



# Etude des spécificités du frittage par micro-ondes de poudres d'alumine alpha et gamma

Jeremy Croquesel

► **To cite this version:**

Jeremy Croquesel. Etude des spécificités du frittage par micro-ondes de poudres d'alumine alpha et gamma. Matériaux. Université de Grenoble, 2015. Français. <NNT : 2015GRENI013>. <tel-01179586>

**HAL Id: tel-01179586**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01179586>**

Submitted on 23 Jul 2015

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Jérémy CROQUESEL**

Thèse dirigée par **Didier BOUVARD**

et codirigée par **Jean-Marc CHAIX** et **Sébastien SAUNIER**

préparée au sein du **Laboratoire SIMaP**

et de l'**Ecole Doctorale I-MEP<sup>2</sup>**

## Etude des spécificités du frittage par micro-ondes de poudres d'alumine $\alpha$ et $\gamma$

Thèse soutenue publiquement le **21 janvier 2015**,  
devant le jury composé de :

**M. Francis DELANNAY**

Professeur à l'Université Catholique de Louvain, Président

**Mme Anne LERICHE**

Professeur à l'Université de Valenciennes, Rapporteur

**M. Jean-Marc HEINTZ**

Professeur à l'Université de Bordeaux I, Rapporteur

**M. Didier BOUVARD**

Professeur à Grenoble INP, Directeur de thèse

**M. Jean-Marc CHAIX**

Directeur de Recherches au CNRS, Co-Directeur de thèse

**M. Sébastien SAUNIER**

Chargé de Recherches à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, Co-Directeur de thèse

**M. Paul CARRY**

Professeur à l'Université Joseph Fourier, Invité





# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>i</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xv</b>
<b>Glossaire et notations</b>	<b>xvii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>A Etude bibliographique : frittage conventionnel et micro-ondes d'aluminés</b>	<b>5</b>
I. Le frittage en phase solide . . . . .	8
II. Chauffage par micro-ondes . . . . .	20
III. L'alumine . . . . .	38
IV. Frittage de l'alumine . . . . .	43
<b>B Caractérisation des poudres et frittage conventionnel</b>	<b>71</b>
I. Choix des poudres . . . . .	74
II. Propriétés des poudres . . . . .	75
III. Mise en forme des poudres . . . . .	84
IV. Frittage conventionnel . . . . .	88
<b>C Développement du dispositif de frittage micro-ondes monomode</b>	<b>121</b>
I. Contexte . . . . .	124
II. Dispositif expérimental initial . . . . .	125
III. Modélisation du frittage micro-ondes d'alumine en cavité monomode . . . . .	131
IV. Améliorations apportées à la cavité . . . . .	142
V. Cellules de frittage direct et de frittage hybride . . . . .	145
VI. Suivi du frittage par dilatométrie optique . . . . .	150
VII. Mesure de la température . . . . .	153
VIII. Contrôle de la vitesse de chauffage et enregistrement des données . . . . .	164

<b>D Frittage micro-ondes d'alumines alpha et gamma</b>	<b>167</b>
I. Choix du mode de frittage . . . . .	169
II. Frittage micro-ondes direct d'alumines $\alpha$ et $\gamma$ non dopées . . . . .	174
III. Frittage micro-ondes direct d'alumines $\alpha$ et $\gamma$ dopées en MgO . . . . .	197
IV. Comparaison du frittage micro-ondes hybride en cavité multimodes et direct en cavité monomode des alumines $\alpha$ et $\gamma$ . . . . .	206
 <b>Conclusion et perspectives</b>	 <b>221</b>
 <b>Bibliographie</b>	 <b>227</b>
 <b>Annexes</b>	 <b>237</b>

# Liste des figures

A.1 Mécanismes de diffusion au cours du frittage de deux grains . . . . .	10
A.2 Influence de la température sur les vitesses de frittage par diffusion aux joints de grains et en volume . . . . .	11
A.3 Cuboactèdre tronqué composant la structure du matériau lors de l'élimination de la porosité . . . . .	12
A.4 Cuboactèdre tronqué composant la structure du matériau lors du stade final du frittage . . . . .	13
A.5 Déplacement du joint de grain vers son centre de courbure (petit grain) par diffusion à travers le joint dans le cas de deux particules isolées (à gauche). Coalescence des grains et formation de structure vermiculaire dans le cas de réseaux de grains (à droite) . . . . .	14
A.6 Trajectoire de frittage d'une alumine $\alpha$ submicronique mise en forme par coulage . . . . .	14
A.7 Influence de la taille des grains sur les vitesses de densification par diffusion aux joints de grains et en volume . . . . .	16
A.8 Influence de la température et de la taille des grains sur les mécanismes de diffusion des espèces diffusantes dans le cas de l'alumine . . . . .	17
A.9 Représentation du mécanisme de réaction d'interface (RI) en série avec la diffusion aux joints de grains ( $D_{JG}$ ) au niveau d'un pont entre deux grains . . . . .	17
A.10 Variation de l'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) de densification (à gauche) et trajectoire de frittage (à droite) d'une zircone submicronique étudiée par Bernard-Granger en frittage conventionnel . . . . .	18
A.11 Représentation d'une poudre agglomérée (à gauche) et images MEB d'agglomérats sphériques d'une poudre d'alumine ( $19 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (à droite) . . . . .	19
A.12 Spectre électromagnétique . . . . .	22
A.13 Onde électromagnétique . . . . .	22
A.14 Interaction des micro-ondes avec la matière à température ambiante . . . . .	23
A.15 Représentation des profils de température en chauffage micro-ondes indirect (ou conventionnel), micro-ondes hybride et micro-ondes direct . . . . .	24

A.16	Variation de $\varepsilon'$ , $\varepsilon''$ et $\tan \delta$ pour un milieu diélectrique en fonction de la fréquence . . . . .	27
A.17	Variation transversale de E pour le mode fondamental TE <sub>10</sub> et le mode TE <sub>20</sub>	31
A.18	Représentation d'un magnétron à cavités circulaires . . . . .	32
A.19	a) courants induits et mouvement des électrons, b) représentation de différentes cavités résonnantes . . . . .	33
A.20	Représentation 3D d'une cavité micro-ondes monomode . . . . .	34
A.21	Représentation des champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$ en quadrature de phase . . . . .	36
A.22	Représentation de la répartition du champ électrique (V/m) dans une cavité multimodes chargée . . . . .	37
A.23	Séquences de transformation des alumines de transition cristallisant dans un empilement hexagonal compact (hcp) et cubique faces centrées (fcc) . .	38
A.24	Représentation de la position des cations dans la structure cristallographique de type $\gamma$ . . . . .	39
A.25	Projection du plan basal de l'alumine $\alpha$ . . . . .	40
A.26	a) réarrangement et coalescence des grains lors de la transformation de phase $\gamma \rightarrow \alpha$ , b) croissance d'une colonie monocristalline poreuse d'alumine $\alpha$	41
A.27	Mesure de la partie réelle (à gauche) et de la partie imaginaire (à droite) de la permittivité complexe de l'alumine ( $\circ$ ), de la zirconite ( $\square$ ) et d'un composite d'alumine-zirconite ( $\Delta$ ) . . . . .	42
A.28	a) Effet du taux de porosité sur la tangente de pertes de l'alumine ( $\tan\delta$ ), b) évolution de la tangente de pertes en fonction de la fréquence pour différentes proportions de MgO dans l'alumine . . . . .	43
A.29	Retrait (à gauche) et vitesse de retrait (à droite) de l'alumine $\alpha$ submicro-nique à différentes vitesses de chauffage selon Bernard-Granger . . . . .	44
A.30	Energie d'activation en fonction de la densité pour des vitesses de chauffage entre 0.2 et 2°C/min et entre 5 à 20°C/min selon Raether <i>et al.</i> . . . . .	45
A.31	Comparaison de la trajectoire de frittage en frittage usuel (palier à température de frittage maximale) et avec le procédé deux étapes pour l'yttrium pur (à gauche) et "kinetic windows" définies par Chen <i>et al.</i> pour des poudres d'yttrium pures et dopées (à droite) . . . . .	46
A.32	Comparaison des trajectoires de frittage de l'alumine alpha en frittage normal et avec le procédé deux étapes : a) alumine de 150 nm frittée par Katarina <i>et al.</i> , b) alumine de 10 nm frittée par Li <i>et al.</i> . . . . .	47
A.33	Courbes de retrait de l'alumine pure et dopée à 1000 ppm de MgO au début du frittage (à gauche) et en phase finale (à droite) d'après Jorgensen <i>et al.</i>	48
A.34	Evolution de la taille des grains de l'alumine pure et dopée à 1000 ppm de MgO au début du frittage à 1535°C . . . . .	49

A.35 a) cellule de frittage utilisée par Brosnan, b) courbes de densification de l'alumine (65 wt% $\alpha$ - 35 wt% $\gamma$ dopée MgO + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) obtenues par Brosnan <i>et al.</i> en chauffage micro-ondes hybride et conventionnel . . . . .	52
A.36 Trajectoires de frittage de l'alumine (65 wt% $\alpha$ - 35 wt% $\gamma$ dopée MgO + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) obtenues par Brosnan <i>et al.</i> en frittage micro-ondes et conventionnel	52
A.37 Configuration de l'échantillon et du suscepteur dans la cavité micro-ondes monomode de Zhao <i>et al.</i> . . . . .	54
A.38 a) Configuration de frittage hybride utilisée en cavité multimodes et b) comparaison des courbes de densification de l'alumine $\alpha$ en chauffage conventionnel et FMH obtenues par Xie <i>et al.</i> . . . . .	55
A.39 Fractographies MEB des microstructures des échantillons d'alumine $\alpha$ frittés à 99% de densité en chauffage conventionnel et micro-ondes par Xie <i>et al.</i> . . . . .	56
A.40 a) photographie du four de frittage micro-ondes hybride, b) variation de la densité relative des films a différentes températures en fonction de la puissance des micro-ondes selon Wang <i>et al.</i> . . . . .	57
A.41 Comparaison du frittage micro-ondes direct à 28 GHz en cavité multimodes et du frittage conventionnel d'une poudre d'alumine dopée MgO d'après Janney <i>et al.</i> . . . . .	58
A.42 Comparaison des microstructures des échantillons d'alumine de Janney <i>et al.</i> après un recuit de 40 min à 1500°C en micro-onde et 1700°C en conventionnel . . . . .	59
A.43 Comparaison des courbes de densification d'une alumine $\alpha$ pure frittée en miro-ondes direct dans une cavité multimodes à 28 et 300 GHz et en conventionnel par Sudiana <i>et al.</i> . . . . .	60
A.44 Courbes de densification en frittage conventionnel de l'alumine $\gamma$ pure etensemencée avec 6wt% d'alpha à 1°C/min et 10°C/min . . . . .	64
A.45 Microstructure des échantillons d'alumine $\gamma$ ensemencée avec 6wt% d'alpha après fritta à 1450°C à 1°C/min (gauche) et 10°C/min (droite) . . . . .	65
A.46 Synthèse de résultats obtenus dans la littérature sur l'effet de différents dopants sur la température de transformation de phase . . . . .	66
A.47 Résultats obtenus par Freim <i>et al.</i> pour le frittage micro-ondes hybride multimodes d'alumine de transition . . . . .	67
A.48 Image MEB de la microstructure de l'échantillon fritté à 1700°C par Freim <i>et al.</i> . . . . .	68
A.49 Evolution de la densité relative (à gauche) et de la taille des grains (à droite) en fonction de la température pour : ♦ alumine $\gamma$ pure de Bruce <i>et al.</i> , • alumine $\gamma$ avec 10 % d'Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de Bruce <i>et al.</i> , ● alumine $\gamma$ de Freim <i>et al.</i> . . . . .	69



A.50	Densité en fonction de la température pour une alumine $\gamma$ dopée avec : + 1 wt% d' $Y_2O_3$ ajouté en solution, $\Delta$ 1 wt% d' $Y_2O_3$ en poudre ; $\bullet$ 1 wt% de CaO en poudre ; $\blacklozenge$ 1 wt% de MgO en poudre . . . . .	70
B.1	Images MEB de la poudre $\alpha_{19}$ : a) taille et forme des agglomérats, b) taille et forme des grains . . . . .	76
B.2	Images MET de la poudre $\alpha_{19}$ : a) image en champ clair des grains, b) image en champ sombre d'un grain coalescé . . . . .	77
B.3	Images de la poudre $\alpha_{14.3}^{500}$ : a) image MEB des agglomérats, b) image MEB des grains, c) image MET en champ clair des grains d' $\alpha-Al_2O_3$ et de $\gamma-Al_2O_3$ . . . . .	77
B.4	Images de la poudre $\gamma_{95_4}^{500}$ : a) image MEB des agglomérats, b) image MET en champ clair des grains d' $\alpha-Al_2O_3$ et de $\gamma-Al_2O_3$ . . . . .	78
B.5	Images MEB des poudres $\alpha_6^{500}$ et $\alpha_6$ : a) agglomérats de $\alpha_6^{500}$ , b) grains de $\alpha_6^{500}$ , c) agglomérats de $\alpha_6$ , d) grains de $\alpha_6$ . . . . .	79
B.6	Images MEB des poudres $\gamma_{95_{3,3}}$ et $\gamma_{95_{9,4}}$ : a) agglomérats de $\gamma_{95_{3,3}}$ , b) grains de $\gamma_{95_{3,3}}$ , c) agglomérats de $\gamma_{95_{9,4}}$ . . . . .	79
B.7	Diffractogrammes des poudres principales d'alumine $\alpha$ . . . . .	80
B.8	Diffractogrammes des poudres d'alumine $\gamma$ . . . . .	81
B.9	Analyse thermogravimétrique de la poudre $\alpha_{19}$ . . . . .	82
B.10	Analyse thermogravimétrique de la poudre $\alpha_{14.3}^{500}$ . . . . .	82
B.11	Analyse thermogravimétrique de la poudre $\gamma_{95_4}^{500}$ . . . . .	83
B.12	Représentation schématique des techniques de compression : a) courbes isobares en pressage uniaxial simple et double effet, b) pressage isostatique à froid . . . . .	84
B.13	Courbes de compressibilité des poudres $\alpha_{19}$ , $\alpha_{14.3}^{500}$ et $\gamma_{95_4}^{500}$ . . . . .	85
B.14	Analyse thermogravimétrique d'un échantillon de poudre $\gamma_{95_4}^{500}$ mis en forme par pressage uniaxial avec l'acide stéarique . . . . .	86
B.15	Schéma de la partie interne du dilatomètre pour la mesure du retrait d'un échantillon en fonction de la température . . . . .	88
B.16	Schéma de principe de l'attaque thermique . . . . .	91
B.17	Four tubulaire utilisé pour l'attaque thermique (à gauche) et nacelle en alumine (à droite) . . . . .	91
B.18	Zones d'analyses au MEB sur échantillon poli . . . . .	92
B.19	Illustration de la mesure des intercepts sur les grains (trait rouge) et sur les pores (trait vert). Les lignes bleues représentent des cordes d'un même grain . . . . .	93
B.20	Evolution de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température de l'alumine $\alpha_{19}$ pour différentes vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	100

B.21	Densité relative finale et taille moyenne des grains des échantillons de la poudre $\alpha_{19}$ frittés aux quatre vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	101
B.22	Microstructure au cœur des échantillons d'alumine $\alpha_{19}$ frittés aux quatre vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	101
B.23	Trajectoire de frittage de l'alumine $\alpha_{19}$ établie par Zuo <i>et al.</i> à l'ENSMSE	102
B.24	Diagramme d'Arrhénius des vitesses de densification à différentes densités à partir des courbes de retrait à quatre vitesses de chauffe pour l'alumine $\alpha_{19}$ . . . . .	102
B.25	Energie d'activation en fonction de la densité mesurée pour l'alumine $\alpha_{19}$ avec la méthode de Wang et Raj . . . . .	103
B.26	Energie d'activation permettant la superposition des courbes $\rho = f(\ln \Theta)$ pour l'alumine $\alpha_{19}$ . . . . .	104
B.27	Lissage analytique de la MSC par la formule B.21 . . . . .	105
B.28	Comparaison des courbes de densification expérimentales et calculées avec la MSC aux quatre vitesses de chauffe et utilisation de la MSC pour l'extrapolation à plus haute vitesse (100 et 200°C/min) . . . . .	105
B.29	Evolution de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température des poudres $\alpha_{19}$ et $\alpha_6$ frittées à 25°C/min avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	106
B.30	Fractographie au cœur de l'échantillon d'alumine $\alpha_6$ fritté à 25°C/min avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	107
B.31	Evolution de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température de la poudre d'alumine $\alpha_{14.3}^{500}$ pour différentes vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	107
B.32	Densité relative finale et taille moyenne des grains des échantillons de la poudre $\alpha_{14.3}^{500}$ frittés aux quatre vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	108
B.33	Microstructure au cœur des échantillons d'alumine $\alpha_{14.3}^{500}$ frittés aux quatre vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	109
B.34	Energie d'activation en fonction de la densité mesurée pour l'alumine $\alpha_{14.3}^{500}$ avec la méthode de Wang et Raj . . . . .	109
B.35	Energie d'activation permettant la superposition des courbes $\rho = f(\ln \Theta)$ pour l'alumine $\alpha_{14.3}^{500}$ avec la méthode de la MSC . . . . .	110
B.36	Evolution de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température des poudres $\alpha_{19}$ et $\alpha_{14.3}^{500}$ frittées à 25°C/min avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	111

B.37	Evolution de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température des poudres $\alpha_{14.3}^{500}$ et $\alpha_6^{500}$ frittées à 25°C/min avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	111
B.38	Micrographie au cœur de l'échantillon d'alumine $\alpha_6^{500}$ fritté à 25°C/min avec un palier de 5 min à 1550°C (la taille des grains correspond à la taille moyenne mesurée sur les différentes zones analysées . . . . .	112
B.39	Mesure du gain de masse volumique à la transformation de phase . . . . .	113
B.40	Evolution de la masse volumique et de la vitesse de densification en fonction de la température des poudres $\gamma_{953.3}$ et $\gamma_{959.4}$ frittées à 25°C/min avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	114
B.41	Micrographies au cœur des échantillons d'alumine $\gamma_{953.3}$ et $\gamma_{959.4}$ frittés à 25°C/min jusqu'à 1550°C pendant 5 min (la taille des grains correspond à la taille moyenne mesurée sur les différentes zones de l'échantillon) . . . . .	115
B.42	Evolution de la masse volumique et de la vitesse de densification en fonction de la température de la poudre $\gamma_{954}^{500}$ frittée à différentes vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	115
B.43	Densité relative et taille moyenne des grains des échantillons de la poudre $\gamma_{954}^{500}$ frittés aux quatre vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à 1550°C	116
B.44	Micrographies au cœur des échantillons d'alumine $\alpha_{954}^{500}$ frittés aux quatre vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	117
B.45	Evolution de la masse volumique et de la vitesse de densification en fonction de la température des poudres $\gamma_{953.3}$ , $\gamma_{959.4}$ et $\gamma_{954}^{500}$ frittée à 25°C/min avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	118
B.46	Energie d'activation apparente en fonction de la densité mesurée pour l'alumine $\gamma_{954}^{500}$ avec la méthode de Wang et Raj . . . . .	119
B.47	Energies d'activation permettant la superposition des courbes $\rho = f(\text{Ln } \Theta)$ pour l'alumine $\gamma_{954}^{500}$ à la transformation de phase et en phase $\alpha$ avec la méthode de la MSC . . . . .	119
C.1	Représentation 3D en coupe de la cavité initiale fournie par l'entreprise SAIREM . . . . .	126
C.2	Position des maxima et minima du champ électrique dans l'applicateur pour les modes $\text{TE}_{104}$ et $\text{TE}_{105}$ (cavité vide) . . . . .	127
C.3	Photographie du dispositif de frittage micro-ondes mis en place par Sylvain Charmond . . . . .	128
C.4	Schéma de la pièce centrale de la cavité utilisée par Sylvain Charmond . . . . .	129
C.5	Photographies de plasmas et d'arcs électriques formés lors du frittage d'alumine dans différentes conditions (hybride, direct, atmosphère réductrice) . . . . .	129
C.6	Photographies d'un suscepteur SiC en poudre (à gauche) et de l'isolant thermique utilisé dans la cavité (à droite) . . . . .	130

C.7	Géométrie 3D de la cavité modélisée sous COMSOL . . . . .	132
C.8	Champ $\vec{E}$ dans la cavité vide : a) position du piston de 216 mm et b) position du piston de 229 mm avec mesure du champ sur une ligne au centre de la cavité . . . . .	134
C.9	Champ $\vec{E}$ dans la cavité avec la cheminée conique et sur une ligne située au centre de la cavité . . . . .	135
C.10	Répartition du champ électrique dans la cavité et dans l'échantillon . . . . .	136
C.11	Distribution du champ dans un échantillon de 8 mm et 4 mm de hauteur et champ électrique moyen calculé dans ces deux échantillons en fonction de la position du piston . . . . .	137
C.12	Influence de la géométrie des suscepteurs sur le champ électrique absorbé dans l'échantillon . . . . .	138
C.13	Champ électrique moyen dans l'échantillon et le suscepteur en fonction de la géométrie du suscepteur (à gauche) et puissance moyenne dissipée dans l'échantillon et le suscepteur en fonction de la géométrie du suscepteur (à droite) . . . . .	139
C.14	Perturbation du champ électrique en présence d'un suscepteur type boîte en SiC pour une position $p = 201$ mm du piston . . . . .	139
C.15	Champ électrique moyen dans l'échantillon à basse et haute température (à gauche) et puissance moyenne dissipée dans l'échantillon à basse et haute température (à droite) . . . . .	140
C.16	Distribution du champ électrique dans l'échantillon à basse et haute température . . . . .	141
C.17	Simulation de l'influence de $\sigma$ sur la distribution du champ électrique dans un échantillon d'alumine entouré d'un suscepteur SiC selon Heuguet <i>et al.</i> . . . . .	142
C.18	Photographies et représentation 3D de la cavité équipée des bouchons en laiton . . . . .	142
C.19	Champ électrique calculé à la sortie de la cheminée en fonction de sa hauteur pour différents diamètres . . . . .	143
C.20	Adaptateur d'impédance consistant en trois stubs ajouté en avant de l'aplicateur sur la cavité micro-ondes monomode . . . . .	144
C.21	Photographie MEB de l'isolant Fiberfrax Duraboard 1600 . . . . .	146
C.22	Photographie au microscope optique de la microstructure du carbure de silicium RSiC . . . . .	146
C.23	Représentation schématique (coupe médiane) et photographie de la cellule de frittage hybride disposée dans la cavité micro-ondes . . . . .	147
C.24	Représentation schématique (coupe médiane) de la cellule de frittage direct disposée dans la cavité micro-ondes . . . . .	148

