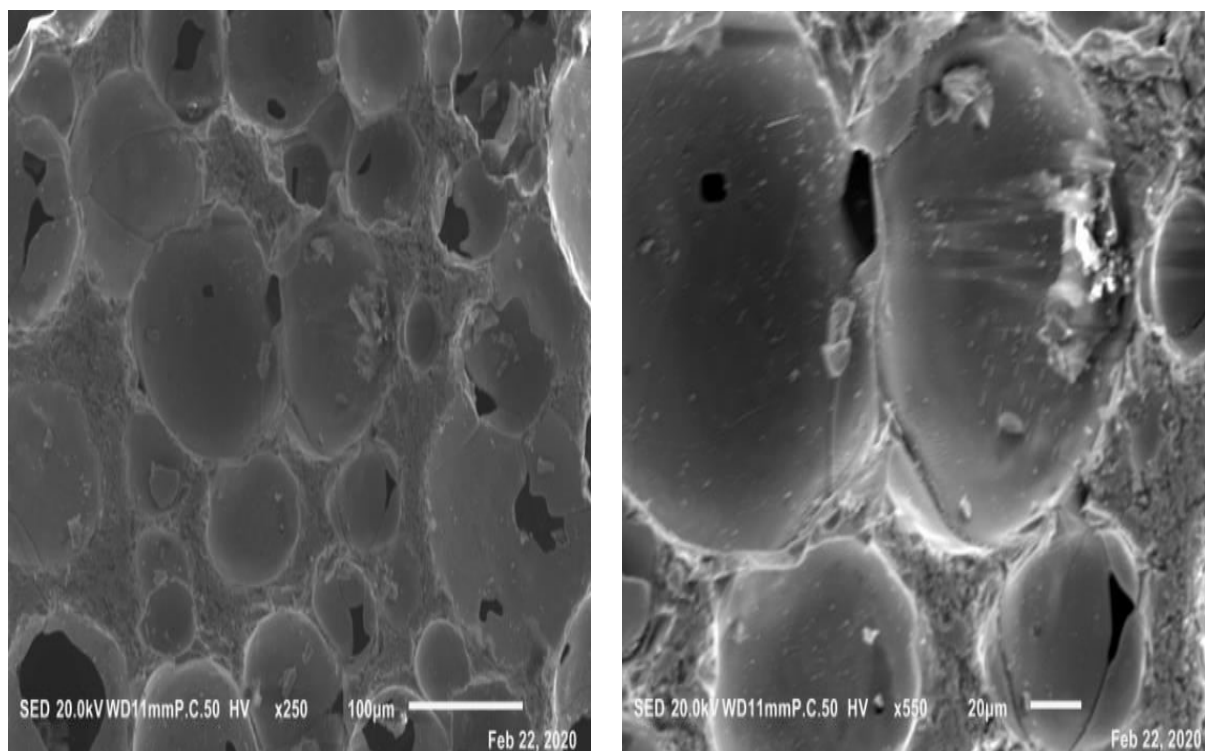


Figure III. 19: Micrographie MEB de BaTiO₃ calcinée à 1400°C (100 μm & 20 μm).