C.25	Représentation schématique (coupe transverse) et photographies de la cavité et de la disposition de l'échantillon après rotation axiale de 90° . . . . .	149
C.26	Photographie d'un échantillon de 8 mm de hauteur en configuration verticale (à gauche) et d'un échantillon de 4 mm de hauteur en configuration horizontale (à droite) . . . . .	150
C.27	Représentation schématique (coupe médiane) du montage réalisé pour la dilatométrie optique . . . . .	151
C.28	Exemple d'image d'un échantillon à 1500°C acquise par la caméra . . . . .	152
C.29	Images illustrant le fonctionnement du programme de détection de bords appliqué à un échantillon : cercles concentriques (à gauche) et lignes de recherche de la variation de contraste pour la détection du bord en points jaunes (à droite) . . . . .	153
C.30	Luminance spectrale en fonction de la longueur d'onde d'un corps noir pour différentes températures . . . . .	155
C.31	Radiations recues par un pyromètre . . . . .	157
C.32	Courbes typiques d'émissivité en fonction de la longueur d'onde à température ambiante pour différents matériaux . . . . .	158
C.33	Température $T(\varepsilon)$ calculée en faisant varier l'émissivité à partir d'une température de 1230°C obtenue pour $\varepsilon = 1$ (corps noir) . . . . .	158
C.34	Température $T(k)$ calculée en faisant varier le rapport d'émissivité $k$ pour une température de 1550°C d'un corps noir ( $k = 1$ ) . . . . .	159
C.35	Illustration des problèmes rencontrés avec le pyromètre lors d'expériences de frittage direct : a) pertes de signal au cours d'expériences de frittage micro-ondes direct, b) fluctuations temporelles de flux $\delta\varphi$ et écart de flux $\Delta\varphi$ entre les deux longueurs d'onde au cours du frittage . . . . .	160
C.36	a) configuration du procédé de calibration par chauffage induction, b) courbe de calibration de l'émissivité en fonction de la température mesurée	161
C.37	Configuration pour la calibration du pyromètre par fusion du palladium et photographie du métal avant et après fusion . . . . .	163
C.38	Interface de contrôle des divers instruments composant le système de frittage micro-ondes lors d'une expérience de frittage micro-ondes d'alumine .	164
C.39	Post-traitement des données enregistrées pendant une expérience de frittage micro-ondes direct et courbe de retrait obtenue à partir du traitement des images acquises avec le système de dilatométrie . . . . .	165
D.1	a) variation de la position $p$ du piston mobile pendant le frittage direct et hybride de l'alumine $\alpha_{19}$ à 25°C/min et b) variation de la puissance absorbée $P_a$ pendant le frittage direct et hybride de l'alumine $\alpha_{19}$ à 25°C/min	170

D.2	Evolution de la densité relative en fonction de la température pour l'alumine $\alpha_{19}$ en frittage conventionnel, FMH et FMD lors d'un chauffage à 25°C/min avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	172
D.3	Evolution de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température de la poudre $\alpha_{19}$ en frittage conventionnel et FMD lors d'un chauffage à 25°C/min avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	174
D.4	Evolution de la variation de la densité relative en fonction de la température de la poudre $\alpha_{19}$ pour différentes vitesses de chauffe en frittage conventionnel et FMD . . . . .	175
D.5	Ecart de température $\Delta T = T_{(\rho_{cv}=\rho)} - T_{(\rho_{mo}=\rho)}$ en fonction de la densité relative pour les quatre vitesses de chauffe de l'alumine $\alpha_{19}$ avant le palier en température . . . . .	177
D.6	Diagrammes d'Arrhénius à différentes densités pour quatre vitesses de chauffe constantes de la poudre $\alpha_{19}$ en frittage conventionnel et FMD . . . . .	178
D.7	Energie d'activation apparente en fonction de la densité de la poudre $\alpha_{19}$ en frittage conventionnel et FMD . . . . .	178
D.8	Micrographies MEB de différentes zones des échantillons d'alumine $\alpha_{19}$ chauffés à 25°C/min et 158°C/min en FMD après un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	180
D.9	Fractographies MEB au cœur des échantillons d'alumine $\alpha_{19}$ frittés à 25°C/min jusqu'à 70% de densité relative en chauffage conventionnel (1320°C) et FMD (1250°C) . . . . .	181
D.10	Taille des grains en fonction de la densité finale pour les échantillons $\alpha_{19}$ frittés par FMD et par chauffage conventionnel à différentes vitesses de chauffe, températures et temps de palier . . . . .	181
D.11	Evolution de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température des poudres $\alpha_{19}$ et $\alpha_6$ frittées à 25°C/min en frittage conventionnel et FMD avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	182
D.12	Ecart de température $\Delta T = T_{(\rho_{cv}=\rho)} - T_{(\rho_{mo}=\rho)}$ en fonction de la densité relative pour les poudres $\alpha_{19}$ et $\alpha_6$ avant le palier à 1550°C pour une vitesse de chauffe de 25°C/min . . . . .	183
D.13	Fractographie au cœur de l'échantillon de la poudre $\alpha_6$ frittée à 25°C/min en FMD avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	183
D.14	Evolution de la masse volumique et de la vitesse de densification en fonction de la température de l'alumine $\gamma_{959,4}$ et $\gamma_{953,3}$ à une vitesse de chauffe de 25°C/min en frittage conventionnel et FMD avec un palier de 5 min à 1550°C	185
D.15	Ecart de température $\Delta T = T_{(\rho_{cv}=\rho)} - T_{(\rho_{mo}=\rho)}$ en fonction de la masse volumique pour les poudres $\gamma_{959,4}$ et $\gamma_{953,3}$ avant le palier à 1550°C pour une vitesse de chauffe de 25°C/min . . . . .	186

D.16 Comparaison de l'écart $\Delta T$ des poudres $\gamma_{959,4}$ et $\gamma_{953,3}$ avec les poudres $\alpha_{19}$ et $\alpha_6$ , avant le palier à 1550°C pour une vitesse de chauffe de 25°C/min	187
D.17 Micrographie et fractographie respectivement au cœur des échantillons d'alumine $\gamma_{959,4}$ et $\gamma_{953,3}$ frittés à 25°C/min en FMD avec un palier de 5 min à 1550°C (la taille des grains correspond à la taille moyenne mesurée sur les différentes zones analysées)	188
D.18 Effet de la force pondéromotrice, créée par le champ micro-ondes, sur la diffusion aux joints de grain et la diffusion de surface	191
D.19 Concentration du champ électrique à la jonction de deux particules de céramique	192
D.20 Evolution de la densité relative en fonction de la température de la poudre $\alpha_{14.3}^{500}$ dopée à 500 ppm de MgO, chauffée à 25°C/min en frittage conventionnel et FMD avec un palier de 5 min à 1550°C; comparaison avec la poudre non dopée $\alpha_{19}$	197
D.21 Ecart de température $\Delta T = T_{(\rho_{cv}=\rho)} - T_{(\rho_{mo}=\rho)}$ en fonction de la densité relative pour les poudres $\alpha_{19}$ et $\alpha_{14.3}^{500}$ et les poudres $\alpha_6$ et $\alpha_6^{500}$ , frittées à 25°C/min en frittage conventionnel et FMD jusqu'au palier en FMD	198
D.22 Evolution de la densité relative en fonction de la température des poudres $\alpha_6$ et $\alpha_6^{500}$ frittées à 25°C/min en frittage conventionnel et FMD avec un palier de 5 min à 1550°C	199
D.23 Evolution de la densité relative en fonction de la température des poudres $\alpha_{14.3}^{500}$ et $\alpha_{14.3}^{500}$ frittées à 25°C/min en frittage conventionnel et FMD avec un palier de 5 min à 1550°C	200
D.24 Fractographie au cœur de l'échantillon d'alumine $\alpha_6^{500}$ fritté par FMD à 25°C/min avec un palier de 5 min à 1550°C, de densité relative 0,8 (la taille des grains correspond à la taille moyenne mesurée sur les différentes zones analysées)	201
D.25 Fractographies au cœur des échantillons de la poudre $\alpha_{14.3}^{500}$ frittés à 25°C/min jusqu'à 70% de densité en chauffage conventionnel et FMD	201
D.26 Evolution de la densité relative en fonction de la température des poudres $\gamma_{953,3}$ et $\gamma_{954}^{500}$ frittées à 25°C/min en frittage conventionnel et FMD avec un palier de 5 min à 1550°C	202
D.27 Fractographie au cœur de l'échantillon d'alumine $\gamma_{954}^{500}$ fritté à 25°C/min en FMD avec un palier de 5 min à 1550°C de densité relative 0,67 (la taille des grains correspond à la taille moyenne mesurée sur les différentes zones analysées)	203

D.28 Evolution de la densité relative en fonction de la température de la poudre $\alpha_{14.3}^{500}$ frittée à 25°C/min en FMD après un pré-frittage à 1200°C en chauffage conventionnel à 25°C/min (sans palier) ; comparaison avec un échantillon d'alumine $\alpha_{14.3}^{500}$ fritté à 25°C/min en FMD sans pré-frittage. . . .	205
D.29 Schéma de la cavité et de la cellule de frittage utilisée en FMMH multimodes à l'ENSMSE . . . . .	207
D.30 Evolution de la densité relative en fonction de la température à 25°C/min en frittage conventionnel et FMMH avec un palier de 5 min à 1550°C pour : a) la poudre $\alpha_{19}$ ; b) la poudre $\alpha_6$ . . . . .	207
D.31 Trajectoires de frittage en chauffage conventionnel et FMMH obtenues par Zuo : a) de l'alumine $\alpha_{19}$ et b) de l'alumine $\alpha_6$ . . . . .	208
D.32 Evolution de la densité relative en fonction de la température à 25°C/min en frittage conventionnel et FMMH avec un palier de 5 min à 1550°C pour : a) la poudre $\alpha_{14.3}^{500}$ , b) la poudre $\alpha_6^{500}$ . . . . .	212
D.33 Variation de la masse volumique et de la vitesse de densification en fonction de la température de l'alumine $\gamma_{95_4}^{500}$ à une vitesse de chauffe de 25°C/min en frittage conventionnel FMD et FMMH . . . . .	213
D.34 Variation de la masse volumique à la transformation de phase en fonction de la température de l'alumine $\gamma_{95_4}^{500}$ à 10, 25, 50 et 100°C/min en FMMH	214
D.35 Variation de la masse volumique en fonction de la température de l'alumine $\gamma_{95_4}^{500}$ à 10, 25, 50 et 100°C/min en frittage conventionnel et FMMH . . .	215
D.36 Comparaison de la température et du gain de densité $\delta$ de la transformation de phase de la poudre $\gamma_{95_4}^{500}$ aux vitesses de chauffe de 10, 25, 50 et 100°C/min en frittage conventionnel et FMMH . . . . .	216
D.37 Variation de la densité relative finale et de la taille des grains en fonction de la vitesse de chauffe des échantillons de $\gamma_{95_4}^{500}$ frittés en conventionnel et FMMH avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	216





# Liste des tableaux

B.1	Code et caractéristiques des poudres d'alumines étudiées (données fournisseur) . . . . .	75
B.2	Conditions de compaction et caractéristiques des échantillons avant frittage	87
B.3	Cycle de polissage des échantillons d'alumine . . . . .	90
B.4	Gain à la transformation de phase ( $\delta$ ), masse volumique et densités relatives finales correspondantes des échantillons de $\gamma_{959.4}$ et $\gamma_{953.3}$ frittés à 25°C/min jusqu'à 1550°C pendant 5 min . . . . .	114
B.5	Gain à la transformation de phase ( $\delta$ ), masse volumique et densité relative correspondante des échantillons de $\gamma_{954}^{500}$ frittés aux quatre vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	116
C.1	Longueur L (mm) de l'applicateur pour différentes valeurs de l'indice $p$ pour les modes $TE_{10p}$ . . . . .	126
C.2	Caractéristiques techniques du pyromètre . . . . .	157
D.1	Densité des échantillons de la poudre $\alpha_{19}$ après un frittage conventionnel (expérimental et MSC*) et micro-ondes direct à différentes vitesses de chauffe, avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	176
D.2	Valeurs de l'énergie d'activation apparente pour des alumines $\alpha$ , mesurées par différents auteurs en frittage micro-ondes direct et hybride . . . . .	179
D.3	Gain de densité à la transformation de phase ( $\delta$ ), écart de température avec le frittage conventionnel de la transformation de phase ( $\Delta T_t$ ), masse volumique et densités relatives finales des échantillons de $\gamma_{959.4}$ , $\gamma_{953.3}$ frittés à 25°C/min en FMD avec un palier de 5 min à 1550°C . . . . .	185
D.4	Gain de densité à la transformation de phase ( $\delta$ ), écart de température avec le frittage conventionnel de la transformation de phase ( $\Delta T_t$ ), masse volumique $m_v$ et densité relative $\rho$ finale correspondante des échantillons de $\gamma_{953.3}$ et $\gamma_{954}^{500}$ frittés à 25°C/min avec un palier de 5 min à 1550°C . .	203



# Glossaire et notations

$E_a$  = Energie d'activation apparente

CV = Frittage Conventionnel

FMD = Frittage Micro-ondes Direct en cavité monomode

FMH = Frittage Micro-ondes Hybride en cavité monomode

FMMH = Frittage Micro-ondes Multimodes Hybride

MSC = Master Sintering Curve

RI = Réaction d'Interface

Notation des poudres :  $\alpha S^{x_{MgO}}$  et  $\gamma S_{x_\alpha}^{x_{MgO}}$

avec :

$\alpha$  et  $\gamma$  = le type de poudre

S = la surface spécifique ( $S_{BET}$  en  $m^2/g$ )

$x_{MgO}$  = le taux de MgO (ppm) (n'apparaît pas si la poudre n'est pas dopée)

$x_\alpha$  = le taux d'ensemencement en grains  $\alpha$  (wt%)



# Introduction

Les pièces en céramiques sont généralement fabriquées par des procédés utilisant des poudres comme matériau de départ. Ces procédés conduisent à des pièces massives souvent près des cotes finales et avec des surfaces fonctionnelles, ce qui limite les opérations d'usinage ultérieur et permet d'économiser la matière et le temps de préparation. Cette technique est donc en parfait accord avec les nouvelles contraintes économiques et environnementales auxquelles nous devons faire face aujourd'hui. Cependant, les traitements de frittage à la base de ce procédé sont généralement réalisés dans des fours conventionnels, énergivores et chronophages. Le chauffage en four conventionnel est mal adapté à l'obtention de propriétés spécifiques des matériaux et de céramiques nano-structurées à cause d'une croissance granulaire excessive et des phénomènes de réactivité.

Dans ce contexte, de nouvelles méthodes de frittage rapide assistées par champ ont été développées au cours des dernières décennies. La technique SPS (Spark Plasma Sintering) qui consiste à appliquer une charge sur l'échantillon en faisant passer un courant électrique dans la matrice et dans l'échantillon est la plus populaire. Elle est cependant complexe et coûteuse [1]. Une variante sans charge, le Flash-Sintering, fait notamment l'objet de nombreux travaux de recherche sur les céramiques conductrices depuis les récents travaux de Raj *et al* [2].

Parmi ces nouvelles méthodes de frittage rapide une technique prometteuse est le frittage par micro-ondes, qui permet de chauffer la plupart des poudres céramiques (voire des poudres métalliques). Cette technique a fait l'objet de nombreuses recherches pour différentes raisons :

- L'utilisation des micro-ondes permet de chauffer uniquement les matériaux à fritter et de diminuer la consommation d'énergie tout en augmentant les vitesses de chauffe par rapport au chauffage conventionnel [3].
- Des études ont montré que la présence d'un champ électromagnétique influençait les cinétiques de densification, entraînant une réduction des températures et des temps de cycle du frittage [4].

- Cette technique permettrait de ralentir les cinétiques de croissance granulaire et d’obtenir des microstructures originales à partir de poudres nanométriques [3][5].

Bien que la technologie micro-ondes ne soit pas récente (plus de 30 ans), les fours micro-ondes dédiés aux applications de frittage sont la plupart du temps développés et construits dans des laboratoires de recherche et peu d’applications industrielles sont connues. En conséquence, les configurations de chauffage varient entre les différentes études. Chacun des résultats obtenus sur le frittage des matériaux est donc spécifique au dispositif et à la procédure expérimentale utilisés, et doit être traité comme un nouveau cas, ce qui rend difficile la comparaison et la discussion.

Dans ce contexte, le projet ANR  $F\mu$ nace regroupe des scientifiques spécialisés dans des domaines complémentaires (chimie du solide, frittage, simulation, techniques de caractérisation) pour réaliser une étude commune sur le frittage par micro-ondes. Le but du projet est d’améliorer la compréhension des caractéristiques propres à ce procédé à différentes échelles (du  $\mu\text{m}$  au  $\text{nm}$ ), d’améliorer son contrôle et d’identifier comment l’utiliser pour obtenir des matériaux aux propriétés originales. Le projet  $F\mu$ nace regroupe trois laboratoires de recherche français, le CRISMAT de l’Ecole Nationale Supérieure d’Ingénieurs de Caen, le LCG de l’Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, et le laboratoire SIMaP de l’Université Grenoble-Alpes au sein duquel a été réalisée cette thèse.

Afin de réaliser une étude comparative significative, deux matériaux de référence, l’oxyde de zinc et l’alumine (respectivement un semi-conducteur et un isolant), avec différentes tailles de particules ( $\mu\text{m}$  au  $\text{nm}$ ) ont été choisis pour être frittés sous micro-ondes dans plusieurs configurations (cavité monomode ou multimodes, chauffage direct ou hybride). Différentes alumines stables  $\alpha$  et de transition  $\gamma$  ont été frittées pour étudier l’influence de certaines caractéristiques des poudres (surface spécifique, présence de dopants, transformation de phase...) sur les cinétiques de densification et d’évolution microstructurale, mais également dans le but d’améliorer la compréhension des phénomènes liés au chauffage micro-ondes. Dans ce projet, des efforts importants ont été consacrés au développement et à la mise en place d’une instrumentation de contrôle spécifique (mesure de température et du retrait des échantillons) et commune entre les laboratoires, permettant d’assurer une comparaison directe avec le chauffage conventionnel. Des simulations numériques ont été réalisées pour améliorer la compréhension de la propagation du champ électromagnétique et de son interaction avec les éléments introduits au sein de la cavité micro-ondes.

Dans le projet  $F\mu$ nace, le CRISMAT était chargé de réaliser l’étude de l’oxyde de zinc en cavité monomode et multimodes et le LCG d’étudier le frittage de l’alumine  $\alpha$  en cavité multimodes. Dans cette thèse nous présenterons la partie du projet réalisée au laboratoire SIMaP qui a consisté à étudier le frittage de l’alumine  $\alpha$  et  $\gamma$  en cavité micro-ondes mo-

nomode et à réaliser les simulations numériques. Nous présenterons des résultats de simulations obtenus et les développements technologiques effectués sur la cavité micro-ondes. Nous verrons ensuite les résultats de frittage obtenus pour l'alumine et les caractéristiques propres au frittage micro-ondes qui ont été observées. Certains des résultats obtenus pour l'alumine  $\gamma$  seront comparés à ceux qui ont pu être obtenus lors de campagnes d'essais sur la cavité multimodes du LCG et ceux sur l'alumine  $\alpha$  seront confrontés à ceux obtenus par nos partenaires du LCG également. Tous ces résultats nous permettront de discuter les effets spécifiques des micro-ondes sur la densification et les transformations microstructurales des poudres céramiques.





**Chapitre A**  
**Etude bibliographique : frittage  
conventionnel et micro-ondes  
d'alumines**

## Sommaire

---

<b>I.</b>	<b>Le frittage en phase solide . . . . .</b>	<b>8</b>
1.	Définition . . . . .	8
2.	Origine . . . . .	8
a.	Thermodynamique : diminution de l'énergie superficielle	8
b.	Cinétique : transport de matière et mécanismes de dif- fusion . . . . .	9
3.	Les étapes du frittage . . . . .	11
a.	Stade initial : construction et croissance des ponts . . .	11
b.	Stade intermédiaire : élimination de la porosité ouverte	11
c.	Stade final : élimination de la porosité fermée . . . . .	12
4.	Le grossissement granulaire . . . . .	13
5.	Influence des propriétés des poudres sur le frittage . . . . .	15
a.	Influence de la répartition granulométrique . . . . .	15
b.	Influence de la taille des grains . . . . .	15
c.	Influence de l'agglomération . . . . .	18
d.	Influence des ajouts . . . . .	19
<b>II.</b>	<b>Chauffage par micro-ondes . . . . .</b>	<b>20</b>
1.	Techniques de chauffage rapide . . . . .	20
2.	Spécificités du chauffage micro-ondes . . . . .	21
3.	Principe du chauffage micro-ondes : interaction micro-ondes / matière . . . . .	21
a.	Les micro-ondes dans le spectre électromagnétique . . .	21
b.	Interactions à l'échelle macroscopique . . . . .	22
c.	Echauffement par les micro-ondes (champ électrique) .	24
d.	Interactions champ électrique/matière . . . . .	26
e.	Propagation des micro-ondes . . . . .	27
i.	La propagation en espace libre . . . . .	28
ii.	La propagation guidée . . . . .	28
4.	Générateurs et cavités micro-ondes . . . . .	32
a.	Les générateurs d'hyperfréquences . . . . .	32
b.	Les cavités micro-ondes . . . . .	33
i.	Les cavités monomodes . . . . .	34
ii.	Les cavités multimodes . . . . .	37
<b>III.</b>	<b>L'alumine . . . . .</b>	<b>38</b>
1.	Elaboration de l'alumine $\alpha$ et $\gamma$ . . . . .	38

---

2.	Structures cristallographiques des phases $\gamma$ et $\alpha$ . . . . .	39
a.	Structure de l'alumine $\gamma$ . . . . .	39
b.	Structure de l'alumine $\alpha$ . . . . .	39
c.	Transformation de la phase $\gamma$ à $\alpha$ . . . . .	40
d.	Propriétés diélectriques de l'alumine . . . . .	41
<b>IV.</b>	<b>Frittage de l'alumine . . . . .</b>	<b>43</b>
1.	Frittage conventionnel de l'alumine alpha . . . . .	44
a.	Frittage de l'alumine alpha pure . . . . .	44
b.	Frittage de l'alumine alpha dopée MgO . . . . .	47
2.	Frittage micro-ondes de l'alumine alpha . . . . .	50
a.	Frittage de l'alumine alpha pure et dopée . . . . .	51
i.	Frittage micro-ondes à 2,45 GHz . . . . .	51
ii.	Frittage micro-ondes aux fréquences supérieures à 2,45 GHz . . . . .	57
iii.	Discussion . . . . .	61
3.	Frittage conventionnel de l'alumine gamma . . . . .	63
a.	Frittage de l'alumine gamma pure etensemencée . . . . .	63
b.	Frittage de l'alumine gamma dopée et/ouensemencée . . . . .	65
4.	Frittage micro-ondes de l'alumine gamma . . . . .	66

---

# I. Le frittage en phase solide

## 1. Définition

Le frittage en phase solide est un procédé utilisé pour l'élaboration de pièces céramiques. Egalement employé en métallurgie des poudres, il permet la réalisation de pièces avec des microstructures (densité, taille de grains...) contrôlées et intervient suite à la synthèse et à la mise en forme des poudres. Le processus de frittage (en phase solide) permet la transformation d'un compact pulvérulent en un solide de plus ou moins grande compacité. Les constituants restent solides par chauffage en dessous de la température de fusion ou de décomposition et l'énergie thermique apportée induit la création et la croissance de liaisons entre les grains du matériau poreux par diffusion atomique (ou moléculaire). Le frittage, ainsi activé, conduit à une consolidation du milieu, qui peut être accompagnée d'une densification selon les mécanismes de diffusion mis en jeu.

## 2. Origine

### a. Thermodynamique : diminution de l'énergie superficielle

Le frittage, comme toute transformation spontanée, est un procédé permettant la réduction de l'énergie libre du système et en l'occurrence principalement de l'énergie interfaciale. Cette diminution de l'énergie interfaciale est la force motrice du frittage. Dans le cas d'un compact pulvérulent sans phase liquide, la variation d'enthalpie libre du système est donnée par la relation :

$$\Delta G = \gamma_{SG}\Delta A_{SG} + \gamma_{SS}\Delta A_{SS} + p\Delta V \quad (\text{A.1})$$

où  $\gamma_{SG}$  et  $\gamma_{SS}$  représentent respectivement les énergies superficielles des interfaces solide-gaz (pores) et solide-solide (joints de grains),  $\Delta A_{SG}$  et  $\Delta A_{SS}$  les variations des aires des interfaces solide-gaz et solide-solide pendant le frittage,  $p$  la pression appliquée et  $V$  le volume du compact pulvérulent.