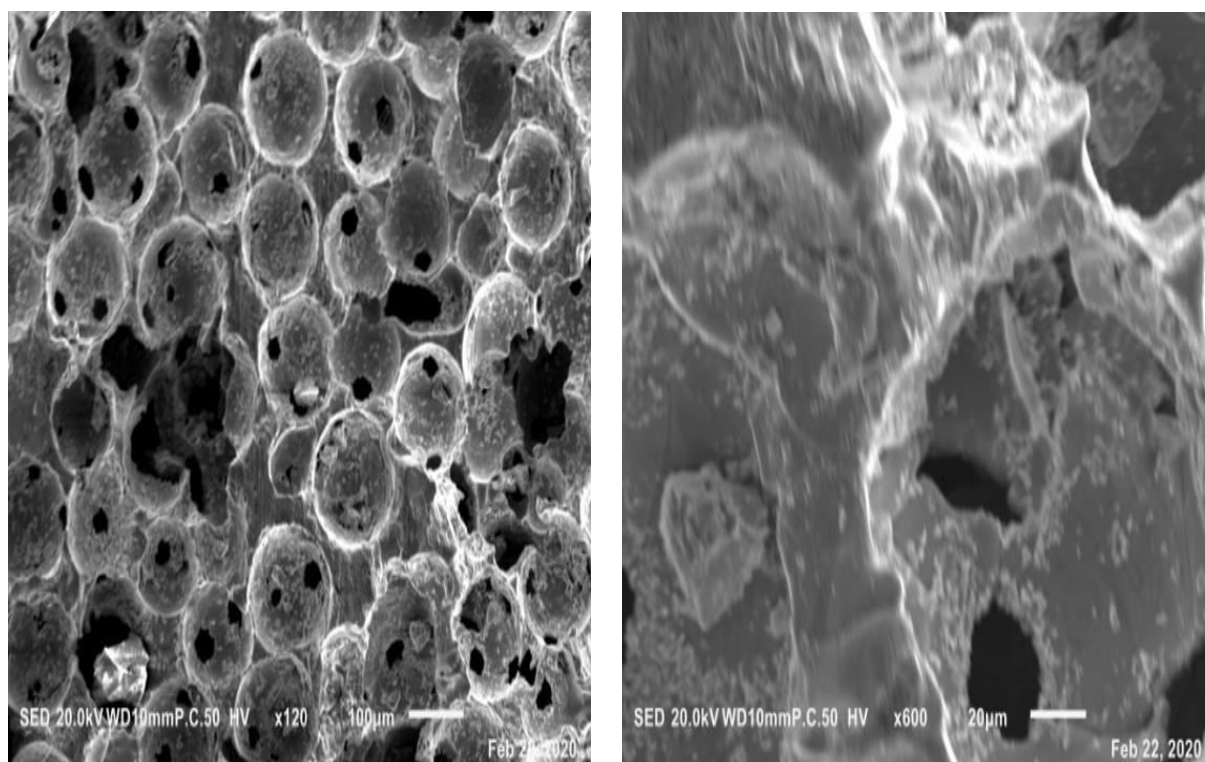


Figure III. 20: Micrographie MEB de BaTiO₃/Polymère traitée à 1400°C (100 μm & 20 μm).

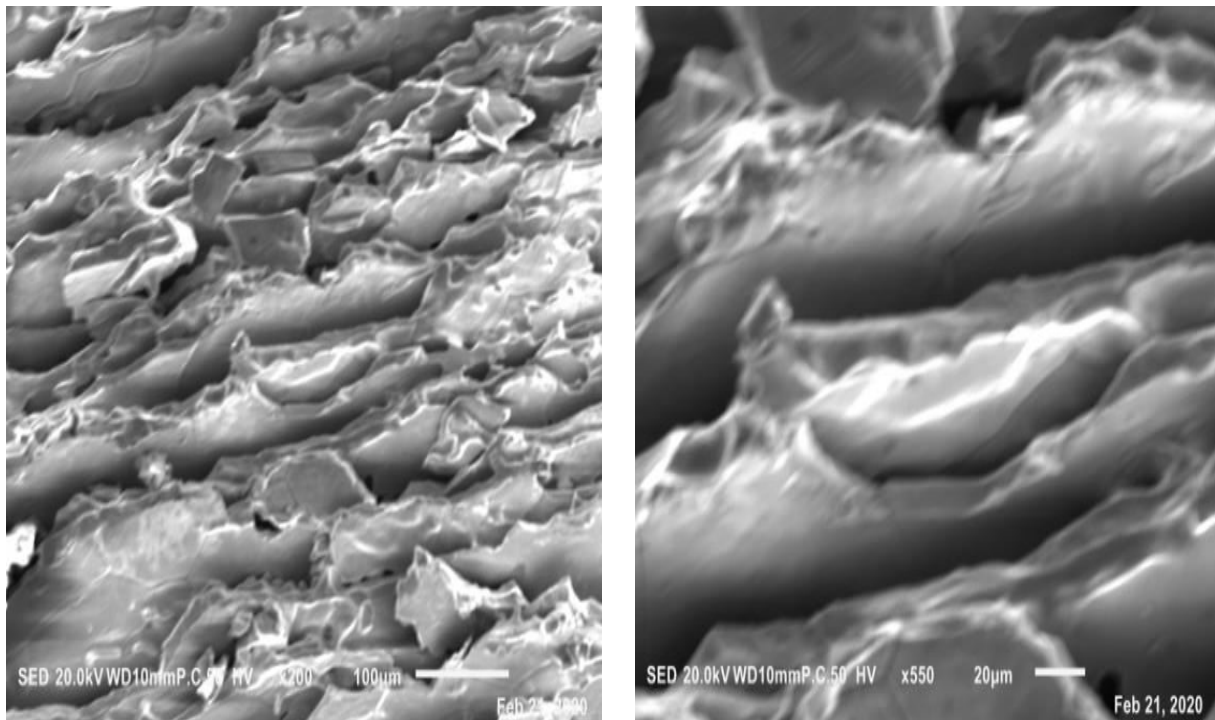


Figure III. 21: Micrographie MEB de BaTiO₃/Azote traitée à 1400°C (100 µm & 20 µm).

Conclusion

La caractérisation de l'ensemble des compositions élaborées par DRX, MEB, ATG et DSC a pu mettre en évidence les résultats suivants :

- La structure cristalline tétragonale, monoclinique et orthorhombique des compositions à base de BaTiO₃ et également la bosse amorphe confirmant la présence du polymère dans l'échantillon n°5.
- Une perte substantielle (ATG) dans la composition 5 (BaTiO₃/Polymère) accompagné d'un pic endothermique (DSC) correspondant à la fusion de la partie polymère de cette composition,
- Enfin, les observations microscopiques à balayage montrent une microstructure homogène, une porosité de l'ordre de 80% et une taille (diamètre) des pores allant de 80 à 110 µm.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de fin d'étude avait pour objectif principal d'élaborer des céramiques macroporeuses à base de BaTiO₃ et ensuite d'envisager les possibilités d'application dans le domaine de la piézoélectricité.

L'objectif principal a été atteint par la réalisation des nouvelles compositions à base de BaTiO₃ macroporeuses par la méthode de moussage direct et leurs caractérisations par la diffraction des rayons X, Microscopie électronique à balayage et l'analyse thermique.

En effet, les diagrammes des rayons X confirment le caractère amorphe dans la composition BaTiO₃/Polymère et donnent les différentes structures cristallines possibles dans ces structures, à savoir, la structure tétragonale, monoclinique et orthorhombique avec les paramètres cristallins correspondants à ces structures.

L'analyse gravimétrique (ATG) montre une perte substantielle de l'ordre de 15 % dans la composition n°5 (BaTiO₃/Polymère) correspondant à une fusion de la partie polymère de cette composition comme l'indique le pic endothermique de DSC entre 350 °C et 450 °C.

Enfin, les observations microscopiques à balayage montrent une microstructure homogène et dense, une porosité homogène également avec un taux de l'ordre de 80% et une taille (diamètre) des pores allant de 80 à 110 µm.

En plus, de cet objectif réalisé, des acquis ont été enregistrés durant cette période de projet de fin d'étude, à savoir la maîtrise des différentes méthodes et techniques expérimentales au sein du laboratoire de Mons Belgique et LSPN de Guelma :

- Les méthodes d'élaboration des matériaux (préparation des compositions (les pourcentages, les porosités, les densités,...etc.), les traitements thermiques des échantillons dans des fours à haute température : frittage),
- La diffraction des rayons X (DRX),
- La microscopie électronique à balayage (MEB),
- L'analyse thermique différentielle (ATD, ATG & DSC),
- Les différents outils (les logiciels) d'interprétation des données (les DATA).