Les énergies superficielles varient suivant la nature des phases en contact. Dans le cas du frittage en phase solide, l'énergie superficielle des interfaces solide-solide est inférieure aux interfaces solide-gaz. Pour abaisser son énergie superficielle, un compact pulvérulent peut donc :

- Diminuer l'aire globale des interfaces solide-gaz  $A_{SG}$  par coalescence des particules.
- Diminuer l'aire des interfaces solide-gaz en formant des interfaces moins énergétiques solide-solide. Ceci conduit à une augmentation de la cohésion du matériau (frittage) pouvant être accompagnée de densification.

La seconde voie est celle qui est utilisée lors du frittage de matériaux céramiques. La réduction de l'énergie superficielle correspond à l'aspect thermodynamique du frittage et il existe un aspect cinétique.

### b. Cinétique : transport de matière et mécanismes de diffusion

La cinétique du frittage est gouvernée par les contraintes exercées aux interfaces solide-gaz et solide-solide. Pour une interface solide/gaz, l'équation de Laplace montre que :

$$\Delta P_{SG} = P_S - P_G = 2\gamma/r \quad (\text{A.2})$$

avec  $P_S$  et  $P_G$  la pression respectivement dans le solide et dans la phase gazeuse,  $\gamma$  l'énergie interfaciale et  $r$  le rayon de courbure local de la surface solide-gaz.

alors :

- Pour une surface de solide convexe de rayon de courbure  $r$  positif,  $\Delta P_{SG} > 0$  donc  $P_S > P_G$ . La matière dans le solide est en compression. L'évaporation de matière est favorisée au dessus de cette surface, la pression de vapeur saturante est localement plus élevée et la concentration en lacunes sous la surface est inférieure à la concentration d'équilibre.
- Pour une surface de solide concave de rayon de courbure  $r$  négatif,  $\Delta P_{SG} < 0$  donc  $P_S < P_G$ . La matière dans le solide est en tension. L'évaporation de matière est défavorisée au dessus de cette surface, la pression de vapeur saturante est localement plus faible et la concentration en lacunes sous la surface est supérieure à la concentration d'équilibre.

L'effet des contraintes peut être expliqué par le modèle géométrique de deux particules sphériques de rayon  $r$  et connectées par un cou de rayon  $x$  (figure A.1) développé par Kuczynski [6]. Ces deux sphères représentent deux grains de surface convexe, reliés par un pont de surface concave, dans un gaz. Dans ce modèle (figure A.1), il y a une région convexe et une région concave. Les différences observées au dessus et en dessous des interfaces solide-gaz dans ces régions (concentrations en lacunes et pression de vapeur saturante) entraînent un flux de matière de la région convexe vers la région concave.

Ce transport peut se faire selon deux types de mécanismes :

- les mécanismes non-densifiants qui sont la diffusion en phase vapeur  $D_G$ , en surface  $D_S$  et dans le solide depuis la surface  $D_{VS}$  (figure A.1).
- les mécanismes densifiants qui sont la diffusion au joint de grains  $D_{JG}$  et la diffusion en volume depuis le joint  $D_{VJ}$  (figure A.1).

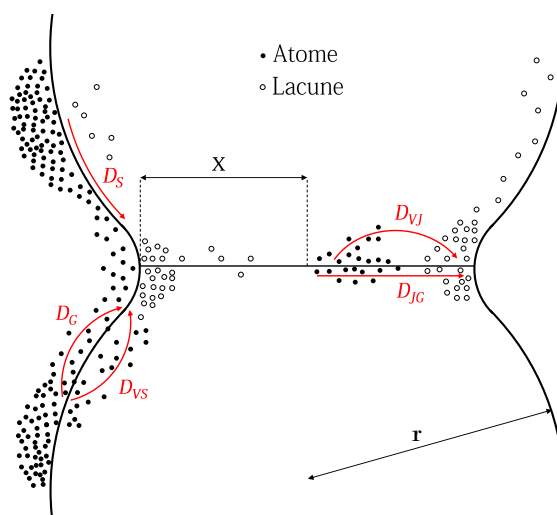


Figure A.1 – Mécanismes de diffusion au cours du frittage de deux grains

Les mécanismes de diffusion sont thermiquement activés et caractérisés par un coefficient de diffusion qui s'écrit, quel que soit le mécanisme  $i$  envisagé, sous la forme :

$$D_i = D_{0i} e^{-E_i/RT} \quad (\text{A.3})$$

Avec  $D_{0i}$  le facteur pré-exponentiel et  $E_i$  l'énergie d'activation du mécanisme.

Les énergies d'activation varient en fonction des mécanismes. L'énergie nécessaire à la diffusion aux joints de grains ( $E_{JG}$ ) est en général inférieure à celle de la diffusion en volume ( $E_V$ ). Les vitesses de croissance des ponts et de densification dépendent donc de la température par l'intermédiaire des énergies d'activation.

Si l'on trace les vitesses  $v$  de frittage par diffusion aux joints de grains et par diffusion volumique en fonction de la température, dans un diagramme d'Arrhénius ( $\ln v = f(1/T)$ ), les droites obtenues de pente  $-\frac{E}{R}$ , montrent qu'aux basses températures la diffusion aux joints est favorisée (figure A.2). Il existe donc en fonction de la température un mécanisme de diffusion prédominant dans le processus de frittage. Ces mécanismes thermiquement activés, dépendent également des caractéristiques des poudres (taille, forme...) à fritter. L'influence de ces caractéristiques sera décrite ultérieurement.

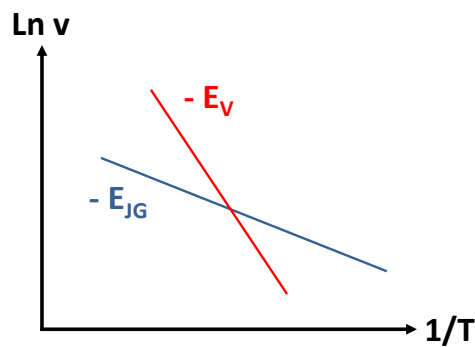


Figure A.2 – Influence de la température sur les vitesses de frittage par diffusion aux joints de grains et en volume

### 3. Les étapes du frittage

Le frittage est généralement décrit en trois étapes : stade initial, stade intermédiaire et stade final. Chaque stade est décrit par un modèle géométrique schématique qui permet de représenter l'état de la microstructure.

#### a. Stade initial : construction et croissance des ponts

La description du processus de frittage présentée précédemment met en évidence une réduction de l'énergie superficielle du système dont la première étape est constituée de la formation et de la croissance de ponts entre les particules. L'apparition des contacts entre les grains est initiée par une étape préliminaire de mise en forme des poudres, le plus souvent par compaction. Leur croissance est ensuite amorcée par les gradients (de pression et concentration) formés qui vont permettre l'activation des mécanismes de diffusion afin de faire converger la matière vers la surface des ponts. Cette étape se poursuit jusqu'à une densité relative de l'ordre de 65% à laquelle le compact forme un squelette solide traversé de pores ouverts lui conférant une certaine tenue mécanique.

#### b. Stade intermédiaire : élimination de la porosité ouverte

Après l'édification des ponts, l'ensemble du compact est formé d'un squelette solide traversé par un réseau de pores représentant un taux de porosité d'environ 35%. L'empilement des grains ne peut plus être modélisé par le modèle à deux sphères (*Cf.* figure A.1) mais par le modèle de Coble [7] formé de l'empilement de cuboactèdres tronqués (figure A.3).



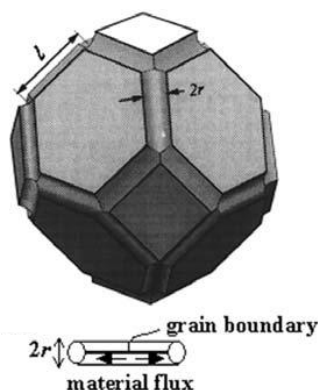


Figure A.3 – Cuboactèdre tronqué composant la structure du matériau lors de l'élimination de la porosité [8]

Dans ce modèle, les faces des cuboactèdres représentent les joints de grains et la porosité ouverte est représentée par des cylindres centrés sur les arêtes (figure A.3). Pendant le stade intermédiaire du frittage, les porosités ouvertes sont progressivement éliminées grâce à la matière provenant du centre des faces par diffusion aux joints de grains et par diffusion en volume. Le joint de grain a donc un rôle prépondérant car il sert de "chemin" pour éliminer les lacunes grâce à un gradient de concentration en lacunes entre son centre et la surface externe. Les pores diminuent ainsi de volume et se ferment à certains endroits pour former des pores isolés, centrés sur les arêtes et les sommets des cuboactèdres. L'élimination de la porosité ouverte, constituant le stade intermédiaire du frittage, se poursuit jusqu'à une densité relative d'environ 92%.

### c. Stade final : élimination de la porosité fermée

Une fois les pores isolés (figure A.4), le stade final du frittage consiste à éliminer la porosité fermée. Bien que les mécanismes de diffusion restent généralement inchangés, certaines difficultés apparaissent à ce stade et peuvent les affecter. En effet, le grossissement granulaire qui intervient à ce stade du frittage concurrence la densification par déplacement des joints de grains. Cependant, la vitesse de densification décroît avec la taille des grains et une séparation des pores et des joints de grains peut intervenir lors d'une croissance rapide. Les pores se retrouvent alors piégés à l'intérieur des grains et deviennent plus difficilement éliminables. Le stade final du frittage représente donc une étape limitante pour l'obtention de matériaux denses si la croissance des grains n'est pas maîtrisée. Une autre difficulté majeure peut venir de la présence du gaz dans les porosités qui doit être éliminé par diffusion à travers le solide. Si la diffusion est impossible (gaz insoluble dans la phase solide), la pression exercée par le gaz crée une force opposée au frittage qui peut conduire à son arrêt en bloquant l'élimination de la porosité fermée.

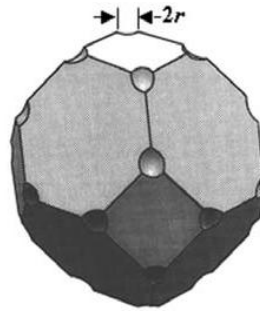


Figure A.4 – Cuboactèdre tronqué composant la structure du matériau lors du stade final du frittage [8]

#### 4. Le grossissement granulaire

Le stade initial du frittage peut se traduire par un phénomène de coalescence des grains où l'on observe la formation de ponts entre eux pour réduire l'énergie libre du système. Lors du stade intermédiaire, on observe le début d'une croissance granulaire correspondant à une évolution moyenne de la taille des grains. Cette croissance granulaire est liée à la distribution des tailles de grains de la poudre initiale. L'existence de grains de tailles différentes conduit à l'apparition de joints courbes. A partir de l'équilibre des tensions superficielles aux points triples, on montre que le centre de courbure du joint de grains est situé dans le plus petit grain. La présence de cette courbure induit une mise en compression de la matière du côté du centre de courbure (dans le petit grain) et en tension de l'autre (dans le gros grain). Comme dans le cas du frittage, un gradient de lacunes se forme et induit un flux de matière depuis le petit grain vers le gros grain principalement par diffusion à travers le joint. Le joint se déplace donc vers son centre de courbure dans le petit grain qui disparaît progressivement au profit du gros grain comme indiqué sur la figure A.5.

Dans le cas d'un réseau de grains, l'élimination des petits grains par mouvement des joints de grains peut entraîner la formation de microstructures composées d'un réseau en chaîne poreux (microstructure de type vermiculaire) (figure A.5). Ce type de microstructure est fonction de la répartition granulométrique et influence la densification. Il faut donc prendre en compte ce phénomène dans le choix des poudres lors d'une étude. De plus, le grossissement des grains dans les céramiques poreuses est influencé par la présence des porosités. En effet, les pores exercent une force de "freinage" sur les joints de grains. Cette force tend à déformer et donc à déplacer les pores dont la mobilité est inversement proportionnelle à leur taille. Pendant le stade intermédiaire du frittage la présence de pores de grandes dimensions, peu mobiles, ralentit voir bloque la croissance granulaire. Cependant la densification conduit à la diminution de la dimension des pores, surtout dans

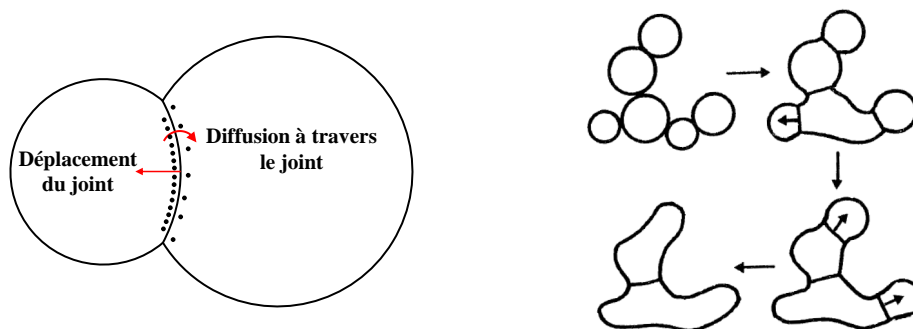


Figure A.5 – Déplacement du joint de grain vers son centre de courbure (petit grain) par diffusion à travers le joint dans le cas de deux particules isolées (à gauche). Coalescence des grains et formation de structure vermiculaire dans le cas de réseaux de grains (à droite) [9]

le stade final du frittage, ce qui augmente leur mobilité et diminue la force de freinage exercée sur les joints. On observe alors un développement rapide de la croissance granulaire due à l'augmentation de la mobilité des joints de grains.

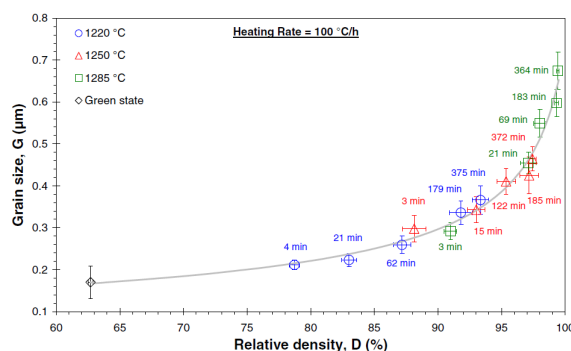


Figure A.6 – Trajectoire de frittage d'une alumine  $\alpha$  submicronique mise en forme par coulage [10]

La croissance granulaire est un phénomène qui est donc contrôlé par les joints de grains. Cependant, Bernard-Granger *et al.* [10] ont récemment montré qu'indépendamment des conditions de frittage (température, palier...), on obtient le plus souvent une microstructure identique pour une densité donnée en frittage conventionnel. La taille des grains serait donc seulement fonction de la densité et il existerait une trajectoire de frittage (taille des grains en fonction de la densité), indépendante du cycle thermique. La figure A.6 montre, pour une alumine  $\alpha$  submicronique, que pour différentes températures de frittage et temps de palier les tailles de grains sont situées sur une même courbe en fonction de la densité. Il existerait donc pour chaque poudre une trajectoire de frittage indépendante des conditions de frittage, ce qui exclurait la possibilité d'obtenir des matériaux denses à grains fins en jouant sur les cycles thermiques appliqués.

## 5. Influence des propriétés des poudres sur le frittage

Le phénomène de croissance granulaire est lié à l'état initial de la poudre et notamment à sa répartition granulométrique comme montré précédemment. D'autres caractéristiques peuvent également influencer la croissance pendant le frittage. Il convient donc de maîtriser et de comprendre leurs influences pour l'analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux.

### a. Influence de la répartition granulométrique

Selon les procédés de fabrication des poudres céramiques utilisés, la taille des grains de poudres (pouvant être constitués de plusieurs cristallites) présente une répartition granulométrique plus ou moins large. Cette caractéristique des poudres joue un rôle important sur la densité obtenue après frittage. Le fait d'avoir une répartition granulométrique large de la poudre permet d'augmenter la compacité des échantillons [11], donc la densité à vert et facilite l'obtention d'une densité finale élevée [12]. Cependant, ces variations de tailles ont également des conséquences négatives. Un grossissement granulaire défavorable pour l'obtention d'une microstructure dense et homogène peut apparaître en cours de frittage (élimination des petits grains au profit des gros). Etant donné que la vitesse de densification est reliée à la taille des grains (*Cf.* équations A.4 et A.5), une diminution de la densification voire une hétérogénéité du frittage (cas de distributions très larges) peut alors être observée.

### b. Influence de la taille des grains

La taille des grains ainsi que leur forme est un paramètre essentiel influençant la cinétique de densification lors du frittage. En effet, la vitesse de densification peut s'écrire [8] en fonction du mécanisme considéré par :

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \propto \frac{D_l \gamma_s V_m}{RTG^3} \quad (\text{densification par diffusion volumique}) \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \propto \frac{D_b \delta_b \gamma_s V_m}{RTG^4} \quad (\text{densification par diffusion aux joints de grains}) \quad (\text{A.5})$$

avec  $D_l$  le coefficient de diffusion volumique,  $\gamma_s$  l'énergie de surface spécifique du solide,  $V_m$  le volume molaire du solide,  $D_b$  le coefficient de diffusion aux joints de grains,  $\delta_b$  l'épaisseur du joint de grains pour la diffusion aux joints,  $G$  la taille de grains,  $R$  la constante du gaz parfait et  $T$  la température.

D'après ces équations la vitesse de densification est directement liée à la taille des grains dont l'exposant dépend du mécanisme considéré ( $n = 3$  pour la diffusion volumique et  $n = 4$  pour la diffusion aux joints).

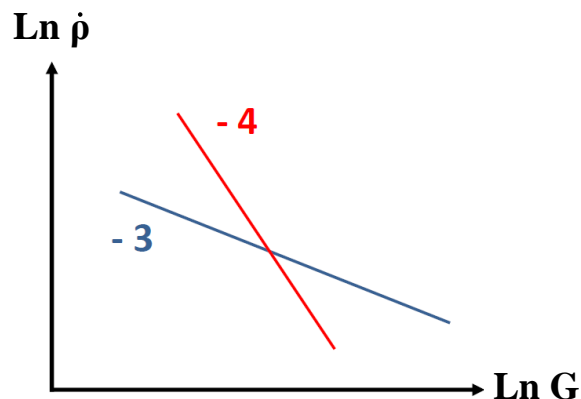


Figure A.7 – Influence de la taille des grains sur les vitesses de densification par diffusion aux joints de grains et en volume

Ainsi, les vitesses de diffusion dépendent de la température par l'intermédiaire des énergies d'activation, mais également de la dimension des grains. Sur la figure A.7, l'évolution de la vitesse de densification en fonction de la taille des grains est représentée ( $\text{Ln } \dot{\rho} = f(\text{Ln } G)$ ). La diffusion aux joints de grains correspond à une pente -4 et la diffusion en volume à une pente -3. On constate que la diffusion aux joints de grains est prédominante aux faibles tailles de grains. La diminution de la taille des cristallites permet donc de favoriser les mécanismes de diffusion aux joints de grains. Le contrôle et la diminution de la taille des grains sont donc des paramètres clés pour la modification des cinétiques de densification. L'influence de la température et de la taille des grains a été mis en évidence dans le cas de l'alumine par Harmer [13] qui a montré que le frittage peut être soit limité par la diffusion aux joints de grains soit par la diffusion en volume en fonction des valeurs de température et de taille de grains (figure A.8).

L'utilisation de poudres nanométriques pourrait donc permettre d'augmenter les vitesses de densification et de diminuer les températures de frittage. Cependant, l'utilisation de telles poudres et donc la réduction de la taille des grains ne permet pas d'augmenter fortement la cinétique de diffusion aux joints de grains. En effet, pour qu'il y ait diffusion dans le joint, il faut que celui-ci soit alimenté en espèces diffusantes apportées depuis le volume des grains. La création locale de défauts ponctuels entre alors en jeu pour permettre la diffusion des atomes. Ce mécanisme, appelé réaction d'interface (RI), a été introduit en 1969 par Ashby [14] pour expliquer le comportement en fluage de matériaux à grains ultrafins. La vitesse de fluage varie comme l'inverse de la taille de cristallites lorsque le phénomène de réaction d'interface intervient.

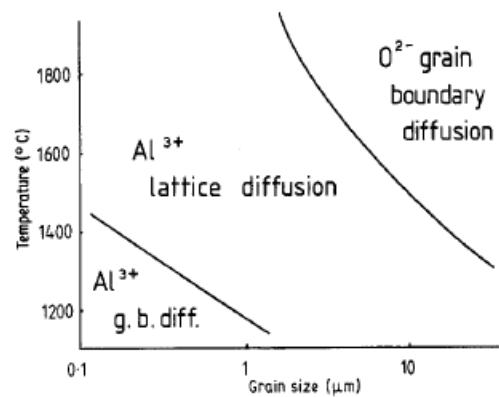


Figure A.8 – Influence de la température et de la taille des grains sur les mécanismes de diffusion des espèces diffusantes dans le cas de l'alumine [13]

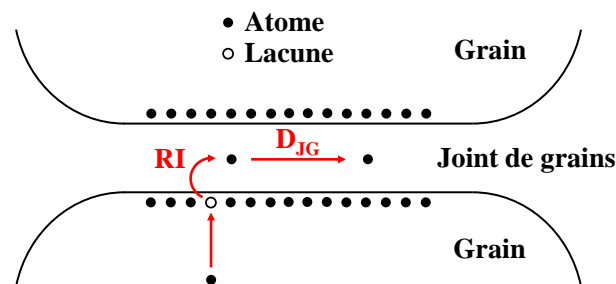


Figure A.9 – Représentation du mécanisme de réaction d'interface (RI) en série avec la diffusion aux joints de grains ( $D_{JG}$ ) au niveau d'un pont entre deux grains

Ce mécanisme de réaction d'interface a été appliqué par analogie au frittage de poudres de tailles nanométriques. Lorsque la taille des cristallites devient très petite ( $< 200$  nm), les chemins de diffusion aux joints de grains ( $D_{JG}$ ) deviennent alors très courts et la cinétique apparente de densification serait donc une combinaison de la  $D_{JG}$  et de la RI, qui agiraient en série (figure A.9). L'inverse de la vitesse de densification apparente serait dans ce cas égale à la somme des inverses des vitesses de densification liées à la RI et à la diffusion aux joints :

$$\frac{1}{\dot{\rho}} = \frac{1}{\dot{\rho}_{RI}} + \frac{1}{\dot{\rho}_{D_{JG}}} \quad (\text{A.6})$$

La RI devient alors limitante par rapport au temps mis par les espèces pour diffuser lorsque la taille des grains diminue. Bernard-Granger *et al.* ont mis en évidence cet effet en étudiant le frittage conventionnel d'une poudre de zircon submicronique (taille des cristallites de 100 nm) [15]. Les résultats obtenus montrent une énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) de densification de l'ordre de 1000 kJ/mol au début du frittage, qui diminue avec la densité jusqu'à atteindre une valeur de 310 kJ/mol vers 90% de densité (figure A.10). Cette valeur

de 310 kJ/mol correspond à l'énergie d'activation de la diffusion aux joints de grains des ions  $Zr^{4+}$  décrite par Oisho *et al* [16]. Il existerait donc à plus faibles densités un second mécanisme, en série avec la diffusion aux joints, qui augmente  $E_a$ . L'explication apportée par Bernard-Granger *et al.* est orientée vers la création des défauts ponctuels responsables de la diffusion, soit la réaction d'interface. Selon lui, plus la densité est faible (moins de joints de grains, petite taille des joints) et plus la création de défauts est faible, le joint est peu alimenté et l'énergie d'activation nécessaire à la densification augmente.