Les perspectives

Les perspectives :

En perspectives à ce PFE et suite aux conditions de travail dont lesquelles s'est déroulé mon stage de courte durée à l'Université de Mons-Belgique (Pandémie COVID-19) qui m'ont pas permis de réaliser certaines manipulations (objectif secondaire de ce PFE : les propriétés piézoélectriques), il serait intéressant de poursuivre cette recherche, par la réalisation des mesures piézoélectriques et mécaniques sur les différents matériaux obtenus et à la fin de voir les possibilités d'application de ces matériaux dans le domaine piézoélectrique.

L'élaboration d'autres matériaux composites : céramiques poreuses BaTiO₃/Polymère en changeant le polymère d'imprégnation (on pourra envisager un thermoplastique pouvant répondre aux exigences de la méthode de synthèse et aux applications de ces composites dans le domaine de la piézoélectricité).

Références bibliographiques

1. J.M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, J. Barton, *Traité des matériaux*, volume 16 : céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration, PPUR, 2005.
2. C.A. Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Editions Septima. Paris, 1990.
3. G. Aliprandi, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*, Editions Septima. Paris, 1990.
4. J. Rigaud, *La céramiques de A à Z*, Editions Septima. Paris, 1990.
5. P. Curie, J. Curie, Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicèdres à faces inclinées, Tome 91, C.R. Acad. Sci. Paris, 1880.
6. M.F. Ashby & D.R.H. Jones, *Matériaux, microstructure et procédés de mise en œuvre*, Dunod, 2014
7. G. Thomas & O. Bonnefoy, *Génie des Procédés : Poudres et mélanges granulaires : modélisation, propriétés, procédés*, Ellipses 2012.
8. J.P. Mercier, E. Maréchal, *Traité des Matériaux 13 : Chimie des polymères : synthèse, réactions et dégradation*, PPUR, 2005.
9. H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer, P. Decroly, *Traité des Matériaux 14 : Matériaux Polymères : propriétés mécaniques et physiques : principe de mise œuvre*, PPUR, 2005.
10. P.E Bourban, L. Carlsson, J.P. Mercier, J.A. E Manson, *Traité des Matériaux 15: Matériaux composites à matrice organique : constituants, procédés, propriétés*, PPUR, 2005.
11. M. Gonon, *Matériaux minéraux, chapitre 2 : les céramiques*, cours, Faculté Polytechnique de Mons-Belgique, 2016.
12. M. Gonon, *Advanced ceramics*, cours, Faculté Polytechnique de Mons-Belgique, 2017.
13. M. Lobry, *Elaboration et étude des performances piézoélectriques et mécaniques de composites céramiques (BaTiO₃)/polymères*, TFE, Faculté Polytechnique de Mons-Belgique, 2017.
14. U.T. Gonzenbach, A.R. Studart & al, *Stabilization of foams with inorganic colloidal particules*, Langmiur, vol 22, pp. 10983-10988, 2006

15. A.R. Studart & al, Processing routes to macroporous ceramics: A reviewer, department of materials, ETH Zurich, 8093 Zurich, Switzerland, J. Am. Ceram. Soc., 89 (6) 1771-1789, 2006
16. M. Gonon, Techniques de caractérisation microstructurale, cours, Faculté Polytechnique de Mons-Belgique, 2015.
17. H. Yong & al, A novel approach for Al₂O₃/epoxy composites with high strength and thermal conductivity, Composites Science and Technology, 124, 36-43, 2016.
18. A. Guinier, Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod, Paris, 1956.
19. J.P. Eberhart, Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, Doin, Editeurs, 1976.
20. A.P. Rollet & A. Bouaziz, l'Analyse thermique, Paris, Gauthier-Villars, 1972.