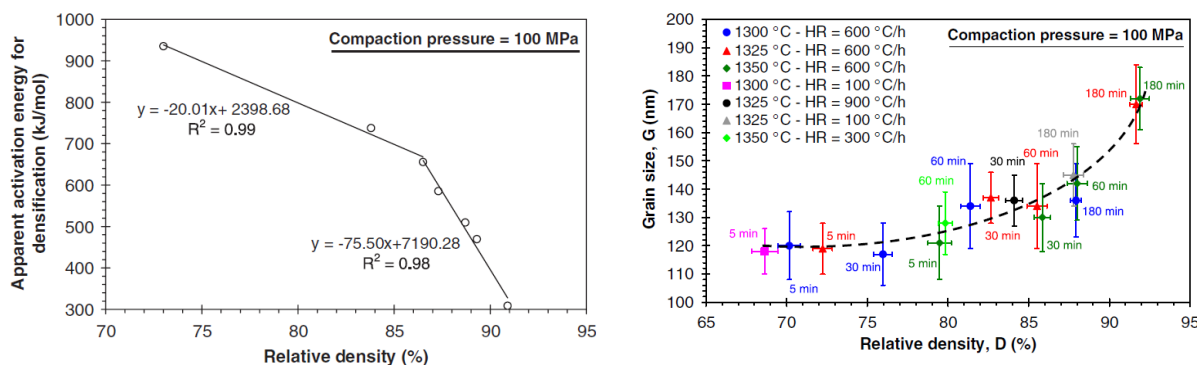


Figure A.10 – Variation de l'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) de densification (à gauche) et trajectoire de frittage (à droite) d'une zircone submicronique étudiée par Bernard-Granger *et al.* en frittage conventionnel [15]

De plus, la diminution d' $E_a$  avec la densité peut être corrélée avec l'augmentation de la taille de grains pendant le frittage par l'intermédiaire de la trajectoire de frittage (figure A.10). Ces résultats suggèrent donc que la réaction d'interface, en série avec la diffusion aux joints, est le mécanisme limitant de la densification lorsque la taille des grains devient nanométrique. Bernard-Granger *et al.* ont également réalisé une étude sur une alumine  $\alpha$  submicronique [17] dont les résultats montrent un comportement équivalent à celui observé sur la zircone.

### c. Influence de l'agglomération

La granulométrie des poudres est un facteur essentiel pour l'obtention de matériaux denses nanostructurés. En effet, la réduction de la taille des grains permet de modifier les cinétiques de densification et donc les microstructures des matériaux frittés (*Cf.* 5. b.). Cependant, l'augmentation de la surface spécifique des poudres favorise leur agglomération (augmentation de la réactivité). Les agglomérats plus ou moins denses, constitués de grains (figure A.11), peuvent inhiber ou ralentir le frittage suivant leur taille et leur cohésion. Leur présence génère des porosités inter-agglomérats, de grandes tailles, et des porosités intra-agglomérats difficiles à éliminer si les agglomérats sont cohésifs. Cependant, les agglomérats sont généralement peu cohésifs et formés de particules liées par des

forces électrostatiques ou de Van der Waals issues de l'atmosphère de conditionnement ou des traitements thermiques subis par la poudre [18]. Ce type d'agglomérats est même généralement élaboré artificiellement (le plus souvent par atomisation) afin d'améliorer la mise en forme des poudres fines (figure A.11). Ainsi, ces agglomérats "mous" sont déformés voire même détruits lors de l'étape de mise en forme par compression et influent très peu sur le frittage [19]. Cependant, si la forme des agglomérats n'est pas maîtrisée, les porosités intra et inter-agglomérats sont plus difficiles à éliminer et dans ce cas même des agglomérats peu cohésifs peuvent avoir une influence non négligeable sur la cinétique de densification.

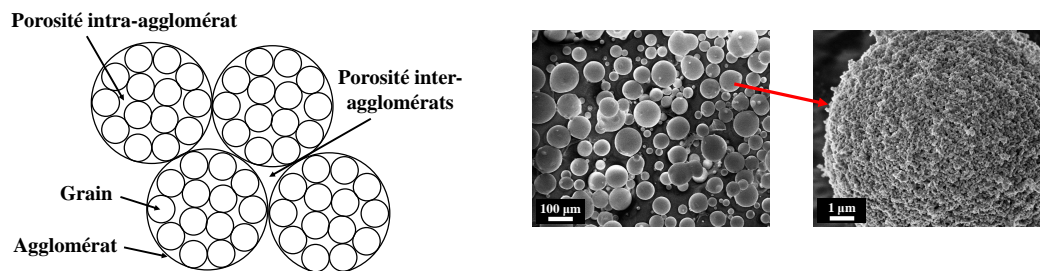


Figure A.11 – Représentation d'une poudre agglomérée (à gauche) et images MEB d'agglomérats sphériques d'une poudre d'alumine ( $19 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (à droite)

#### d. Influence des ajouts

On observe aujourd'hui un intérêt croissant pour le développement de matériaux céramiques denses nanostructurés afin obtenir des propriétés électroniques ou mécaniques accrues. L'obtention de telles structures a notamment été rendue possible grâce à l'utilisation de poudres nanométriques. Cependant, l'obtention de telles tailles n'est généralement possible qu'à partir de phases métastables des matériaux. L'inconvénient de ces poudres est qu'elles présentent une transformation de phase pendant le frittage à l'origine de la formation d'un réseau en chaîne poreux et de porosités intra-granulaires, accompagné d'un grossissement des grains. De telles structures sont ensuite difficiles à éliminer et nécessitent des hautes températures conduisant à une croissance anormale des grains si l'on veut obtenir des matériaux denses. De nombreuses études ont été menées sur l'introduction de dopants dans les poudres afin d'éviter une croissance anormale des grains et d'obtenir des microstructures homogènes [20][21]. L'introduction de dopants modifie la concentration en défauts ponctuels, moteurs de la diffusion, afin d'augmenter sensiblement le taux de densification [22][23]. De plus, les dopants peuvent également ségréger aux joints de grains et modifier les coefficients de diffusion superficielle ou la mobilité des joints, paramètres essentiels dans les mécanismes de croissance granulaire [24]. C'est le cas notamment du MgO dans l'alumine dont l'influence sur le frittage sera analysée ultérieurement (*Cf.* IV.1.b.).



## II. Chauffage par micro-ondes

### 1. Techniques de chauffage rapide

Le frittage naturel (c-à-d. sans contrainte appliquée) est le procédé le plus ancien et le plus utilisé pour fritter des matériaux céramiques. Cependant, ce procédé ne permet pas un frittage optimal de toutes les céramiques. Il est parfois nécessaire de chauffer à très hautes températures pour obtenir des matériaux denses, au détriment du grossissement granulaire et donc des propriétés mécaniques. De nouvelles techniques de frittage ont été développées pour accélérer la densification et limiter la croissance granulaire des céramiques les plus réfractaires. Parmi ces techniques, on trouve celle de frittage sous contrainte comme le pressage à chaud, le frittage-forgeage ou la compaction isostatique à chaud. Elles permettent de limiter la croissance des grains et d'obtenir des céramiques nanostructurées pour l'amélioration des propriétés électriques, mécaniques.... Les contraintes appliquées avec ces méthodes constituent une force motrice supplémentaire au frittage.

Afin d'augmenter les vitesses de densification et d'obtenir des propriétés nouvelles des matériaux, l'utilisation et le développement de techniques de frittage alternatives ont suscité un intérêt grandissant, porté par l'accroissement de l'utilisation des céramiques nanostructurées, des nanocomposites ou encore des multimatériaux. Des techniques comme le frittage SPS (Spark Plasma Sintering) ou le frittage flash sous courant mettant en jeu l'application d'un champ électrique ont vu le jour. Des effets notables sur les vitesses et les températures de densification ont été démontrés [25][2] pour le frittage de différents matériaux céramiques.

D'autres techniques se sont développées en parallèle comme le chauffage par induction et le chauffage par micro-ondes. Le chauffage par induction permet de chauffer par effet Joule grâce à des courants induits dans les matériaux conducteurs sous l'effet d'une variation de flux magnétique [26]. Cette technique est donc limitée aux matériaux conducteurs et ne permet pas de chauffer des céramiques comme l'alumine. Le chauffage direct du matériau permet des vitesses de chauffe élevées, donc une réduction des temps de chauffe, mais également une sélectivité du chauffage et un gain énergétique important comparé aux méthodes conventionnelles (chauffage résistif). De telles qualités seraient bénéfiques pour le frittage de matériaux céramiques nécessitant des températures très élevées. C'est pourquoi les études se sont également tournées vers la technique de chauffage par micro-ondes qui permet de chauffer un matériau grâce à la mise en mouvement des charges (dipôles, ions) sous l'effet du champ électromagnétique. Cette technique peut être utilisée pour chauffer et fritter des céramiques réfractaires. Contrairement à l'induction pour lequel le chauffage est induit près de la surface, les micro-ondes ont une profondeur de pénétration

de l'ordre de quelques centimètres permettant un chauffage volumique du matériau. Cette particularité lui confère des spécificités et des avantages propres qui sont détaillés en II.2.

## 2. Spécificités du chauffage micro-ondes

De nombreux travaux ont été menés depuis les années 60 sur la technique de chauffage et de frittage par micro-ondes pour des applications telles que la fusion d'oxydes réfractaires. L'intérêt suscité par cette technique a été grandissant dans les années 70 lorsque divers travaux ont montré la possibilité de chauffer rapidement la plupart des poudres céramiques avec de faibles puissances (rendement élevé) tout en diminuant les températures de frittage et la croissance granulaire. L'utilisation des micro-ondes a également mis en évidence des modifications des cinétiques de densification, qui sont en général accélérées par le champ électromagnétique [5][3].

On a alors vu apparaître la dénomination "effets micro-ondes" pour qualifier les effets observés et de nombreux chercheurs se sont tournés vers cette technologie. Outre l'aspect énergétique, c'est donc l'obtention de matériaux aux propriétés innovantes qui est recherchée. Cependant, certains travaux montrant un "effet micro-ondes" ont rapidement été remis en question à cause du manque de précision des techniques utilisées pour la mesure de température et le suivi du frittage. Bien que le bénéfice des micro-ondes semble être aujourd'hui moins évident, ce procédé est toujours étudié tant pour la compréhension des mécanismes et des caractéristiques engendrés par le champ électromagnétique sur le frittage, que pour son intérêt énergétique.

## 3. Principe du chauffage micro-ondes : interaction micro-ondes / matière

### a. Les micro-ondes dans le spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique correspond à la décomposition du rayonnement électromagnétique en plusieurs domaines de fréquences liés à certaines longueurs d'ondes ou énergies (figure A.12). Les micro-ondes ont une fréquence ( $f$ ) comprise entre 300 MHz et 300 GHz soit des longueurs d'ondes ( $\lambda$ ) de 1 m à 1 mm. Les micro-ondes, comme le reste des ondes électromagnétiques, sont caractérisées par la propagation libre et guidée d'un champ électrique  $\vec{E}$  (V/m) et d'un champ magnétique  $\vec{H}$  (A/m) transverse, qui définissent un plan perpendiculaire au vecteur de propagation  $\vec{k}$  (figure A.13). Le module de  $\vec{k}$  est directement lié à la longueur d'onde  $\lambda$  ( $k = 2\pi/\lambda$ ).

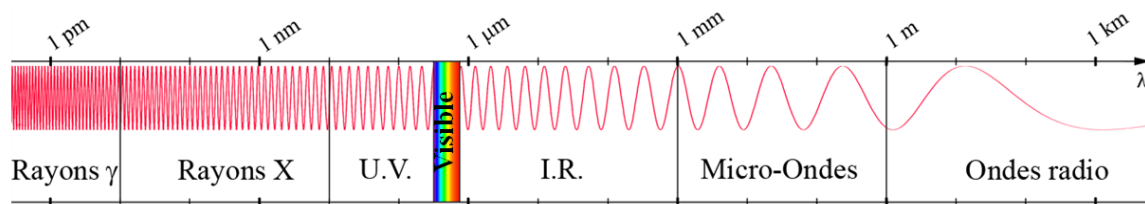


Figure A.12 – Spectre électromagnétique

L'étendue de la bande spectrale des micro-ondes permet l'utilisation de diverses fréquences. Cependant, les fréquences utilisées pour les applications industrielles et notamment de chauffage sont situées autour de 2,45GHz, fréquence utilisée dans les fours micro-ondes domestiques.

Bien que la fréquence de 2,45 GHz soit la plus répandue, des fours micro-ondes pouvant fonctionner à 915 MHz [27] jusqu'à 83 GHz [28] existent et sont utilisés par exemple dans le domaine de la recherche pour étudier l'influence de la fréquence sur les propriétés diélectriques des matériaux soumis au rayonnement. L'utilisation de hautes fréquences permet d'avoir une distribution du champ électrique très uniforme dans les cavités et d'augmenter la puissance dissipée dans les matériaux diélectriques. Cependant, le coût des dispositifs de chauffage micro-ondes est directement lié à la fréquence utilisée et il est alors préférable d'utiliser des générateurs basses fréquences.

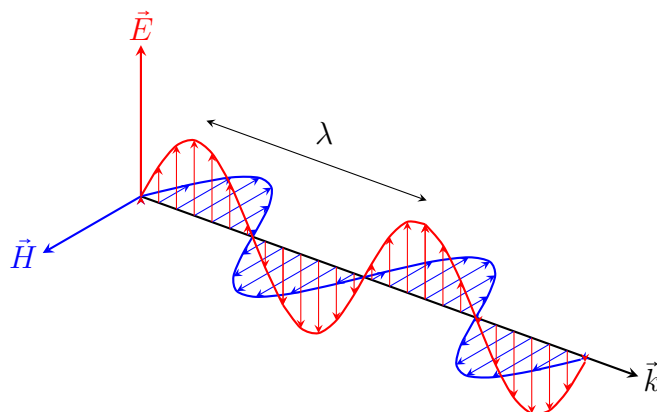


Figure A.13 – Onde électromagnétique

### b. Interactions à l'échelle macroscopique

L'interaction d'un champ électromagnétique avec un matériau peut être variable selon sa nature. En effet, la profondeur de pénétration du champ électrique (ou magnétique) est inversement proportionnelle à sa conductivité électrique. Il est donc possible de classer les matériaux, comme l'a décrit Sutton [29], en trois grandes catégories selon leur interaction avec le champ (figure A.14) :

- **Matériau opaque** : l'onde est réfléchi, ne pénètre pas dans le matériau et il n'y a pas d'énergie absorbée. C'est le cas des conducteurs métalliques massifs tels que l'argent, le cuivre ou le laiton. Cependant, à l'état pulvérulent, le champ peut pénétrer sur une profondeur équivalente à la taille des grains et permettre d'amorcer le chauffage même avec de tels matériaux.
- **Matériau transparent** : l'onde est intégralement transmise. Le matériau n'absorbe pas ou peu d'énergie du rayonnement et il peut être qualifié de système à faibles pertes diélectriques. Ces matériaux sont en général des céramiques diélectriques telles que l'alumine, l'oxyde de magnésium ou la silice.
- **Matériau absorbant** : l'onde est absorbée et cède une partie de son énergie fonction des pertes diélectriques. Certains oxydes tels que NiO sont absorbants même à température ambiante.

Pour obtenir un chauffage micro-ondes il est nécessaire que le matériau soit absorbant et qu'il dissipe suffisamment d'énergie. Cependant, il faut nuancer ce classement car la capacité à absorber et dissiper de l'énergie (tangente de pertes diélectriques que nous définirons ci-après), peut augmenter pour certains matériaux à partir d'une température dite "critique". Ces matériaux peuvent donc soudainement devenir très absorbants et chauffer rapidement. C'est le cas notamment de la zircone, transparente à température ambiante, dont les propriétés augmentent rapidement après 500°C. A l'inverse, un matériau dont la conductivité électrique devient très grande avec la température va réfléchir le champ. Son couplage avec les micro-ondes diminue ce qui peut conduire à un arrêt du chauffage. De tels phénomènes doivent donc être pris en compte lors du chauffage par micro-ondes afin d'éviter tout phénomène d'emballement thermique ou de cut-off.

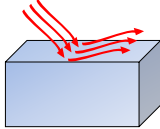
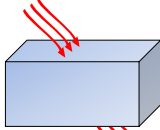
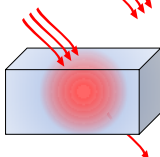
	Nature du matériau	Exemples de matériaux
	<b>Opaque</b>	<b>Cu, Ag</b>
	<b>Transparent</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO</b>
	<b>Absorbant</b>	<b>SiC, ZnO</b>

Figure A.14 – Interaction des micro-ondes avec la matière à température ambiante

Pour amorcer le chauffage micro-ondes de matériaux opaques ou transparents, il est possible d'utiliser une technique dite de chauffage indirect. Cette technique peut être réalisée à l'aide d'un "suscepteur", matériau couplant avec les micro-ondes à basse température, et chauffant par rayonnement et/ou conduction l'échantillon. Selon les matériaux, le suscepteur permet d'atteindre des températures auxquelles les propriétés diélectriques augmentent. L'échantillon peut alors interagir directement avec les micro-ondes. On parle dans ce cas de chauffage "hybride" car la pièce est chauffée à la fois par le suscepteur et par les micro-ondes. Cette technique est notamment employée pour chauffer l'alumine.

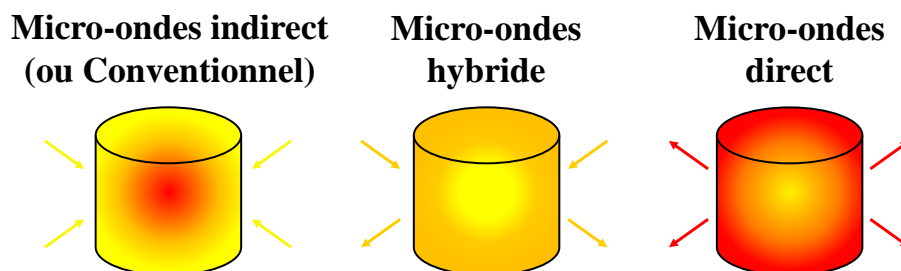


Figure A.15 – Représentation des profils de température en chauffage micro-ondes indirect (ou conventionnel), micro-ondes hybride et micro-ondes direct

La technique de chauffage hybride peut également être employée pour limiter les gradients thermiques pouvant intervenir en frittage micro-ondes. En effet, le chauffage par micro-ondes est volumique (énergie déposée directement au sein du matériau), l'environnement de l'échantillon est donc à température ambiante contrairement au chauffage conventionnel. D'importants échanges thermiques conduisent alors au refroidissement de la surface de l'échantillon et à la formation d'un gradient thermique inverse à celui observé en chauffage conventionnel. L'utilisation d'un suscepteur permet d'avoir un environnement à température plus proche de celle de l'échantillon. Le gradient thermique est alors limité et le chauffage est plus homogène (figure A.15), diminuant ainsi les contraintes et les éventuelles hétérogénéités de frittage.

### c. Echauffement par les micro-ondes (champ électrique)

La réponse d'un matériau  $\vec{D}$  (vecteur induction électrique ou vecteur déplacement) soumis à une excitation par un champ électrique  $\vec{E}$ , est reliée à ce champ par la relation :

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (\text{A.7})$$

avec  $\varepsilon$  la permittivité diélectrique du matériau.

Dans un champ électrique sinusoïdal, le vecteur induction dépend de la fréquence  $\omega$  et il est nécessaire de définir une permittivité complexe selon :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) \quad (\text{A.8})$$

avec  $\varepsilon'(\omega)$  la partie réelle et  $\varepsilon''(\omega)$  la partie imaginaire de la permittivité.

$\varepsilon'(\omega)$  est associée à la capacité du milieu à stocker l'énergie potentielle du champ et  $\varepsilon''(\omega)$  est associée à la dissipation de cette énergie sous forme de chaleur (pertes).

On utilise en pratique les grandeurs relatives par rapport à la permittivité  $\varepsilon_0$  du vide :

$$\varepsilon'_r(\omega) = \varepsilon'(\omega)/\varepsilon_0$$

$$\varepsilon''_r(\omega) = \varepsilon''(\omega)/\varepsilon_0$$

La permittivité relative de grandeur complexe peut donc s'écrire :

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon'_r(\omega) - j\varepsilon''_r(\omega) \quad (\text{A.9})$$

On définit alors la tangente de pertes, rapport entre la partie imaginaire et réelle de la permittivité diélectrique, qui caractérise les pertes diélectriques par :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''_r(\omega)}{\varepsilon'_r(\omega)} \quad (\text{A.10})$$

Plus la tangente de pertes est grande, plus le matériau absorbe l'énergie du champ et la dissipe en chaleur.

Les pertes dans un diélectrique permettent donc son chauffage. Il existe un autre mécanisme d'absorption d'énergie permettant aux matériaux diélectriques de chauffer. Ce mécanisme provient de la conductivité  $\sigma$  qui met en jeu les charges libres présentes dans le matériau. Le déplacement de ces charges crée un courant électrique dont l'énergie est dissipée sous forme de chaleur par Effet Joule. Dans le cas où le matériau présente une conductivité électrique non nulle, le facteur de pertes  $\varepsilon''$  doit donc être corrigé par un terme dissipatif selon :

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta + \frac{\sigma}{\omega} \quad (\text{A.11})$$

avec  $\varepsilon' \tan \delta = \varepsilon''_{\text{polarisation}}$

On peut écrire ces pertes sous une autre forme en définissant la conductivité effective  $\sigma_{eff}$  :

$$\sigma_{eff} = \omega\varepsilon'' = \omega\left(\varepsilon' \tan \delta + \frac{\sigma}{\omega}\right) \quad (\text{A.12})$$

La puissance volumique dissipée ( $P_d$ ) dans un matériau est égale à  $\sigma_{eff}E^2$ , ainsi :

$$P_d = (2\pi f\varepsilon' \tan \delta + \sigma)E^2 \quad (\text{A.13})$$

On déduit de cette équation la contribution conjointe des pertes diélectriques et des pertes par conduction dans le cas d'un chauffage type micro-ondes. La puissance dissipée étant également proportionnelle au champ, on comprend qu'il est nécessaire de positionner le matériau diélectrique à un maximum de  $\vec{E}$  pour obtenir un rendement énergétique optimal.

#### d. Interactions champ électrique/matière

Lorsqu'un matériau diélectrique est soumis à un champ électrique, il y a création d'un mouvement des dipôles et des charges liées tel que les ions et les électrons de valence. Si le diélectrique est imparfait, il peut également exister un mouvement des charges libres. Il existe donc des mécanismes dits de polarisation en réponse à une perturbation de type électrique. Ces mécanismes peuvent être classés en fonction des fréquences pour lesquelles ils sont prédominants :

- **La polarisation de charge d'espace** : liée au déplacement de charges telles que les électrons de conduction. Ce type de polarisation intervient plus spécifiquement à basses fréquences autour du MHz.
- **La polarisation dipolaire** : liée à l'orientation des dipôles selon la période du champ électrique. Le domaine de fréquences caractéristiques de cette polarisation correspond à celui des hyperfréquences et elle intervient donc majoritairement dans le cas du chauffage micro-ondes.
- **La polarisation atomique ou ionique** : liée au déplacement des noyaux atomiques ou des ions dû à l'inégalité de distribution des charges. L'influence de ce type de polarisation intervient dès les basses fréquences et devient maximale autour du THz.
- **La polarisation électronique** : liée à la déformation du nuage électronique induit un moment dipolaire atomique. Son effet intervient également dès les basses fréquences et devient prépondérante vers  $10^{14}$  Hz.