[Quelques sites utilisés pour DRX, MEB et Analyse thermique \(Les Fabricants de ces machines\).](#)

<https://www.bruker.com/fr/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction.html>

<http://jeol.fr/Produits/Equipements-dOptique-%C3%89lectronique/Microscopes-Electroniques-%C3%A0-Balayage/SEM-FEG-JSM-7800F-Copy>

<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/fr/produits-solutions/analyse-thermique-simultanee/>

Les annexes

Search / Match (scan) BaTiO3 Brut.raw #1

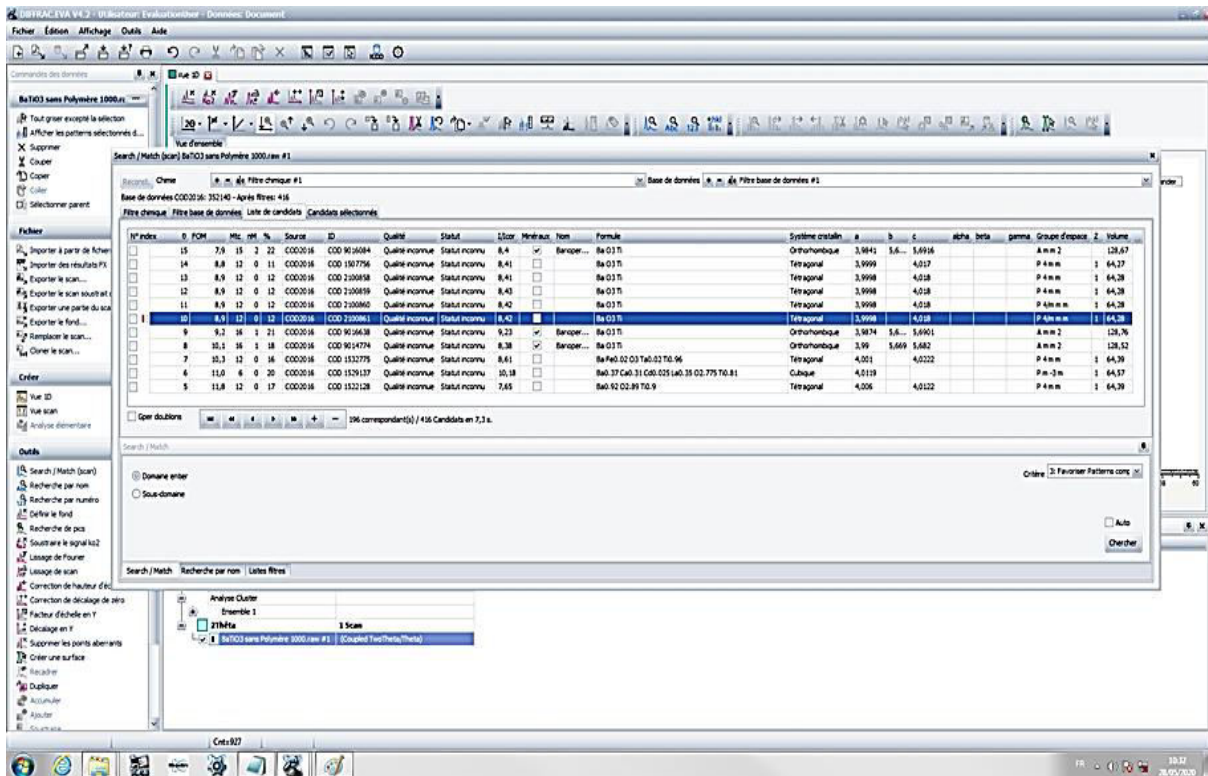
N° Index	FOM	Mtc	rM	%	Source	ID	Qualité	Statut	l/cor	Minéraux	Nom	Formule	Système cristallin	a	b	c	alpha	beta	gamma	Groupe d'espace	Z	Volume
11	119,2	17	0	89	CCO02016	CCO 9014645	Qualité inconnue	Statut inconnu	8,61		Baroper...	Ba O3 Ti	Orthorhombique	3,9853	5,6...	5,6993				Am m 2	1	128,67
10	119,9	12	0	84	CCO02016	CCO 2100859	Qualité inconnue	Statut inconnu	8,41		Ba O3 Ti		Tétragonal	3,9998		4,018				P 4 m m	1	64,28
8	120,5	12	0	84	CCO02016	CCO 2100861	Qualité inconnue	Statut inconnu	8,42		Ba O3 Ti		Tétragonal	3,9998		4,018				P 4 m m	1	64,28
7	120,7	12	0	84	CCO02016	CCO 2100859	Qualité inconnue	Statut inconnu	8,43		Ba O3 Ti		Tétragonal	3,9998		4,018				P 4 m m	1	64,28
6	120,9	12	0	83	CCO02016	CCO 1507756	Qualité inconnue	Statut inconnu	8,41		Ba O3 Ti		Tétragonal	3,9999		4,017				P 4 m m	1	64,27
5	121,2	12	0	83	CCO02016	CCO 1522128	Qualité inconnue	Statut inconnu	7,65		Ba0.92 O2.89 Ti0.9		Tétragonal	4,006		4,0122				P 4 m m	1	64,39
4	122,7	12	0	91	CCO02016	CCO 1532775	Qualité inconnue	Statut inconnu	8,61		Ba Fe0.02 O3 Ta0.02 Ti0.96		Tétragonal	4,001		4,0222				P 4 m m	1	64,39
3	125,9	9	0	94	CCO02016	CCO 9014668	Qualité inconnue	Statut inconnu	4,17		Ba O3 Ti		Tétragonal	3,9988		4,0222				P 4 m m	1	64,32
2	127,4	17	0	72	CCO02016	CCO 9014638	Qualité inconnue	Statut inconnu	9,23		Baroper...	Ba O3 Ti	Orthorhombique	3,9874	5,6...	5,6961				Am m 2	1	128,76
1	139,0	17	0	70	CCO02016	CCO 9014794	Qualité inconnue	Statut inconnu	8,38		Baroper...	Ba O3 Ti	Orthorhombique	3,99	5,669	5,682				Am m 2	1	128,52