La polarisabilité d'un milieu diélectrique est égale à la somme de ces différentes polarisations. Ces phénomènes de polarisation induits par le champ électrique génèrent les pertes diélectriques permettant le chauffage du matériau. Cependant, selon la fréquence, le poids de chaque type de polarisation sur la polarisabilité totale varie. Ces variations ont été décrites par Debye qui montre l'évolution de la constante diélectrique  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  et de la tangente de pertes, en fonction de la fréquence :

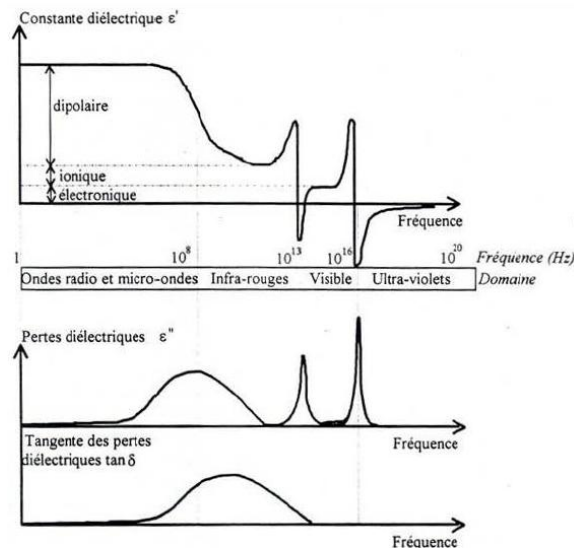


Figure A.16 – Variation de  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  et  $\tan \delta$  pour un milieu diélectrique en fonction de la fréquence [30]

La figure A.16 montre que plus la fréquence est élevée et plus la masse des objets chargés (dipôles, ions et électrons) pouvant être excités est faible. En effet, si la fréquence est trop élevée, la polarisation dipolaire correspondant aux charges de plus grande masse n'a plus d'effet car les dipôles n'ont pas le temps de s'aligner avec le champ. De ce fait les pertes diélectriques dissipées  $\epsilon''$  diminuent lorsque les fréquences sont supérieures à celles du domaine de polarisation dipolaire. On peut cependant voir qu'à 2,45 GHz, fréquence généralement utilisée dans les systèmes de chauffage micro-ondes, il y a une contribution importante des différentes charges, permettant d'augmenter les pertes diélectriques. Il est intéressant de travailler à de telles fréquences afin d'optimiser la dissipation d'énergie dans les matériaux diélectriques.

### e. Propagation des micro-ondes

Dans les travaux présentés dans cette thèse, l'interaction des micro-ondes avec les matériaux diélectriques est réalisée grâce à des cavités équipées de guides d'ondes. Les guides d'ondes permettent la propagation de l'onde depuis le générateur jusqu'à la cavité où est disposée la charge à chauffer. Il est utile de rappeler quelques notions de la propagation des ondes afin de comprendre le fonctionnement de telles cavités.



### i. La propagation en espace libre

Le comportement spatio-temporel d'un champ électromagnétique en relation avec les sources qui l'ont créé (charges électriques et densités de courants) est décrit par les équations de Maxwell :

$$\vec{rot}(\vec{E}) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{A.14})$$

$$\text{div}(\vec{B}) = 0 \quad (\text{A.15})$$

$$\vec{rot}(\vec{B}) = \mu_0(\vec{J} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}) \quad (\text{A.16})$$

$$\text{div}(\vec{E}) = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (\text{A.17})$$

avec  $\vec{E}$  le champ électrique,  $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ <sup>1</sup> l'induction magnétique,  $\rho$  la densité volumique de charges électriques (C.m<sup>-3</sup>) et  $\vec{J}$  la densité volumique de courant (A.m<sup>-3</sup>)

Pour résoudre ces équations, les solutions sont obtenues sous la forme de champs variant dans le temps de façon sinusoïdale, correspondant à une onde monochromatique de fréquence  $f = \frac{\omega}{2\pi}$ .

La forme générale de la solution est égale à :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j(\omega t \pm \vec{k}\vec{r})} \quad (\text{A.18})$$

avec  $\vec{E}_0$  un vecteur constant,  $\vec{k} = \frac{\omega}{c} \vec{u}$  le vecteur de propagation et  $\vec{r}$  le vecteur position. Le champ électrique sinusoïdal se propage avec une longueur d'onde  $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ .

### ii. La propagation guidée

Les guides d'ondes sont des structures métalliques permettant de canaliser et de guider les ondes depuis le générateur jusqu'à l'applicateur, partie de la cavité où est disposée la charge à chauffer. Il existe différents types de guides, circulaires, elliptiques ou rectangulaires. Dans la suite de l'étude nous nous intéresserons à la propagation des ondes dans un guide rectangulaire rempli d'air, utilisé pour réaliser les travaux exposés dans ce manuscrit.

---

1. Par la suite nous utiliserons  $\vec{B}$  ou  $\vec{H}$  selon les cas pour simplifier les équations

Les guides métalliques sont utilisés lorsque les fréquences des ondes sont de l'ordre du GHz, comme dans notre étude où la fréquence des micro-ondes utilisée est de 2,45 GHz. Leurs parois métalliques, conductrices, engendrent des réflexions multiples de l'onde. On observe donc une distribution des champs à l'intérieur du guide dépendante de sa géométrie. Les parois métalliques réfléchissent le champ et limitent les pertes par effet Joule dues aux courants induits. L'air, dont les propriétés isolantes sont proches du vide, est en général utilisé comme milieu pour la propagation des ondes pour limiter les pertes diélectriques.

Les dimensions des guides rectangulaires dépendent de la fréquence de travail et il existe deux modes fondamentaux de propagation selon la nature du champ perpendiculaire à la direction de propagation  $z$  :

- **Le mode Transverse Electrique (TE)** : le champ électrique  $\vec{E}$  est perpendiculaire à la direction de propagation  $z$  et  $E_z = 0$ . Le champ  $\vec{H}$  étant dans le plan perpendiculaire à  $\vec{E}$  alors  $H_z \neq 0$ .
- **Le mode Transverse Magnétique (TM)** : le champ magnétique  $\vec{H}$  est perpendiculaire à la direction de propagation  $z$  et  $H_z = 0$ . Le champ  $\vec{E}$  étant dans le plan perpendiculaire à  $\vec{H}$  alors  $E_z \neq 0$ .

Quel que soit le mode TE ou TM, les équations des champs pour des ondes guidées peuvent s'écrire :

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}(x, y) e^{-\alpha z} e^{j(\omega t - k_g z)} \quad (\text{A.19})$$

$$\vec{H}(x, y, z, t) = \vec{H}(x, y) e^{-\alpha z} e^{j(\omega t - k_g z)} \quad (\text{A.20})$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'atténuation traduisant l'amortissement le long du guide et  $k_g$  est le vecteur d'onde guidée.

Il existe donc dans un guide d'onde une longueur d'onde guidée différente de la longueur d'onde de propagation dans le vide, définie par :

$$\lambda_g = \frac{2\pi}{k_g} \quad (\text{A.21})$$

Pour l'étude de la propagation dans un guide d'onde on supposera que le métal est un conducteur parfait ( $\alpha = 0$ ) et on introduira une constante de propagation  $\gamma$  liée au vecteur d'onde  $k_g$ . Les équations A.19 et A.20 deviennent alors :

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}(x, y) e^{-\gamma z} e^{j\omega t} \quad (\text{A.22})$$

$$\vec{H}(x, y, z, t) = \vec{H}(x, y) e^{-\gamma z} e^{j\omega t} \quad (\text{A.23})$$

Dans notre étude, le mode Transverse Electric a été utilisé. Nous définirons donc ici les caractéristiques de la propagation en guide d'onde rectangulaire pour ce mode.

La propagation d'une onde électromagnétique plane dans un milieu diélectrique rencontrant un plan conducteur crée une onde réfléchie. A la surface de séparation entre le milieu diélectrique (l'air) et le conducteur parfait (surface de la cavité), les conditions de continuité imposent que la composante tangentielle du champ électrique ainsi que la composante normale du champ magnétique soient nulles. Dans ces conditions, la propagation de l'onde est alors possible si le champ  $\vec{E}$  est parallèle aux faces de réflexion.

Pour une onde polarisée TE se propageant dans un guide, la fonction génératrice du déplacement de l'onde dans la direction  $z$  est  $H_z$ . Cette fonction peut être déterminée par :

$$\Delta_t H_z + k_c^2 H_z = 0 \quad (\text{A.24})$$

avec  $k_c^2 = \gamma^2 + \omega^2 \varepsilon \mu$ , constante de propagation à la coupure ( $\mu$  la perméabilité) et avec les conditions aux limites sur le métal  $\frac{\partial H_z}{\partial \vec{n}} = 0$  pour  $\vec{n}$  la normale au métal.

Le calcul de la solution générale de l'équation de propagation permet d'obtenir les différentes composantes des champs tel que :

$$H_z = H_0 \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \quad (\text{A.25})$$

$$E_x(x, y) = H_0 \frac{j\omega\mu}{k_c^2} \frac{n\pi}{b} \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \quad (\text{A.26})$$

$$E_y(x, z) = -H_0 \frac{j\omega\mu}{k_c^2} \frac{m\pi}{a} \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \quad (\text{A.27})$$

$$H_x(x, y) = H_0 \frac{\gamma}{k_c^2} \frac{m\pi}{a} \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \quad (\text{A.28})$$

$$H_y(x, y) = H_0 \frac{\gamma}{k_c^2} \frac{n\pi}{b} \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \quad (\text{A.29})$$

avec  $a$  et  $b$  les dimensions du guide d'onde,  $m$  et  $n$  deux entiers naturels ( $m, n \in \mathbb{N}$ )

Les composantes des champs dépendent de deux entiers arbitraires  $m$  et  $n$  et il existe une valeur propre  $(k_c)_{mn}$  et la longueur d'onde associée  $\lambda_c$ , pour chaque paire  $(m, n)$  :

$$(k_c)_{mn} = \frac{2\pi}{(\lambda_c)_{mn}} = \sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2} \quad (\text{A.30})$$

A tout couple  $(m, n)$  correspond une onde de type TE définie par l'appellation  $TE_{mn}$ . Le mode  $TE_{10}$  est le mode dit fondamental car il a la longueur d'onde de coupure la plus grande. Ce mode est celui qui a été retenu dans notre étude car il présente l'avantage d'être excité seul contrairement aux modes dits supérieurs. Cela permet de contrôler et de connaître la répartition spatiale des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  afin de positionner les échantillons à chauffer soit au maximum du champ électrique soit au maximum du champ magnétique. Cependant, d'autres modes sont possibles comme le mode  $TE_{20}$  dans de tels guides selon les applications désirées. La figure A.17 représente une coupe transversale de la répartition du champ  $\vec{E}$  au sein du guide d'onde pour ces deux modes. On voit que le mode  $TE_{20}$  n'est a priori pas intéressant pour un échantillon placé au centre de la cavité car il verrait un minimum de champ.

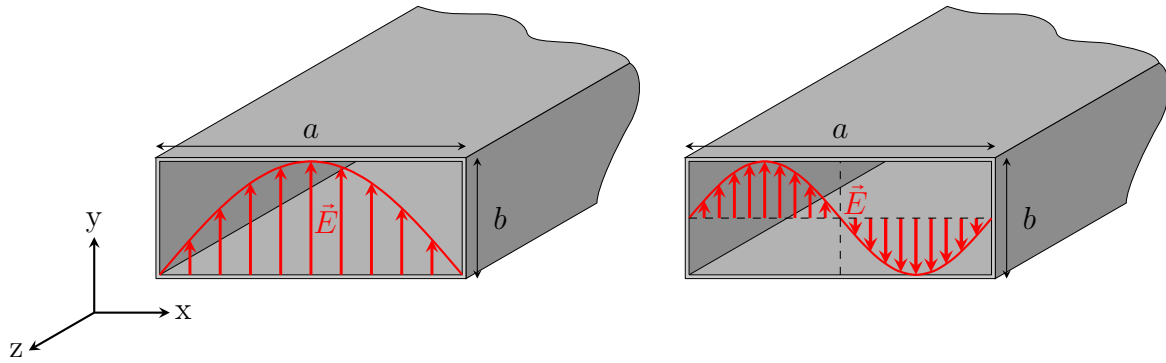


Figure A.17 – Variation transversale de E pour le mode fondamental  $TE_{10}$  et le mode  $TE_{20}$

On peut déduire la longueur d'onde  $\lambda_g$  à partir de la relation fondamentale de la propagation :

$$\left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{1}{\lambda_c}\right)^2 + \left(\frac{1}{\lambda_g}\right)^2 \quad (\text{A.31})$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde en espace libre,  $\lambda_c$  la longueur d'onde de coupure et  $\lambda_g$  la longueur d'onde guidée.

Les paramètres  $k_c$  et  $\lambda_c$  ne dépendent que des dimensions et de la géométrie du guide d'onde pour un couple  $(m, n)$  donné. On peut alors définir, en fonction des dimensions du guide, les conditions de propagation :

- Si  $\lambda < \lambda_c$ , l'onde peut se propager sans atténuation avec une vitesse  $v_g = f\lambda_g = \frac{\omega}{2\pi}\lambda_g$ .
- Si  $\lambda = \lambda_c$ , on est à la fréquence de coupure et l'onde se propage avec une vitesse égale à  $\frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon'}}$ .
- Si  $\lambda > \lambda_c$ , l'onde est dite évanescente et ne se propage pas.

Les conditions de propagation montrent que le guide d'onde se comporte comme un filtre fréquentiel de type passe-haut étant donné que seules les fréquences inférieures à  $f_c (= c/\lambda_c)$  peuvent se propager. Connaissant  $\lambda$  et  $\lambda_c$  il est possible de calculer la valeur de  $\lambda_g$  selon les dimensions du guide d'onde utilisé. Dans notre cas, cela permettra de déterminer la position des maxima et minima du champ  $\vec{E}$  lorsqu'une onde stationnaire est établie dans l'applicateur.

## 4. Générateurs et cavités micro-ondes

### a. Les générateurs d'hyperfréquences

L'utilisation des hyperfréquences a vu le jour il y a une centaine d'années pour le développement des technologies de communication et de surveillance (radars) et s'est ensuite étendue au milieu industriel et médical. Selon les applications, les fréquences utilisées varient et nécessitent des générateurs adaptés. Parmi ces générateurs on peut citer les klystrons, les gyrotrons ou encore les magnétrons.

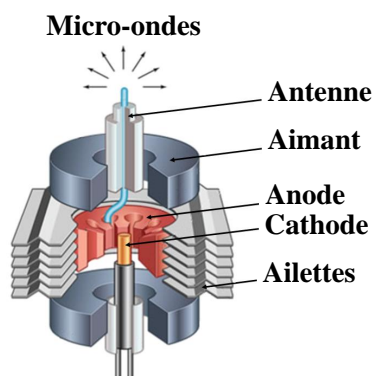
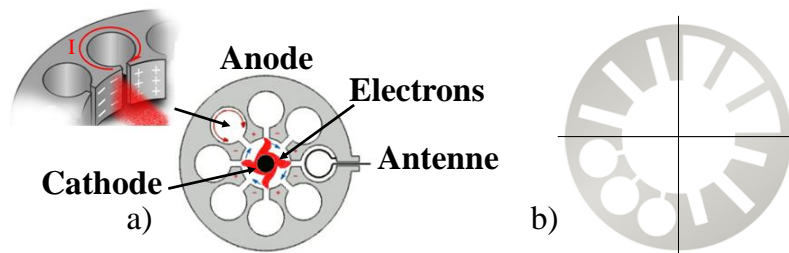


Figure A.18 – Représentation d'un magnétron à cavités circulaires

Les magnétrons ont connu un essor particulier avec l'apparition des fours micro-ondes domestiques grâce à leur faible coût de revient. Ces générateurs délivrent une fréquence fixe de 2,45 GHz, pour être comprise dans la gamme de fréquence (2400-2500 MHz) attribuée par la "Federal Communications Commission" pour les applications industrielles, scientifiques et médicales. Les dispositifs développés pour les études scientifiques sont donc également équipés de magnétrons délivrant une fréquence de 2,45 GHz, comme c'est le cas dans cette thèse.

Les magnétrons sont des auto-oscillateurs conçus pour émettre une onde de fréquence déterminée. Ils sont constitués d'un tube à vide formé d'une cathode centrale entourée d'une anode massive concentrique (en cuivre) dans laquelle sont creusées des cavités dites résonnantes (figure A.18). Les caractéristiques géométriques et le nombre de ces cavités

(figure A.19.b) déterminent la fréquence émise par le magnétron. Lorsqu'une différence de potentiel de l'ordre de plusieurs kV est appliquée entre l'anode et la cathode, un champ électrique radial et continu est créé entre les électrodes. La cathode étant chauffée par un filament, des électrons sont émis, accélérés et attirés par l'anode portée à un potentiel positif [31]. Des aimants permanents (ou électro-aimants) disposés aux extrémités du tube génèrent un champ magnétique axial perpendiculaire au champ électrique, modifiant la trajectoire des électrons qui devient hélicoïdale. Les électrons tangentent alors les cavités, polarisent les parois de l'anode et induisent des courants autour des cavités (figure A.19.a). Ces courants génèrent à leur tour un champ magnétique oscillant à une fréquence donnée. Les électrons sont donc ralentis ou accélérés par ces cavités et les nuages d'électrons formés vont osciller (auto-oscillation). Le contrôle de la tension permet de créer une onde à puissance fixe et dont la fréquence dépend de la géométrie et de la périodicité des cavités (nombre de cavités constituant l'anode). Une antenne de couplage permet la création des micro-ondes à partir de l'oscillation des charges.



### b. Les cavités micro-ondes

Les cavités électromagnétiques micro-ondes utilisées pour la propagation, l'application et le transfert d'énergie des ondes aux matériaux sont constituées d'un volume vide ou rempli de diélectrique (généralement de l'air) et limité par des parois du type électrique (cavité à conducteur métallique) ou magnétique (résonateur diélectrique à haute permittivité). Différentes formes de cavités peuvent être employées mais elles sont en général à section rectangulaire ou circulaire. Les cavités métalliques sont obtenues en fermant des guides d'ondes rectangulaires ou cylindriques par des plaques conductrices perpendiculaires à l'axe longitudinal du guide.

En fonction du type de matériau à chauffer (nature, taille...), la conception et le type de cavité vont varier pour adapter la fréquence ou la puissance de l'onde utilisée afin d'optimiser le transfert d'énergie. Il existe deux types de cavités appelées monomodes et multimodes dont les applications diffèrent. Nous allons décrire ces cavités et plus particulièrement la cavité monomode utilisée dans notre étude.

### i. Les cavités monomodes

Les cavités monomodes sont en général utilisées pour des applications à caractère scientifique dans le domaine de la recherche fondamentale. En effet, de par leur conception, ces cavités sont limitées au chauffage de pièces de petites tailles (de l'ordre de 1 à 5 cm) limitant fortement les applications industrielles. Ce type de cavité permet également la formation d'une onde stationnaire dont les minima et maxima du champ  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  sont connus. Il est ainsi possible de choisir le type de champ utilisé pour chauffer et de contrôler avec précision son interaction avec la charge. Le contrôle de ces paramètres permet la caractérisation et l'étude d'effets associés au chauffage micro-ondes. Nous allons donc voir le principe de fonctionnement de cette cavité et comment elle doit être réglée et utilisée pour permettre un transfert optimal de l'énergie depuis la source vers la charge.

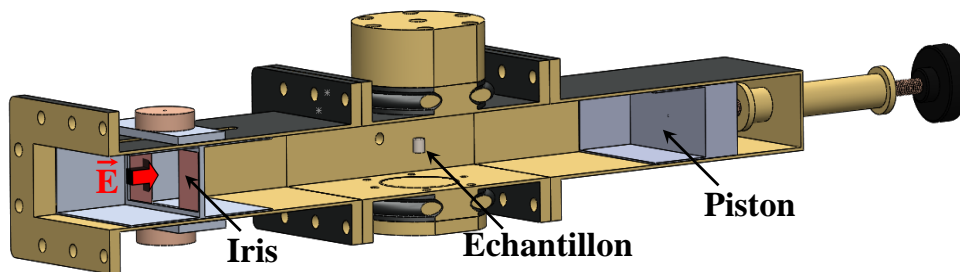


Figure A.20 – Représentation 3D d'une cavité micro-ondes monomode

Les cavités monomodes sont constituées d'un guide d'ondes et d'un applicateur dans lesquels un seul mode de propagation  $TE_{mn}$  ou  $TM_{mn}$  est permis (Cf. 3.e.ii.). L'applicateur est une section du guide fermée à une extrémité par une paroi conductrice perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde (généralement réglable en position : piston court-circuit) et à l'autre extrémité par un iris de couplage (figure A.20). L'onde incidente se propageant dans le guide entre dans l'applicateur par l'iris puis elle est réfléchi sur la paroi conductrice. La superposition de l'onde incidente et réfléchi forme une onde stationnaire. L'établissement de l'onde stationnaire peut être facilement expliqué en reprenant les équations de propagation de  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$ .

Considérons une interface  $\Sigma$  entre un milieu 1, diélectrique caractérisé par  $\mu$  et  $\varepsilon$ , et un milieu 2 conducteur électrique parfait. Une onde plane incidente ( $\vec{E}_i, \vec{H}_i$ ) monochromatique polarisée selon l'axe  $y$  et se déplaçant selon  $z$  (direction normale à  $\Sigma$ ) va donner naissance à une onde plane réfléchi ( $\vec{E}_r, \vec{H}_r$ ) toujours perpendiculaire à  $\Sigma$ .

D'après la nature de la réflexion et la symétrie du système, l'onde réfléchi est une onde plane progressive de même fréquence et de même polarisation que l'onde incidente mais se propageant dans le sens opposé ( $-\vec{u}_z$ ). Sachant que la représentation complexe du champ

électrique de l'onde incidente est :

$$\vec{E}_{iy} = E_0 e^{j(\omega t - kz)} \quad (\text{A.32})$$

et que la condition aux limites à l'interface  $\Sigma$  est que la composante tangentielle du champ électrique est nulle ( $E_T=0$ ,  $H_N=0$ ), on a :

$$\vec{E}_i + \vec{E}_r = 0 \quad (\text{A.33})$$

alors l'onde réfléchie s'écrit :

$$\vec{E}_{ry} = -E_0 e^{j(\omega t + kz)} \quad (\text{A.34})$$

Le champ électrique résultant dans la cavité est alors :

$$\vec{E}_y = \vec{E}_i + \vec{E}_r = -2jE_0 \sin kz e^{j\omega t} \quad (\text{A.35})$$

donc

$$\vec{E}_y = 2E_0 \sin kz e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})} \quad (\text{A.36})$$

On peut donc écrire pour le champ électrique et le champ magnétique en suivant la même démonstration que :

$$\vec{E}_y = 2E_0 \sin kz \sin \omega t \quad (\text{A.37})$$

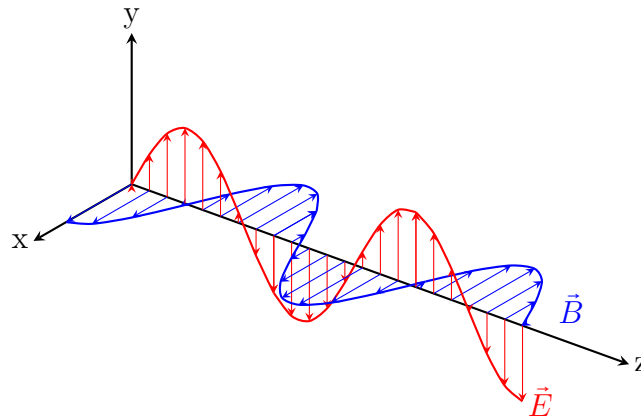
$$\vec{B}_x = 2 \frac{E_0}{c} \cos kz \cos \omega t \quad (\text{A.38})$$

Les champs électriques et magnétiques sont décrits par des produits de fonctions dont les arguments ne font pas apparaître de termes de propagation liant les variables de temps et d'espace. L'onde résultante de la superposition de l'onde incidente et réfléchie est donc stationnaire. Ainsi, chaque terme du champ oscille temporellement avec une amplitude qui dépend du point considéré de l'espace [32]. De plus, les champs  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  ne varient pas selon la même fonction et sont déphasés de  $\frac{\pi}{2}$ , ils sont donc en quadrature de phase. Le champ  $\vec{E}$  est donc maximum quand le champ  $\vec{B}$  est minimum (figure A.21).