Fichier 1 : Echantillon 1 ($BaTiO_3$ Brut) : structure tétragonale (a = 3,999 Å et c = 4,017 Å)

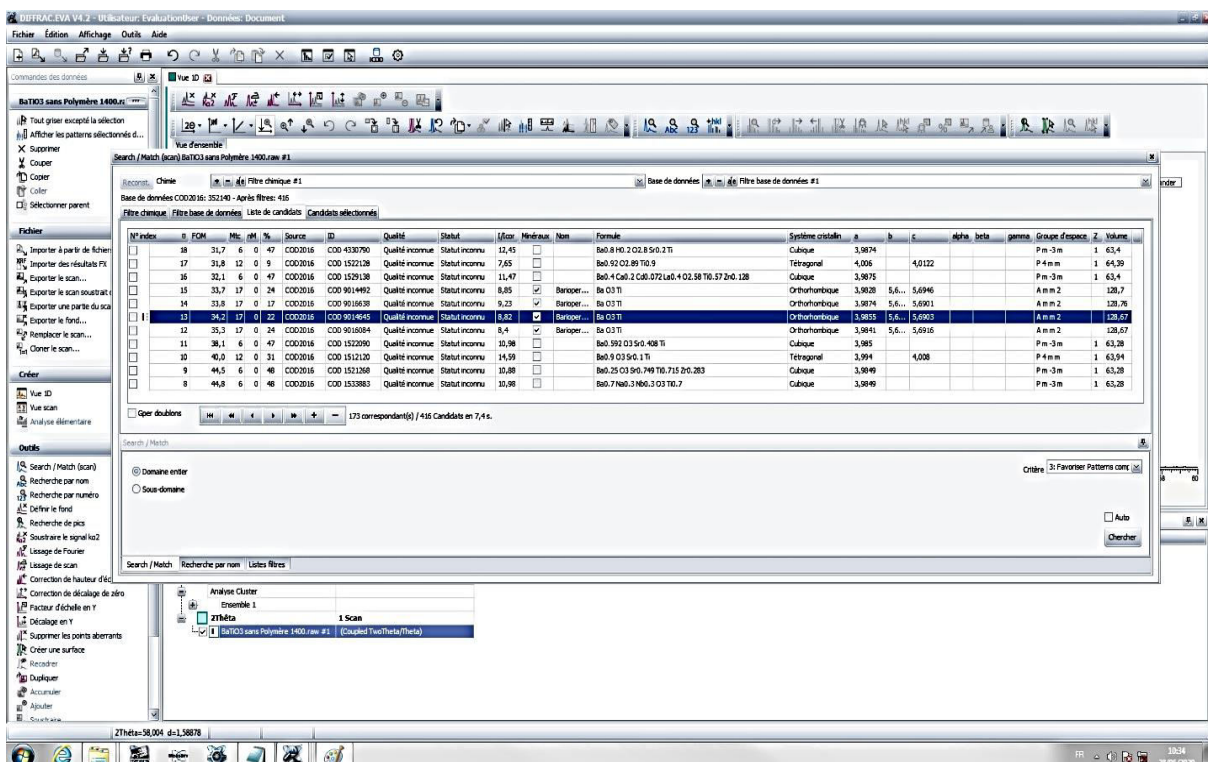
Search / Match (scan) BaTiO3 Azote 1400.raw #1

N° Index	FOM	Mtc	rM	%	Source	ID	Qualité	Statut	l/cor	Minéraux	Nom	Formule	Système cristallin	a	b	c	alpha	beta	gamma	Groupe d'espace	Z	Volume
11	94,8	11	0	41	CCO02016	CCO 9016624	Qualité inconnue	Statut inconnu	8,4		Ba O3 Ti		Rhombo. axe R	4,0042		89,...				R 3 m	1	64,2
10	94,9	11	0	41	CCO02016	CCO 9016152	Qualité inconnue	Statut inconnu	6,39		Ba O3 Ti		Rhombo. axe R	4,0042		89,...				R 3 m	1	64,2
9	94,9	11	0	42	CCO02016	CCO 9014795	Qualité inconnue	Statut inconnu	6,39		Ba O3 Ti		Rhombo. axe R	4,0041		89,...				R 3 m	1	64,2
8	95,1	12	0	59	CCO02016	CCO 2100858	Qualité inconnue	Statut inconnu	8,41		Ba O3 Ti		Tétragonal	3,9998		4,018				P 4 m m	1	64,28
7	95,3	12	0	59	CCO02016	CCO 2100860	Qualité inconnue	Statut inconnu	8,42		Ba O3 Ti		Tétragonal	3,9998		4,018				P 4 m m	1	64,28
6	95,3	12	0	59	CCO02016	CCO 2100861	Qualité inconnue	Statut inconnu	8,42		Ba O3 Ti		Tétragonal	3,9998		4,018				P 4 m m m	1	64,28
5	95,4	12	0	59	CCO02016	CCO 2100859	Qualité inconnue	Statut inconnu	8,43		Ba O3 Ti		Tétragonal	3,9998		4,018				P 4 m m	1	64,28
4	96,1	11	0	43	CCO02016	CCO 9014074	Qualité inconnue	Statut inconnu	6,39		Ba O3 Ti		Rhombo. axe R	4,0043		89,...				R 3 m	1	64,21
3	95,9	12	0	60	CCO02016	CCO 1507756	Qualité inconnue	Statut inconnu	8,41		Ba O3 Ti		Tétragonal	3,9999		4,017				P 4 m m	1	64,27
2	38,7	12	0	66	CCO02016	CCO 1532775	Qualité inconnue	Statut inconnu	8,61		Ba Fe0.02 O3 Ta0.02 Ti0.96		Tétragonal	4,001		4,0222				P 4 m m	1	64,39
1	71,8	12	0	62	CCO02016	CCO 1522128	Qualité inconnue	Statut inconnu	7,65		Ba0.92 O2.89 Ti0.9		Tétragonal	4,006		4,0122				P 4 m m	1	64,39

Fichier 2 : Echantillon 2 ($BaTiO_3$ Azote 1400 °C) : structure tétragonale.