Suite à la réflexion de l'onde incidente sur le piston, un régime d'ondes stationnaires est donc formé au sein de l'applicateur dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Le champ électrique est nul et le champ magnétique est maximum à chaque instant en tout point de l'interface  $\Sigma$  et dans les plans  $kz = p\pi$  situés à  $z = p \cdot \frac{\lambda_g}{2}$ .
- L'amplitude du champ  $\vec{E}$ , égale à  $|2\vec{E}_0 \sin kz|$ , est maximale dans tous les plans situés à  $z = (2p+1) \frac{\lambda_g}{4}$ . L'amplitude du champ magnétique est alors nulle.



Figure A.21 – Représentation des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  en quadrature de phase

Une onde stationnaire peut donc être formée dans une cavité monomode et il est possible de connaître la position des maxima du champ électrique, fonction de la longueur d'onde de coupure. On peut ainsi disposer la charge à chauffer au maximum du champ pour dissiper le maximum d'énergie dans le matériau. Les cavités monomode permettent également une amplification du champ par un phénomène de réflexions multiples. L'onde réfléchie sur le piston est renvoyée par l'iris et il y a réflexions multiples permettant l'amplification. Ces cavités sont donc dites résonantes et l'onde stationnaire formée est toujours alimentée en énergie venant de l'onde incidente générée par le générateur.

Connaissant la valeur de  $\lambda_g$ , imposée par la fréquence du générateur, il est donc possible de déterminer les modes de résonance possibles appelés modes propres et notés  $TE_{mnp}$  ou  $TM_{mnp}$  où  $p$  ( $z = p \frac{\lambda_g}{2}$ ) exprime la longueur de l'applicateur utilisée pour la résonance avec  $\vec{E} = 0$  au niveau de l'iris et du piston.

Dans le cas où le système n'a aucune perte, l'énergie emmagasinée permet d'augmenter indéfiniment l'amplitude du champ qui devient alors supérieure au champ d'excitation. Cependant, différentes pertes existent au sein de la cavité et se traduisent par une augmentation finie de l'amplitude de l'onde stationnaire. Parmi ces pertes, on compte les pertes ohmiques dans les parois de la cavité (conducteur imparfait). L'iris de couplage ou toutes les ouvertures et vis insérées dans la cavité génèrent également des pertes d'énergie notamment d'ordre thermique. Enfin, les pertes les plus importantes viennent des matériaux diélectriques insérés dans la cavité (isolants, échantillons...).

Toutes ces pertes induisent des perturbations du champ, des variations de la fréquence de résonance et donc de  $\lambda_g$ . En fonction des matériaux introduits (isolants, suscepteurs...) dans la cavité, la taille de l'applicateur (distance iris-piston) doit donc être ajustée afin de conserver le maximum du champ électrique ou magnétique au niveau de la charge à chauffer.

La cavité monomode résonante présente la particularité de pouvoir appliquer à une charge un champ dont l'amplitude est supérieure à celle de l'onde incidente. La puissance dissipée dans un matériau diélectrique étant directement proportionnelle à l'amplitude du champ (*Cf.* équation A.13), il est donc possible de chauffer des matériaux avec de faibles puissances. Cette situation est différente de celle des cavités multimodes où les niveaux de champs appliqués aux charges restent du même ordre de grandeur que le champ d'excitation.

## ii. Les cavités multimodes

Les cavités multimodes sont composées d'un applicateur qui est en général une enceinte métallique et pouvant atteindre des tailles supérieures à  $1 \text{ m}^3$  (applications industrielles). Les dimensions de l'applicateur sont très supérieures à celles du guide d'onde et par conséquent à la longueur d'onde de travail. Les ondes passent alors d'une propagation guidée à une propagation libre à leur entrée dans l'applicateur.

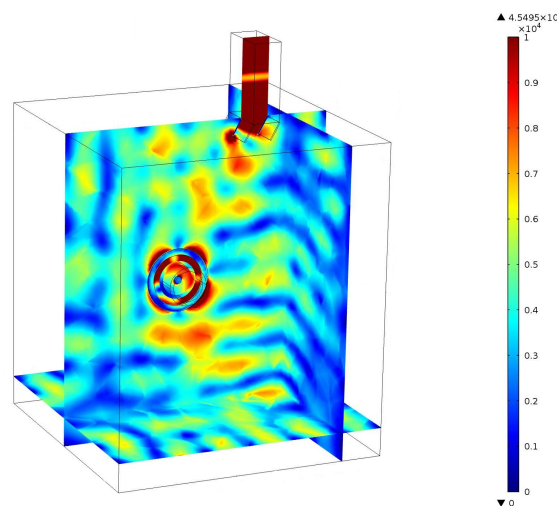


Figure A.22 – Représentation de la répartition du champ électrique (V/m) dans une cavité multimodes chargée

Les ondes se propagent donc dans toutes les directions de l'espace et se réfléchissent sur les parois métalliques conduisant ainsi à la superposition des ondes incidentes et réfléchies selon de multiples modes et de façon incontrôlée. Bien que des ondes stationnaires se forment, la distribution du champ est inhomogène dans la cavité (figure A.22). Il est alors préférable d'utiliser des brasseurs d'ondes (hélice métallique tournante) et des plateaux tournants (type micro-ondes domestique) afin d'homogénéiser (moyenne temporelle) le champ et l'énergie absorbée pour avoir un chauffage homogène des pièces. Il est difficile de connaître la position des maxima du champ dans une telle cavité. Cependant, ce type de four est très répandu car il présente l'avantage de pouvoir accueillir des pièces de grandes dimensions.

### III. L'alumine

#### 1. Elaboration de l'alumine $\alpha$ et $\gamma$

L'alumine est utilisée principalement comme produit intermédiaire dans la production de l'aluminium (plus de 90% de son utilisation). Cependant, ses propriétés (isolante, réfractaire, stable...) et son abondance lui ont permis de se développer dans le secteur industriel pour des applications techniques (prothèses, micro-électronique...). L'alumine peut être obtenue à partir de plusieurs précurseurs tel que la Gibbsite ou la Boehmite, composés minéraux de la Bauxite. Différents procédés de production de l'alumine à partir de ces précurseurs existent dont le plus répandu est le procédé Bayer (breveté en 1887). Ce procédé consiste en la dissolution de l'alumine contenue dans la bauxite par de la soude caustique afin de précipiter l'hydrate d'alumine. L'hydrate d'alumine ainsi obtenu est ensuite calciné pour obtenir l'alumine.

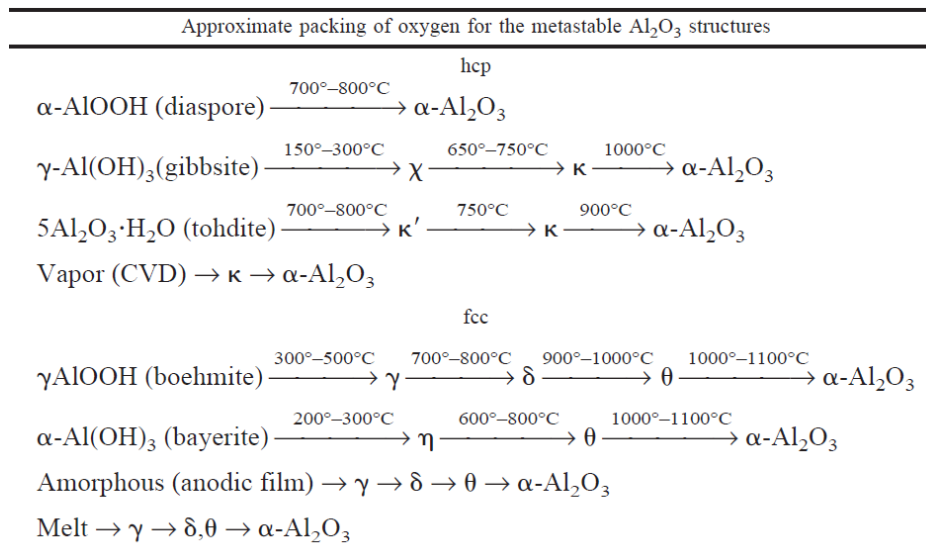


Figure A.23 – Séquences de transformation des alumines de transition cristallisant dans un empilement hexagonal compact (hcp) et cubique faces centrées (fcc) [33]

Cependant, le procédé Bayer ne permet pas la fabrication d'alumines ultra pures, il existe donc d'autres techniques pour obtenir de telles poudres. On peut notamment citer le procédé ex-alun, le plus répandu, qui consiste à dissoudre l'hydroxyde d'aluminium (produit par le procédé Bayer) dans un excès d'acide sulfurique et à le neutraliser à l'ammoniac sous forme  $NH_4Al(SO_4)_2$ , appelée alun d'ammonium. Ce produit est ensuite cristallisé par refroidissement puis calciné pour obtenir un résidu friable d' $Al_2O_3$ . Les alumines de transition (métastables) sont obtenues par décomposition thermique des hydroxydes

d'aluminium. Il existe une variété d'alumines de transition ( $\gamma, \delta, \theta, \chi, \kappa, \eta$ ) de différentes structures cristallographiques à partir desquelles l'alumine stable  $\alpha$  est obtenue par calcination. Les différences entre les séquences de transformation des différents précurseurs permet d'obtenir cette variété de structures cristallographiques sont décrites dans la figure A.23 [33].

## 2. Structures cristallographiques des phases $\gamma$ et $\alpha$

Dans la suite de l'étude les poudres de type  $\gamma$  et  $\alpha$  seront étudiées. Seules les données concernant ces deux structures cristallographiques sont donc présentées.

### a. Structure de l'alumine $\gamma$

La phase métastable  $\gamma$ , de densité théorique  $\rho_{th\gamma} = 3,6 \text{ g.cm}^{-3}$ , est obtenue par déshydratation de la boehmite. Lors de la déshydratation la structure est d'abord quadratique pour ensuite tendre vers une structure cubique (sans jamais atteindre une symétrie cubique parfaite).

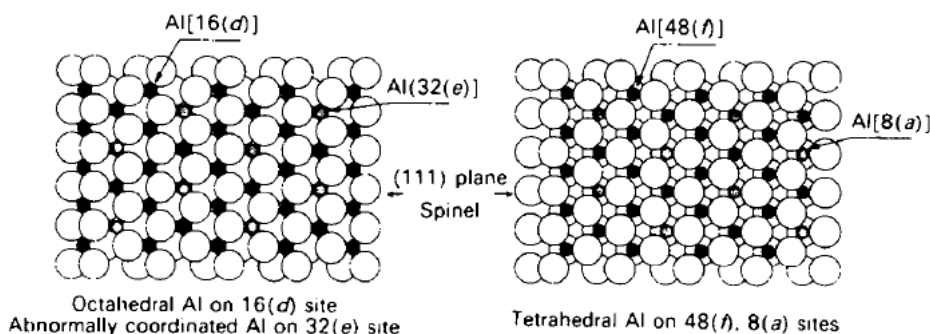


Figure A.24 – Représentation de la position des cations dans la structure cristallographique de type  $\gamma$  [34]

Elle peut être représentée comme un arrangement ordonné ou partiellement ordonné des cations dans les sites interstitiels d'un empilement compact d'anions oxygène dans un système cubique faces centrées. Les ions aluminium sont répartis dans les sites octaédriques 16d (taux d'occupation de 0,58), dans les sites octaédriques 8a (taux d'occupation de 0,84) et dans les sites 32e des positions spéciales du groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  (figure A.24).

### b. Structure de l'alumine $\alpha$

La phase stable  $\alpha$ , de densité théorique  $\rho_{th\alpha} = 3,987 \text{ g.cm}^{-3}$ , obtenue par calcination à haute température, cristallise dans un système type rhomboédrique appartenant au

groupe d'espace  $R\bar{3}c$  dont la maille primitive (de paramètres  $a = 5.128 \text{ \AA}$  et  $\alpha=55^{\circ}17'$ ) comporte deux groupements  $Al_2O_3$ . Sa structure est décrite par une maille hexagonale dont les paramètres sont

$$a = 4,759 \text{ \AA} \quad c = 12,991 \text{ \AA} \quad \alpha = \beta = 90^{\circ} \quad \gamma = 120^{\circ}$$

Les ions oxygène sont agencés dans un empilement hexagonal selon l'axe  $\bar{c}$  (axe de rotation ternaire) et les ions aluminium occupent les 2/3 des sites octaédriques.

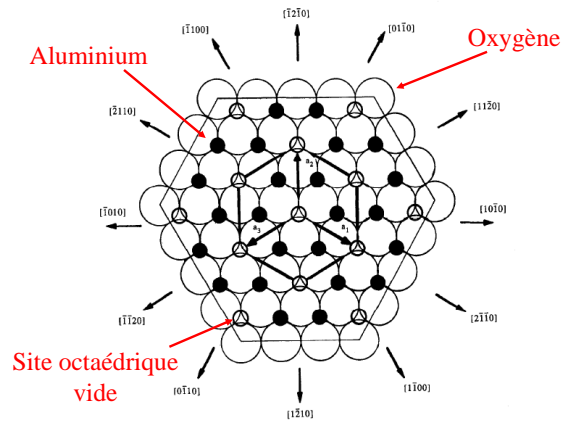


Figure A.25 – Projection du plan basal de l'alumine  $\alpha$  [35]

### c. Transformation de la phase $\gamma$ à $\alpha$

La transformation de phase des alumines de transition est une étape importante pour la maîtrise de la microstructure finale des matériaux denses ou la fabrication d'alumine  $\alpha$  nanométrique. En effet, la transformation s'accompagne d'une croissance granulaire qui constitue un obstacle majeur pour obtenir des microstructures à nanograins ou des poudres  $\alpha$  inférieures à la dizaine de nanomètres. Cette étape intervient à haute température afin d'atteindre l'énergie d'activation nécessaire et permet au niveau microscopique un réarrangement du réseau cubique faces centrées des anions oxygène en un réseau hexagonal compact (structure de l'alumine  $\alpha$ ). Ce réarrangement provoque alors un déplacement des ions aluminium sur de très courtes distances permettant ensuite de former l'alumine  $\alpha$ . La variation de volume due au changement de maille cristallographique entraîne un gain de masse volumique à la transformation de phase. Au niveau microstructural, la transformation de phase se traduit par un processus de transformation displacive non diffusive qui a été mis en évidence par Badkar *et al.* [36]. Ils ont montré qu'après la transformation, une microstructure composée de grains  $\alpha$  micrométriques contenant un réseau de pores interconnectés, était obtenue. Cette approche a ensuite été reprise et approfondie par différents auteurs et Dynys *et al.* [37] ont montré que la structure des colonies d' $\alpha$ - $Al_2O_3$  formées est constituée d'un seul cristal  $\alpha$ . La formation de ces monocristaux poreux d'alumine  $\alpha$  a été décrite par la suite comme étant due à des mécanismes couplés de réarrangement et de coalescence des grains (ou germes)  $\alpha$  formés [38].

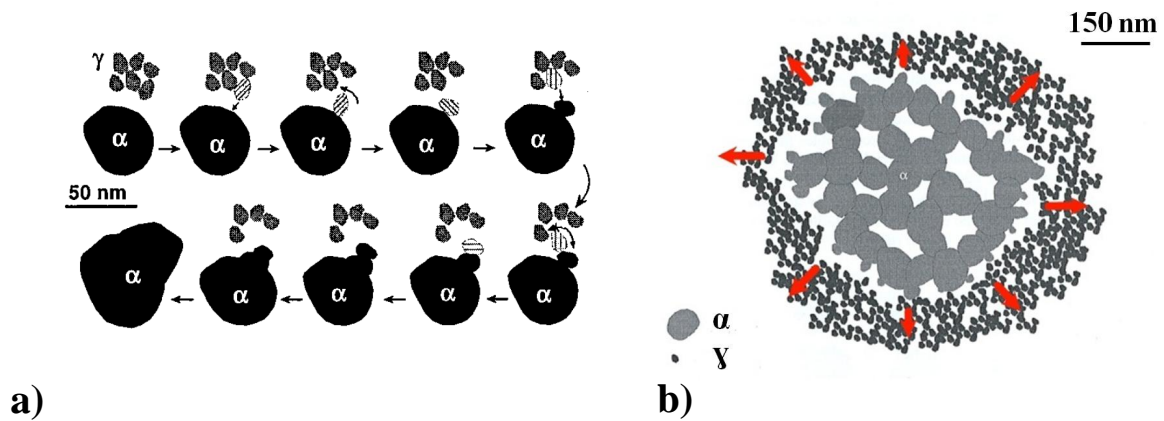


Figure A.26 – a) Réarrangement et coalescence des grains lors de la transformation de phase  $\gamma \rightarrow \alpha$  [39], b) croissance d'une colonie monocristalline poreuse d'alumine  $\alpha$

En effet, au voisinage d'un grain  $\alpha$  transformé, les cristallites  $\gamma$  vont se déplacer et s'orienter selon l'orientation du grain  $\alpha$  en mettant en relation leurs plans denses d'anions oxygène [40] (figure A.26.a). La transformation de phase s'amorce ainsi et le cristal  $\alpha$  grandit pour former une colonie. Cependant, les porosités laissées entre les cristallites entraînent une porosité intra-granulaire et la formation de grains à l'aspect vermiculaire. La croissance des colonies monocristallines se poursuit tant que les fronts de transformation de phases  $\gamma$ - $\alpha$  peuvent se propager (figure A.26.b). Le réarrangement granulaire augmente le gain de densité lors de la transformation de phase. Le gain total de densité à la transformation de phase est donc le gain lié au changement de maille cristallographique auquel s'ajoute le gain lié au réarrangement.

#### d. Propriétés diélectriques de l'alumine

L'alumine est un matériau diélectrique interagissant faiblement avec les micro-ondes à température ambiante et il est quasi-transparent aux micro-ondes. Cependant, comme la plupart des matériaux, ses propriétés diélectriques varient avec la température. La modification de ses propriétés lui permet de coupler plus facilement avec les micro-ondes à des températures avoisinant 1000°C. Pour cette raison, la majorité des travaux réalisés sur l'alumine en frittage micro-ondes a été menée à l'aide de suscepteurs, matériaux couplant fortement avec les micro-ondes, afin de chauffer l'alumine par conduction et/ou rayonnement aux températures auxquelles elle interagit plus facilement. Ces travaux seront détaillés ultérieurement dans la section correspondante au frittage micro-ondes d'alumine. L'évolution des propriétés diélectriques des matériaux avec la température et plus particulièrement dans notre cas de l'alumine est un paramètre important pour prédire le

comportement en frittage et adapter le procédé de chauffage micro-ondes. De plus, c'est un paramètre clé pour l'étude de l'interaction des micro-ondes avec la matière lors de simulations numériques. Cependant, l'obtention de tels paramètres est difficile et peu de mesures ont été réalisées. Les valeurs de permittivité des matériaux sont généralement mal connues d'autant qu'elles dépendent directement des caractéristiques du matériau considéré (nature, composition, taille des cristallites dans un compact pulvérulent...) de la température et de la fréquence d'excitation. Malgré le fait que certaines études montrent des résultats concluants, il est difficile de s'assurer que les valeurs de permittivité de nos poudres soient exactement les mêmes étant donné que leurs propriétés sont différentes. Cependant, les résultats obtenus dans les différents travaux varient peu et les valeurs de permittivité restent toujours du même ordre de grandeur.

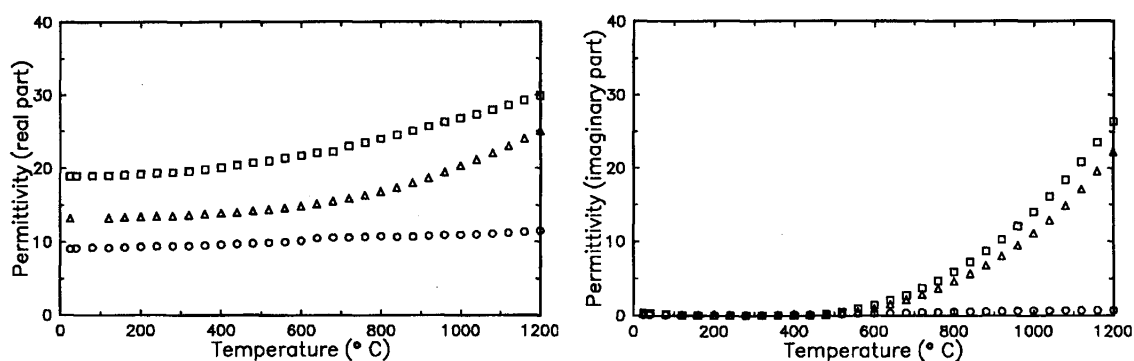


Figure A.27 – Mesure de la partie réelle (à gauche) et de la partie imaginaire (à droite) de la permittivité complexe de l'alumine ( $\circ$ ), de la zircone ( $\square$ ) et d'un composite d'alumine-zircone ( $\triangle$ ) [41]

En effet, Arai *et al.* [41] ont comparé des techniques de mesure de la permittivité complexe jusqu'à 1200°C sur plusieurs oxydes dont l'alumine. Les différentes configurations de mesure de la permittivité donnent des résultats similaires dont ceux obtenus par la technique de la cavité exposés sur la figure A.27. Dans le cas de l'alumine, la partie réelle de la permittivité augmente très peu jusqu'à 1200°C avec une valeur autour de  $\varepsilon' = 10$  tout comme la partie imaginaire  $\varepsilon''$  de l'ordre de 0,5. La tangente de pertes de l'alumine de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-2}$  à 20°C, évolue donc faiblement avec la température.

Dans le cas de la zircone, la tangente de pertes de 0,026 à température ambiante, augmente ensuite pour atteindre 0,86 à 1200°C. On comprend donc qu'il est difficile de chauffer l'alumine directement avec les micro-ondes contrairement à des matériaux comme la zircone dont les valeurs de permittivité augmentent fortement avec la température. Différentes études menées sur des alumines  $\alpha$  [42][43] montrent également des valeurs de permittivité relative en accord avec les résultats énoncés par Arai *et al.* De plus, certains auteurs

montrent l'influence de paramètres tels que le taux de porosité et la taille des grains [44] ou encore la concentration de dopants dans l'alumine [45][46].

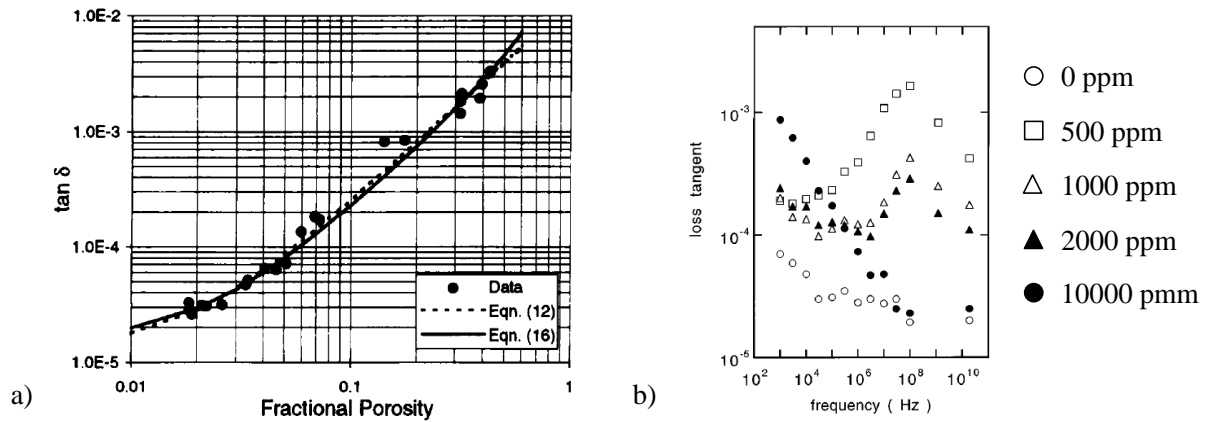


Figure A.28 – a) Effet du taux de porosité sur la tangente de pertes de l'alumine ( $\tan \delta$ ) [44], b) évolution de la tangente de pertes en fonction de la fréquence pour différentes proportions de MgO dans l'alumine [46]

La figure A.28.a montre que la tangente de pertes diminue quand le taux de porosité diminue jusqu'à atteindre des valeurs de  $10^{-4}$  quand la porosité est inférieure à 10%. Lors du frittage, la capacité de l'alumine à dissiper l'énergie électromagnétique diminue donc quand la densité augmente. La figure A.28.b met en évidence une influence du taux de dopant (ou d'impuretés) dans l'alumine sur ses pertes diélectriques. Dans le cas du MgO, on peut voir qu'un maximum de pertes est atteint avec 500 ppm de MgO, pour une fréquence de  $10^8$  Hz, proche de celle utilisée dans la suite de cette étude (2,45 GHz). Il est donc important de connaître avec précision la composition des poudres étudiées car la présence d'impuretés peut influencer de façon notable l'interaction de la poudre avec les micro-ondes et donc son frittage.