Fichier 3: Echantillon 3 ($BaTiO_3$ sans polymère à $1000\text{ }^\circ\text{C}$) : structure tétragonale.



Fichier 4: Echantillon 4: structure orthorhombique (a = 3,99 Å, b = 5,669 Å et c = 5,682 Å)

Search / Match (scan) banc23 Polymère 1400 B.raw #1

hkl	FOM	h	k	l	Source	ID	Qualité	Statut	Masse	Métrique	Num	Formule	Système cristallin	a	b	c	alpha	beta	gamma	Groupe d'espace	Z	Volume
15	15,1	12	0	23	COO2016	COO 1513252	Qualité inconnue	Statut inconnu	8,74			Be O3 Ti	Tétraгональ	3,9905		4,0412				P 4 m m	1	64,35
15	15,2	11	1	31	COO2016	COO 1532775	Qualité inconnue	Statut inconnu	8,61			Be FeO.02 O3 TiO.02 TiO.06	Tétraгональ	4,001		4,0222				P 4 m m	1	64,39
14	15,4	83	0	19	COO2016	COO 431693	Qualité inconnue	Statut inconnu	2,04			C18 H32 Ba2 O20 Ti	Monoclinique	11,1605	10,	26,816			91,311	P 1 21/c 1	4	3127,
13	15,5	17	0	30	COO2016	COO 9016094	Qualité inconnue	Statut inconnu	8,4			Banoper...	Orthorhombique	3,9841	5,6...	5,6916				A m m 2	128,67	
12	15,9	9	1	35	COO2016	COO 9014668	Qualité inconnue	Statut inconnu	4,17			Be O3 Ti	Tétraгональ	3,9988		4,0222				P 4 m m	1	64,32
11	17,2	11	0	32	COO2016	COO 9015616	Qualité inconnue	Statut inconnu	6,39			Be O3 Ti	Rhomb. axe R	4,0035					89...	R 3 m	1	64,17
10	17,2	11	0	32	COO2016	COO 9014330	Qualité inconnue	Statut inconnu	6,41			Be O3 Ti	Rhomb. axe R	4,0036					89,84	R 3 m	1	64,17
9	17,2	11	0	32	COO2016	COO 9014743	Qualité inconnue	Statut inconnu	6,4			Be O3 Ti	Rhomb. axe R	4,0036					89...	R 3 m	1	64,17
8	17,2	11	0	32	COO2016	COO 9015236	Qualité inconnue	Statut inconnu	6,4			Be O3 Ti	Rhomb. axe R	4,0038					89...	R 3 m	1	64,18
7	17,4	12	0	34	COO2016	COO 2300860	Qualité inconnue	Statut inconnu	8,42			Be O3 Ti	Tétraгональ	3,9998		4,038				P 4/m m m	1	64,28
6	17,4	12	0	34	COO2016	COO 2300861	Qualité inconnue	Statut inconnu	8,42			Be O3 Ti	Tétraгональ	3,9998		4,038				P 4/m m m	1	64,28

287 correspondant(s) / 416 Candidats en 2,9 s.

Search / Match

Domaine entier
Sous-domaine

Créer 3 Favoris Patterns.com

Auto
Chercher

Search / Match Recherche par nom Listes filtres

Analyse Cluster

Ensemble 1

- 27Items
- 1 Scan
- 1 Baf03 Polymère 1400 B.raw #1 (Exploded TwoTheta/Theta)
- 1 Liste de pattern #1
- 1 Pattern
- 1 COD-431693 C18 H32 Ba2 O20 Ti

Fichier 5: Echantillon 5: structure monoclinique ($a = 11,1605 \text{ \AA}$, $b = 10,00 \text{ \AA}$ et $c = 26,816 \text{ \AA}$)