## IV. Frittage de l'alumine

Les travaux menés dans cette thèse portant sur le frittage micro-ondes d'alumine  $\alpha$  et  $\gamma$ , nous allons présenter différentes études réalisées sur le comportement en frittage conventionnel et micro-ondes de ces matériaux. Ces études serviront de référence pour l'analyse des résultats obtenus dans cette thèse, ainsi que pour la justification des phénomènes observés et des développements menés sur le procédé de frittage micro-ondes. L'influence des caractéristiques des poudres (surface spécifique, dopants, mise en forme...) et des conditions de frittage seront également mises en avant afin de justifier le choix des paramètres de notre étude qui seront développés ultérieurement.



## 1. Frittage conventionnel de l'alumine alpha

### a. Frittage de l'alumine alpha pure

L'alumine polycristalline  $\alpha$  est un des oxydes métalliques les plus couramment utilisés dans le monde industriel. De nombreuses études ont donc été réalisées afin d'améliorer le frittage de cet oxyde pour obtenir des matériaux denses avec les grains les plus fins possible. Dans cette optique et avec le développement des nouvelles technologies de synthèse des poudres, les études se sont tournées vers le frittage d'alumine submicronique. En effet, comme il a été montré en I.5.b., la diminution de la taille des grains, donc l'utilisation de poudres submicroniques, devrait permettre d'augmenter les vitesses de densification, de fritter à plus basse température et d'obtenir des microstructures plus fines que pour des poudres micrométriques.

Bernard-Granger *et al.* ont étudié le frittage d'une poudre d'alumine  $\alpha$  pure submicronique [17]. La poudre utilisée, d'une surface spécifique  $S_{BET} = 14 \text{ m}^2/\text{g}$  (taille des cristallites entre 100 et 150 nm), a été mise en forme par coulage (barbotine) pour obtenir des échantillons de 63% de densité à vert. Après déliantage les échantillons ont été frittés dans un dilatomètre selon la méthode CHR (Constant Heating Rate) à des vitesses de 1,6, 5 et 10,8°C/min jusqu'à 1500°C. Les résultats sont représentés sur la figure A.29.

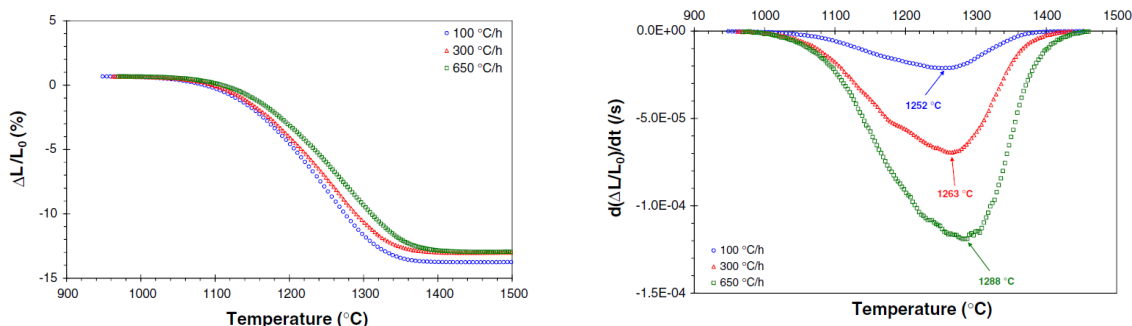


Figure A.29 – Retrait (à gauche) et vitesse de retrait (à droite) de l'alumine  $\alpha$  submicronique à différentes vitesses de chauffage selon Bernard-Granger *et al.*

[17]

L'augmentation de la vitesse de chauffage décale la densification vers les hautes températures, comportement déjà rapporté dans la littérature par différents auteurs [47] [48]. La trajectoire de frittage (*Cf.* figure A.6) tracée pour différents couples température/temps de palier, montre que la taille des grains dépend seulement de la densité et qu'une croissance rapide intervient au dessus de 90% de densité. Bien qu'il soit possible d'obtenir des densité supérieures à 92% avec des tailles de grains en dessous de  $0,5 \mu\text{m}$ , l'obtention d'alumine 100% dense avec des tailles de grains inférieures à  $1 \mu\text{m}$  semble difficile. Cette observation est similaire à celle faite par Wang et Raj [47].

De nombreuses publications traitent du calcul des énergies d'activation  $E_a$  du frittage de l'alumine afin d'identifier les énergies propres aux différents mécanismes de diffusion et à la croissance granulaire. Bernard-Granger *et al.* ont calculé  $E_a$  en utilisant la méthode CHR pour identifier les mécanismes mis en jeu dans une poudre submicronique lors du frittage. La valeur moyenne obtenue de  $1095 \pm 55$  kJ/mol est similaire à celle de 1000 kJ/mol calculée par Raether et Horn [49] (figure A.30) sur des poudres d'alumine  $\alpha$  de 200 nm. Cependant, l'explication donnée par les deux auteurs sur la valeur de cette  $E_a$  diffère. En effet, Bernard-Granger *et al.* expliquent cette valeur par la présence du mécanisme de diffusion aux joints de grains (de l'ordre de 420 kJ/mol) en série avec la réaction d'interface (ou création de défauts type Schottky de l'ordre de 630 kJ/mol) qui interviendrait pour des poudres nanométriques (mécanisme limitant).

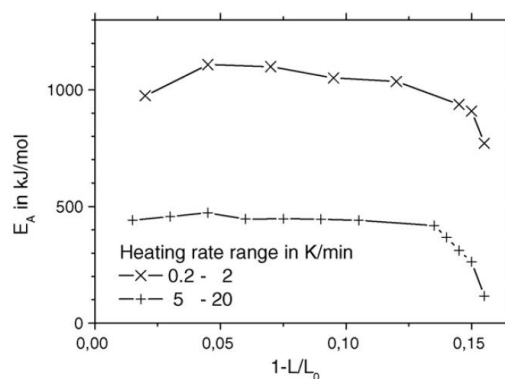


Figure A.30 – Energie d'activation en fonction de la densité pour des vitesses de chauffage entre 0,2 et 2°C/min et entre 5 à 20°C/min selon Raether *et al.* [49]

Raether *et al.*, qui ont réalisé le frittage de ces poudres submicroniques entre 0,2 et 2°C/min (figure A.30) mettent en avant un phénomène de grossissement granulaire, simultané à la densification pour de telles vitesses. A des vitesses de 5 à 20°C/min, Raether *et al.* montrent que l'énergie d'activation diminue à 450 kJ/mol. Ce résultat est en accord avec les données de Wang et Raj [47] et Young et Cutler [50], qui trouvent respectivement une  $E_a$  de  $440 \pm 40$  kJ/mol et  $480 \pm 42$  kJ/mol pour des tailles de cristallites équivalentes. Pour expliquer ce phénomène, Raether *et al.* montrent que la diminution d'énergie est due à la présence d'un gradient thermique (20°C/cm) au sein des échantillons pour des vitesses supérieures à 5°C/min. Cependant, cette hypothèse diffère de celle de Wang et Raj et de Young et Cutler qui décrivent cette valeur d'énergie d'activation comme seulement due à la diffusion aux joints de grains.

Les comportements observés et les diverses interprétations montrent qu'il est difficile de définir et de connaître avec certitude les mécanismes mis en jeu lors du frittage. C'est pourquoi, toute comparaison du frittage conventionnel avec un autre procédé de frittage doit alors être faite dans des conditions similaires afin que toute différence observée soit due à la méthode de frittage et non pas à une mauvaise interprétation liée au procédé.

Les différences d'énergie d'activation des mécanismes responsables de la densification et de la croissance granulaire ont été exploitées dans certaines études pour obtenir des matériaux denses tout en limitant la croissance granulaire. C'est le cas de Chen *et al.* [51] qui ont développé un procédé de frittage en deux étapes sur des poudres nanométriques d'oxyde d'yttrium. Selon eux, un chauffage rapide jusqu'à une température  $T_1$  suffisamment élevée pour atteindre des densités de l'ordre de 75% permettrait de figer la microstructure en rendant les pores instables.

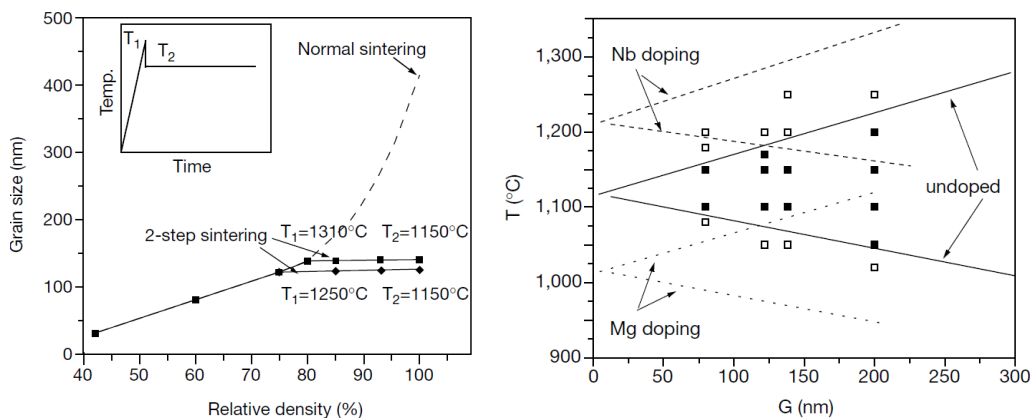


Figure A.31 – Comparaison de la trajectoire de frittage en frittage usuel (palier à température de frittage maximale) et avec le procédé deux étapes pour l'oxyde d'yttrium pur (à gauche) et "kinetic windows" définies par Chen *et al.* pour des poudres d'oxyde d'yttrium pures et dopées (à droite) [51]

Le réseau de joints de grains est immobilisé par les joints triples dont l'énergie d'activation de migration est supérieure à celle des joints. En diminuant ensuite la température à une température  $T_2$  suffisante pour activer la diffusion aux joints sans fournir assez d'énergie aux points triples pour migrer permet de densifier sans mouvement des joints et donc sans croissance granulaire. Chen *et al.* ont montré qu'il existe un intervalle de température ("kinetic window") dans lequel la température  $T_2$  (figure A.31) doit être comprise pour éliminer la porosité résiduelle en limitant la croissance granulaire.

Cette technique a fait ses preuves pour le frittage de différents matériaux tel que le carbure de silicium [52] et l'alumine submicronique. Li *et al.* [53] ont montré que l'utilisation d'un frittage en deux étapes sur de l'alumine  $\alpha$  permet d'obtenir des densités plus élevées en limitant la croissance granulaire (figure A.32). Ces résultats ne sont cependant pas en accord avec ceux de Katarina *et al.* [54] sur des cristallites de 150 nm montrant qu'au dessus de 95% la croissance granulaire s'accélère (figure A.32). Ces deux études montrent que le frittage en deux étapes sur l'alumine permet de retarder la croissance mais ne l'annule pas. Il paraît donc difficile même avec ce procédé d'obtenir des alumines 100% denses sans avoir de croissance significative.

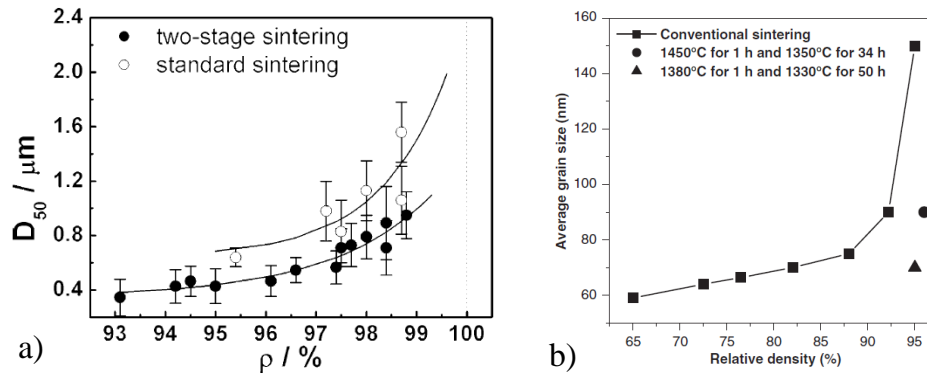


Figure A.32 – Comparaison des trajectoires de frittage de l'alumine alpha en frittage normal et avec le procédé deux étapes : a) alumine de 150 nm frittée par Katarina *et al.* [54], b) alumine de 10 nm frittée par Li *et al.* [53]

Ainsi, bien que le frittage deux étapes permette de maintenir une microstructure fine, les matériaux obtenus ne sont généralement pas entièrement denses et il reste une certaine porosité résiduelle difficile à éliminer même avec des temps de palier à  $T_2$  très longs ( $> 24\text{h}$ ). On voit donc apparaître une certaine limite à cette technique, notamment due aux temps de traitement, pour l'obtention de matériaux denses à grains fins. Le frittage conventionnel d'oxyde aux propriétés innovantes reste donc difficile, long et onéreux ce qui mène au développement et à l'utilisation de techniques de frittage alternatives telles que l'utilisation des micro-ondes.

Cependant, il existe des traitements complémentaires ou alternatifs au frittage conventionnel permettant d'obtenir des matériaux denses tout en limitant la croissance. C'est le cas du pressage isostatique à chaud utilisé par Bernard-Granger *et al.* [17] qui appliquent une pression sur des échantillons déjà frittés à  $1252^\circ\text{C}$  avec une porosité fermée avec un palier de trois heures. Le pressage est réalisé sous 200 MPa d'argon et  $1200^\circ\text{C}$  pendant quinze heures. Les échantillons sont transparents et denses à 100%. La taille des grains a augmentée de 30% pour atteindre  $0,55 \mu\text{m}$  mais elle reste inférieure à celle qui aurait été obtenue en frittage classique, même en deux étapes.

### b. Frittage de l'alumine alpha dopée MgO

L'utilisation de dopants peut permettre d'améliorer la densification ou limiter la croissance granulaire. Ces ajouts peuvent créer une phase liquide, rentrer en solution solide ou encore former une seconde phase, jouant ainsi un rôle essentiel sur le frittage. En effet, dans les oxydes, la diffusion se fait notamment grâce aux défauts ponctuels de type interstitiels ou lacunes. Or, la concentration de ces défauts est fixée par plusieurs paramètres (température, atmosphère) dont la nature et la concentration en dopants (ou impuretés). Nous allons donc voir l'influence du MgO sur le frittage de l'alumine.

Robert L. Coble [7] a été le premier à mettre en évidence un effet du MgO sur le frittage de l'alumine en 1961. Ses travaux sur l'obtention d'alumine polycristalline dense et transparente ont été ralentis par la présence de porosités résiduelles ou de fissures jusqu'au jour où il réalisa un frittage dans un four pollué par de l'oxyde de magnésium. Ce fut la première fois qu'il obtint une alumine transparente sans défaut. Il relia alors ce résultat à la présence du MgO. Suite à cette découverte, de nombreuses recherches ont été effectuées pour comprendre les mécanismes mis en jeu lors du frittage en présence d'oxyde de magnésium.

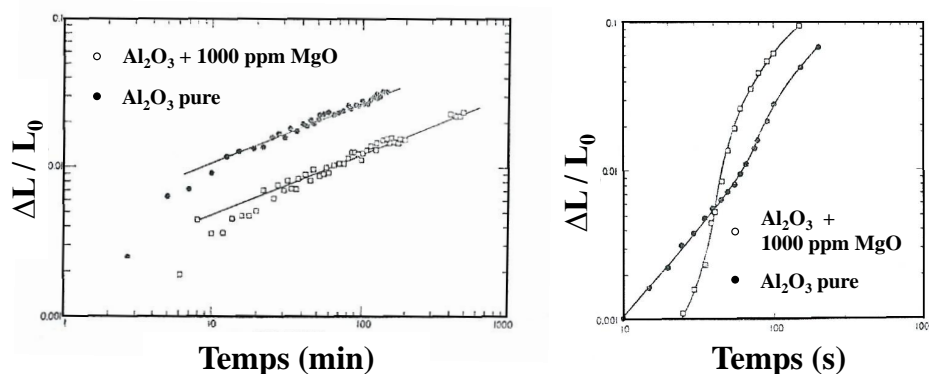


Figure A.33 – Courbes de retrait de l'alumine pure et dopée à 1000 ppm de MgO au début du frittage (à gauche) et en phase finale (à droite) d'après Jorgensen *et al.* [55]

Dans le cas de l'alumine, la diffusion de l'aluminium par interstitiels et de l'oxygène par lacunes sont les moteurs du frittage. L'introduction d'un dopant tel que MgO modifie l'électroneutralité du système. En réponse à cette perturbation, on observe une augmentation simultanée des lacunes d'oxygène et de la concentration en aluminium interstitiel. La création de ces défauts, moteurs du frittage, vont permettre de modifier les cinétiques de densification de l'alumine.

Une étude menée par Jorgensen *et al.* [55] en 1965 sur une alumine (taille initiale des grains de  $0,3 \mu\text{m}$ ) dopée avec 1000 ppm de MgO montre cependant que l'effet du MgO n'est notable qu'à un stade avancé du frittage. En effet, le retrait d'un échantillon dopé est plus faible qu'un échantillon d'alumine pure au début du frittage (vers  $1300^\circ\text{C}$ ) tandis qu'en phase finale du frittage (vers  $1535^\circ\text{C}$ ) on observe une augmentation de la vitesse de densification en présence de MgO (figure A.33). La comparaison des courbes de densification de l'alumine pure et dopée montre bien une augmentation significative de la densité en présence de MgO, au stade final du frittage. Ce résultat a également été décrit par Berry *et al.* [20] sur une alumine dopée avec 250 ppm de MgO à  $1600^\circ\text{C}$ .

Une explication de ce phénomène peut être apportée par l'étude de la localisation et de la forme du MgO, qui varie au cours du frittage. En effet, le MgO dont la solubilité

dans l'alumine est très faible va ségréger aux joints de grains au cours du frittage [56]. Cependant, en fonction du taux de dopant et de la taille des grains, il peut ensuite réagir avec l'alumine et former une phase spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) qui précipite également aux joints. Il existe donc une limite de solubilité qui a été définie par Carry *et al.* [57] par une carte de ségrégation/précipitation du MgO dans l'alumine à  $1500^\circ\text{C}$ , fonction du taux de MgO et de la taille des grains. On peut expliquer les résultats obtenus par Jorgensen *et al.* grâce à cette carte. Au début du frittage, donc aux fines tailles de grains, le MgO ségrège aux joints et diminue l'énergie de surface, moteur de la densification. Il augmente également le coefficient de diffusion superficielle qui se traduit par une augmentation de la mobilité des pores et donc du grossissement des grains. Ce phénomène explique que la densification est ralentie au stade initial du frittage en comparaison avec une alumine pure.

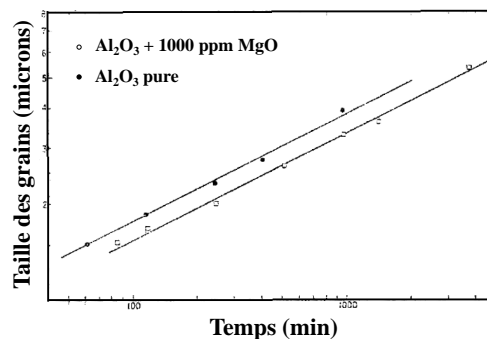


Figure A.34 – Evolution de la taille des grains de l'alumine pure et dopée à 1000 ppm de MgO au début du frittage à  $1535^\circ\text{C}$  [55]

Cependant, la présence de MgO augmente le coefficient de diffusion aux joints de grains de l'alumine [24]. Combiné à l'augmentation du nombre de défauts ponctuels créés par cet ajout et à l'augmentation de température, la diffusion est ensuite accélérée par rapport à l'alumine pure. De plus, dans le cas de Jorgensen *et al.*, l'alumine est dopée à 1000 ppm. Pour un tel taux, la carte de ségrégation/précipitation montre que la limite de solubilité du MgO est atteinte pour une taille de grains supérieure à 600 nm. Or, cette taille de grains est obtenue au bout de quelques minutes à  $1535^\circ\text{C}$  (figure A.34). Il y a donc formation de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  qui précipite aux joints de grains, réduit leur mobilité et ralentit la croissance granulaire. La taille des grains reste donc inférieure à celle de la poudre pure au stade final. La vitesse de densification étant inversement proportionnelle à la taille des grains, elle devient alors supérieure, ce qui explique le gain en densification sans croissance granulaire excessive.

L'ajout de MgO en tant que dopant dans l'alumine combine donc différents effets qui expliquent son influence positive sur le frittage. Il permet de ralentir la croissance granulaire, d'homogénéiser la microstructure (répartition étroite de la taille des grains) et donc d'augmenter la vitesse de densification en phase finale du frittage.

## 2. Frittage micro-ondes de l'alumine alpha

L'énergie micro-ondes est directement déposée au sein du matériau, cette technique permet donc de réduire considérablement la consommation énergétique par rapport aux méthodes de chauffage conventionnel. Des études comparatives ont effectivement montré que le frittage d'alumine par chauffage micro-ondes à 1600°C nécessite une consommation d'énergie de l'ordre de 4 kWh.kg<sup>-1</sup> alors que 59 kWh.kg<sup>-1</sup> sont nécessaires en frittage conventionnel [58].

Outre l'aspect énergétique, le chauffage volumique permet des vitesses de chauffe de plusieurs centaines de degrés par minute. Contrairement aux techniques de chauffage conventionnel limitées à une cinquantaine de degrés par minute, les micro-ondes permettent de chauffer rapidement jusqu'à une température à laquelle les mécanismes de densification sont favorisés. La possibilité de chauffer plus rapidement pourrait limiter la croissance granulaire. Les tailles de grains obtenues seraient alors plus petites qu'en conventionnel et les propriétés mécaniques des matériaux améliorées.

Cependant, l'argument majeur qui a principalement retenu l'attention des recherches entreprises en frittage micro-ondes, correspond aux différences de cinétiques de densification et de croissance granulaire observées par rapport aux méthodes conventionnelles. Cependant, bien que de nombreuses recherches mettent en avant un possible "effet micro-ondes", il a toujours été difficile d'identifier si cet effet est seulement dû au chauffage volumique ou bien si la présence du champ électromagnétique joue un rôle dans le processus de frittage. Différents problèmes ont en effet freiné l'identification et la quantification des effets observés. Ces problèmes viennent notamment des moyens de contrôle du procédé de frittage MO qui ne permettent généralement pas une comparaison directe avec le frittage conventionnel.

Nous allons donc analyser dans cette partie un ensemble d'études menées sur des alumines stables alpha en frittage MO et les comparer au frittage conventionnel. Les caractéristiques des procédés (type de cavité, utilisation de suscepteurs, mesure de température...) de frittage seront mises en avant pour l'analyse critique des résultats et la quantification des effets observés. L'influence de certaines de ces caractéristiques au niveau quantitatif sera développée plus en détails dans le chapitre C.

### a. Frittage de l'alumine alpha pure et dopée

De nombreuses études sur le frittage par micro-ondes de l'alumine alpha pure et dopée ont été menées depuis une vingtaine d'années. Plusieurs poudres, différentes au niveau de la surface spécifique ou des dopants ajoutés ont été frittées par ce procédé. L'alumine absorbe cependant très peu les micro-ondes à basse température à cause de ses faibles pertes diélectriques. La majorité des études réalisées à la fréquence la plus commune de 2,45 GHz ont donc été faites en configuration de chauffage hybride et dans des cavités multimodes. Cependant, nous verrons que le frittage direct d'alumine a également été étudié mais principalement en utilisant des fréquences plus élevées.

#### i. Frittage micro-ondes à 2,45 GHz

Brosnan *et al.* [59] ont réalisé le frittage micro-ondes hybride en cavité multimodes à 2,45 GHz d'une alumine 65 wt%  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 35 wt%  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopée avec 350 ppm de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 500 ppm de MgO. La cellule de frittage (isolant + suscepteur) est composée d'un creuset en alumine creux rempli de poudre de SiC (figure A.35.a) et entouré d'isolant fibreux (aluminosilicate). Des courbes de densification sont obtenues à partir d'essais interrompus (sans palier) pour des échantillons frittés à 10°C/min en conventionnel et 45-60°C/min en micro-ondes.

Brosnan *et al.* introduisent dans cet article l'importance des mesures de température et mettent l'accent sur les techniques de mesure sans contact tel que la pyrométrie, qu'ils ont utilisée. Ils décrivent comment nombre d'auteurs ont étudié le frittage micro-ondes en mesurant la température soit avec des thermocouples, soit avec des thermomètres à fibre optique dont le revêtement métallique peut altérer le champ électrique à l'endroit de la mesure et induire des erreurs de température. Ils décrivent également leur procédé spécifique de calibration de l'émissivité apparente  $\epsilon_a$  de leur alumine, qui est utilisée par le pyromètre pour calculer la température. L'étalonnage est réalisé en chauffant un échantillon dans un four conventionnel dont la température est connue et en ajustant  $\epsilon_a$  pour correspondre à cette température.

La comparaison des résultats de frittage obtenus en chauffage conventionnel et micro-ondes sont présentés sur la figure A.35.b. On constate une réduction d'environ 250°C de la température de frittage en micro-ondes et cet écart de température est indépendant de la densité. La mesure de l'énergie d'activation apparente du frittage est de  $85 \pm 10$  kJ/mol en micro-ondes à comparer aux  $520 \pm 14$  kJ/mol annoncés en conventionnel. L'hypothèse avancée par Brosnan *et al.* pour justifier cette diminution est une amélioration de la diffusion sous l'effet du champ électromagnétique, hypothèse précédemment énoncée par Tian *et al.* concernant une alumine dopée MgO frittée en cavité monomode [60].



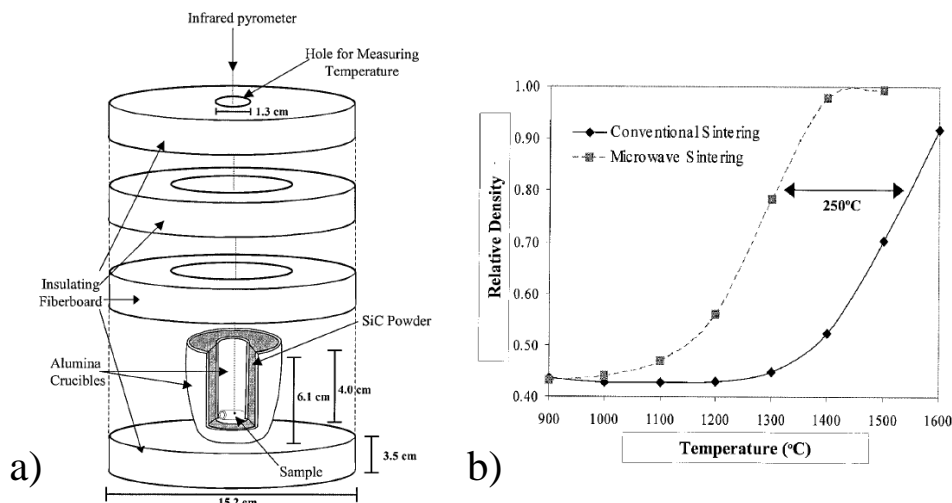


Figure A.35 – a) cellule de frittage utilisée par Brosnan, b) courbes de densification de l'alumine (65 wt%  $\alpha$  - 35 wt%  $\gamma$  dopée  $MgO + Y_2O_3$ ) obtenues par Brosnan *et al.* en chauffage conventionnel et micro-ondes hybride [59]

Cependant, les trajectoires de frittage en chauffage conventionnel et FMH, représentées sur la figure A.36, montrent une courbe unique pour les deux procédés. La présence des micro-ondes permet donc de diminuer les températures de frittage mais pas de limiter la croissance granulaire qui semble dépendre uniquement de la densité. Cette croissance n'est pas affectée par la présence du champ, la vitesse de chauffe ou la température de frittage.

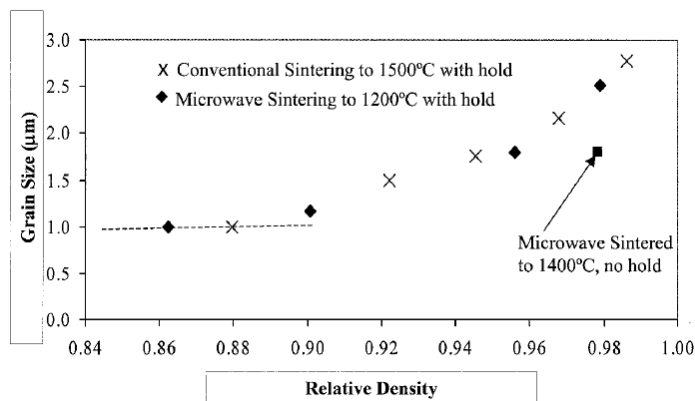


Figure A.36 – Trajectoires de frittage de l'alumine (65 wt%  $\alpha$  - 35 wt%  $\gamma$  dopée  $MgO + Y_2O_3$ ) obtenues par Brosnan *et al.* en frittage micro-ondes et conventionnel [59]

Dans cet article, le gain en densification apporté par les micro-ondes est considérable. Cependant, nombre de points sont contestables et peuvent avoir influencé les résultats. Tout d'abord, la poudre utilisée est un mélange d'alumine  $\alpha$  et  $\gamma$  avec un co-dopage. Le comportement de ces différents éléments en présence du champ peut varier et jouer

sur les mécanismes de densification et de croissance granulaire. Il est alors difficile de discerner si l'effet observé des micro-ondes est lié à un couplage de ces paramètres et si un gain équivalent aurait été obtenu avec une alumine  $\alpha$  pure. De plus, les températures de densification en conventionnel sont excessivement élevées. La mesure de température peut également être erronée. Bien que les auteurs aient pris conscience de l'importance d'une mesure fiable et juste pour une telle étude, leur protocole de calibration en four conventionnel n'est pas adapté. L'émissivité apparente obtenue dans cette configuration ne correspond pas à celle du four micro-ondes (environnement froid).  $\varepsilon_a$  peut être surestimée, ce qui entraînerait une sous-estimation de la température réelle au sein du four micro-ondes. De plus, les essais n'ont pas été réalisés à la même vitesse de chauffe en frittage conventionnel ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) et micro-ondes ( $45\text{-}60^\circ\text{C}/\text{min}$ ) alors que ce paramètre peut avoir des conséquences sur les mécanismes de densification et de croissance granulaire. Enfin, aucune discussion sur l'hybridité de leur système n'est faite et il est impossible de connaître la part du chauffage liée directement aux micro-ondes.

Cette étude montre des effets importants des micro-ondes sur le frittage d'alumine mais les conditions d'essais ne sont pas optimales pour permettre une valorisation des résultats, la quantification ainsi que l'identification des effets dus à la présence du champ. Il est difficile de porter un jugement et de savoir si les améliorations sont liées à des effets thermiques ou non-thermiques. Certains des problèmes évoqués dans cette étude (voire même d'autres) se retrouvent dans la majorité des recherches expérimentales sur le frittage micro-ondes.

Dans l'étude de Dé *et al.* en frittage hybride à 2,45 GHz [61], une alumine  $\alpha$  pure ( $4\text{ m}^2/\text{g}$ ) a été choisie pour comparer le frittage micro-ondes au conventionnel (avec la technique de fast-firing). Le frittage de grandes pièces (20 grammes de poudre) est réalisé à des vitesses supérieures à  $750^\circ\text{C}/\text{min}$ . Des plaques de SiC entourant l'échantillon servent de suscepteur en micro-ondes pour assurer un chauffage hybride. Ces auteurs montrent que les micro-ondes permettent d'obtenir des microstructures plus fines et uniformes avec des propriétés mécaniques améliorées par rapport au fast-firing. Cette amélioration serait due à une température plus uniforme dans l'échantillon grâce au caractère hybride du chauffage comparé au fast-firing pour lequel la source de chaleur est uniquement externe. Les auteurs interprètent donc ce gain à partir d'une meilleure uniformité du chauffage et non réellement en lien avec le champ. Cependant, il est difficile avec ce type d'expérience d'identifier les effets micro-ondes car la comparaison peut être erronée par la présence de gradients thermiques forts en fast-firing. De plus, un doute peut être émis sur le contrôle de la température réalisée à l'aide de thermocouples, mais aussi parce que les échantillons sont pré-frittés en fast-firing (pour éviter la fissuration due aux gradients). Ainsi, ces résultats ne permettent pas non plus de déterminer s'il existe des effets non-thermiques des micro-ondes sur le frittage de l'alumine.

Contrairement aux auteurs des deux précédents articles, Zhao *et al.* [62] ne voient pas d'effet des micro-ondes sur le frittage. Dans leurs recherches, ils n'obtiennent effectivement aucune amélioration des propriétés mécaniques d'une alumine  $\alpha$  pure (Baikowsky SM8, 99,98 wt%) par chauffage hybride en cavité monomode cylindrique, ce qui laisse à penser que la microstructure finale des échantillons est équivalente. Il faut préciser que les auteurs ont essayé de réaliser un frittage direct mais qu'ils n'arrivaient pas à contrôler la vitesse de chauffe et à empêcher la formation d'arcs électriques. Ils expliquent qu'ils ont utilisé un tube de SiC comme suscepteur (figure A.37) et montrent le caractère hybride de leur montage en comparant la vitesse de chauffe, à même puissance, de deux autres matériaux ( $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ ) aux pertes diélectriques différentes. Comme les vitesses diffèrent, le chauffage est selon eux hybride. Cependant, aucune comparaison n'est faite avec l'alumine qui a de faibles pertes. Le chauffage peut alors être indirect avec ce matériau. On ne trouve également aucune indication sur la calibration du pyromètre utilisé pour mesurer la température. Cependant, aucune amélioration n'est observée non plus pour la zircone. Zhao *et al.* concluent que les micro-ondes permettent de réduire les temps de frittage et l'énergie consommée par rapport au conventionnel mais qu'ils n'ont pas d'effet spécifique, non-thermique, sur le frittage.

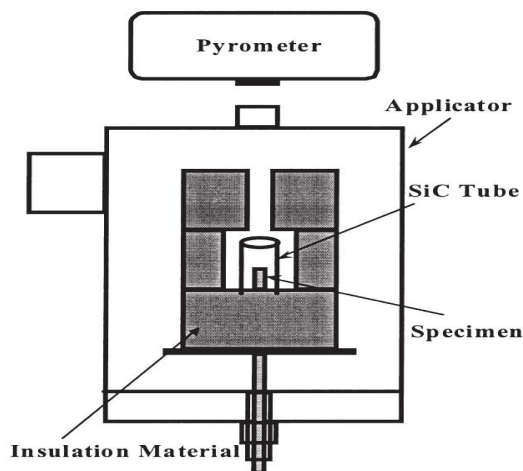


Figure A.37 – Configuration de l'échantillon et du suscepteur dans la cavité micro-ondes monomode de Zhao *et al.* [62]

Xie *et al.* [63] ont également étudié le frittage par micro-ondes d'une alumine  $\alpha$  pure (Ceralox APA 99,97%, 10 m<sup>2</sup>/g) mais cette fois dans une cavité multimodes. Un suscepteur en SiC a aussi été utilisé mais avec une configuration composée de piquets arrangés en cercle autour du creuset en alumine contenant les échantillons (figure A.38.a). Cette géométrie ouverte, comparée aux expériences précédentes, permet un couplage plus fort de l'alumine avec les micro-ondes, le suscepteur ne masquant pas le champ. La mesure de température est réalisée par pyrométrie pour ne pas perturber le champ, mais aucun détail n'est fourni sur la calibration de l'émissivité. Le chauffage des échantillons en micro-ondes est réalisé

à une vitesse de chauffe constante de  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$  entre  $800$  et  $1500^{\circ}\text{C}$ . Cependant, la vitesse est limitée à  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en conventionnel et les essais interrompus (pour la courbe de densification) sont faits avec un palier de 30 min en micro-ondes et 2h en conventionnel. Les courbes de densification obtenues sont présentées sur la figure A.38.b. Les échantillons frittés par micro-ondes ont une meilleure densification qu'en chauffage conventionnel à basse température, mais la différence de densité décroît quand la température augmente et la même densité finale est obtenue pour les deux procédés. Xie *et al.* ont donc mis en évidence que les micro-ondes accélèrent la densification à température intermédiaire et qu'on peut obtenir un matériau dense à  $1400^{\circ}\text{C}$  au lieu de  $1500^{\circ}\text{C}$ .

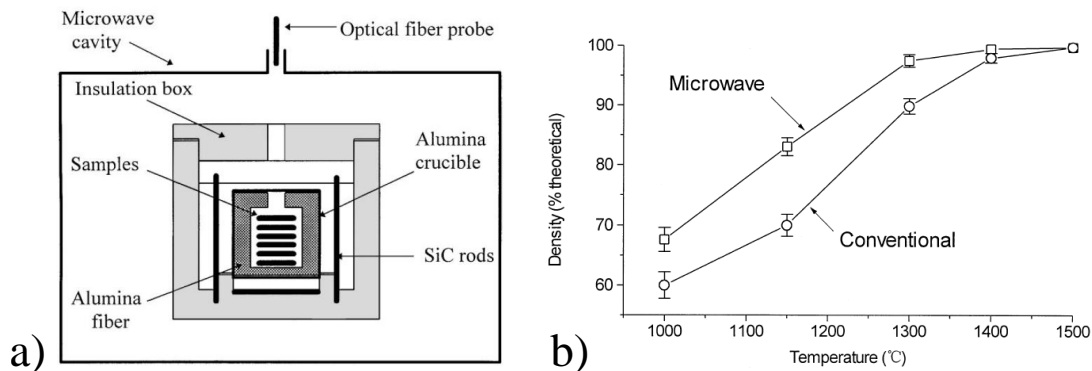


Figure A.38 – a) représentation de la configuration de frittage hybride utilisée en cavité multimodes et b) comparaison des courbes de densification de l'alumine  $\alpha$  en chauffage conventionnel et multimodes hybride obtenues par Xie *et al.* [63]

Xie *et al.* ont aussi étudié dans cet article le frittage de matériaux à plus grandes pertes diélectriques (composés Ce-Y-ZrO<sub>2</sub> et Pb-Mg-Zn-Nb-Ti (PMZNT)) que l'alumine. Le même comportement en densification est mis en évidence avec ces matériaux. Néanmoins, un point très intéressant lié à la comparaison des microstructures des matériaux chauffés en micro-ondes et conventionnel doit être évoqué. A 99% de densité, les composés à fortes pertes présentent après frittage micro-ondes une microstructure plus homogène et une taille de grains deux fois plus petite qu'en conventionnel. Les propriétés mécaniques (dureté, résistance à la rupture...) sont alors améliorées. Dans le cas de l'alumine, les microstructures sont cependant identiques pour les deux procédés, avec une taille de grains de  $2,5 \mu\text{m}$  (figure A.39) tandis que le temps de palier est inférieur en micro-ondes. D'après cette observation, le chauffage micro-ondes ne permet pas de limiter la croissance granulaire et d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alumine. Ce travail montre que la présence du champ semble bénéfique uniquement pour les matériaux à fortes pertes diélectriques. Xie *et al.* [64] ont également réalisé, dans les mêmes conditions, le frittage de poudre d'alumine  $\alpha$  dopée avec 500 ppm de MgO. La variation de densité avec la température et l'écart par rapport au conventionnel sont équivalents à ce qui a été démontré pour la poudre  $\alpha$  pure (Cf. figure A.38), et les trajectoires de frittage obtenues avec les

deux procédés sont superposés. La présence de MgO dans la poudre ne semble donc pas affecter la densification par rapport à l'alumine pure et la croissance granulaire est semblable à celle en chauffage conventionnel.

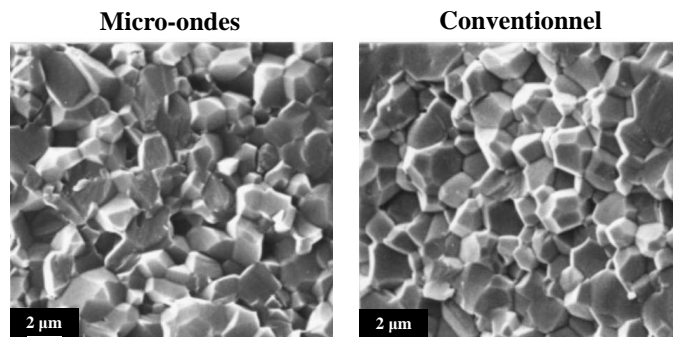


Figure A.39 – Micrographies MEB des microstructures des échantillons d'alumine  $\alpha$  frittés à 99% de densité en chauffage conventionnel et micro-ondes par Xie *et al.* [63]

Ces deux études de Xie *et al.* montrent que la densification est plus rapide en micro-ondes. Les auteurs font l'hypothèse que l'énergie d'activation du frittage est diminuée et les coefficients de diffusion augmentés. Ces facteurs seraient responsables de la croissance granulaire rapide observée (trajectoire de frittage identique au conventionnel) alors que les températures et temps de frittage sont réduits. Les effets des micro-ondes varient cependant pour les différents matériaux étudiés, ils sont donc fonction des pertes diélectriques des matériaux, ce qui met en évidence un effet non-thermique des micro-ondes sur les mécanismes de densification et de croissance granulaire.

La présence d'un "effet micro-ondes" non-thermique a été mis en évidence par Wang *et al.* [65]. Ces auteurs ont réalisé le frittage de films d'alumine, obtenus par une méthode sol-gel, de 0,18 mm d'épaisseur et 50% de densité, dans une cavité multimodes équipée de résistances électriques pour réaliser un chauffage hybride (figure A.40.a). Ce four peut être utilisé soit en mode chauffage conventionnel, soit en mode chauffage hybride. L'utilisation de films minces permet de s'affranchir des gradients thermiques et de s'assurer que les phénomènes observés sont uniquement liés au champ. La température des échantillons est mesurée par un pyromètre préalablement calibré avec un procédé original basé sur la mesure du point de fusion d'un alliage métallique.

Les films d'alumine ont été chauffés soit par chauffage conventionnel soit par chauffage hybride avec deux puissances des micro-ondes de 600 et 1000 W. La vitesse de chauffe était la même dans les trois expériences et la température maximale de 1160 ou 1200°C, maintenue pendant un palier d'une heure. La figure A.40.b présente les densités finales obtenues pour ces expériences. On constate qu'augmenter la puissance des micro-ondes permet d'augmenter la densification. Les paramètres de cette étude étant bien contrôlés

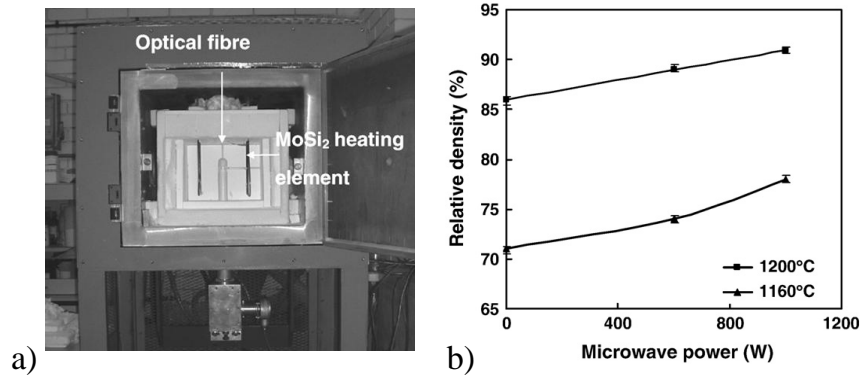


Figure A.40 – a) photographie du four de frittage micro-ondes hybride, b) variation de la densité relative des films à différentes températures en fonction de la puissance des micro-ondes selon Wang *et al.* [65]

et les essais faits dans les mêmes conditions de chauffe, ces résultats prouvent l'existence d'un effet micro-ondes qui dépend de la puissance utilisée. Les auteurs montrent que l'effet augmente avec la tangente de pertes du matériau et qu'il améliore la densification au stade initial et intermédiaire du frittage. Pour expliquer ce phénomène, ils évoquent la présence d'une force motrice supplémentaire liée à la présence du champ, appelée "force pondéromotrice", qui augmenterait le transport de masse.

## ii. Frittage micro-ondes aux fréquences supérieures à 2,45 GHz

On trouve également dans la littérature des travaux utilisant des fréquences supérieures ou égales à 28 GHz (longueur d'onde de l'ordre du millimètre). Ces fréquences permettent de diminuer les gradients thermiques dans l'échantillon, d'augmenter la capacité du matériau à coupler (tangente de pertes plus élevée donc plus de puissance dissipée) et donc de ne pas utiliser de suscepteur pour les céramiques à faibles pertes diélectriques. Il est ainsi possible de chauffer en direct l'alumine pour s'affranchir de tout effet du suscepteur et obtenir un effet maximum du champ sur le frittage.

Janney *et al.* [66][67][68] ont par exemple fritté en direct à 28 GHz dans une cavité multimodes une alumine pure qui a été dopée avec 0,1 wt% de MgO. Les mêmes conditions de vitesse de 50°C/min avec un palier d'une heure pour chaque essai interrompu ont été utilisées en chauffage conventionnel et micro-ondes. Une accélération de la densification en micro-ondes est observée avec une diminution de 150 à 400°C des températures de frittage par rapport au conventionnel (figure A.41). Des densités supérieures à 98% sont atteintes après 60 min à 1200°C, soit environ 100°C de moins que Xie *et al.* à 2,45 GHz [63] et une énergie d'activation apparente de 160 kJ/mol a été mesurée à comparer aux 575 kJ/mol nécessaires en conventionnel. Ces expériences montrent que l'énergie d'activation diminue considérablement en présence du champ.

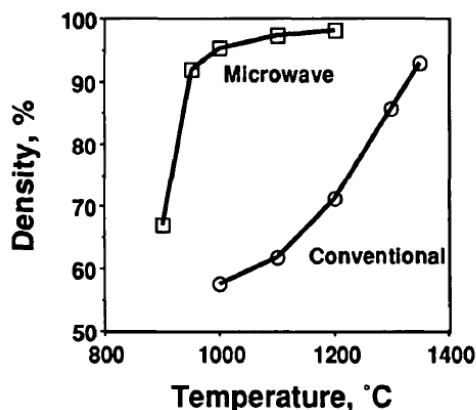


Figure A.41 – Comparaison du frittage micro-ondes direct à 28 GHz en cavité multimodes et du frittage conventionnel d'une poudre d'alumine dopée MgO d'après Janney *et al.* [67]

Bien que les températures de frittage soient encore plus faibles que dans la publication de Brosnan *et al.* [59], l'énergie d'activation mesurée est plus élevée. Or dans cette étude, les conditions de frittage sont plus comparables (même vitesse de chauffe en micro-ondes et CV) et surtout l'alumine est chauffée en direct. De plus, bien que la mesure de température soit faite avec un thermocouple, introduit dans un trou percé au sein de l'échantillon, les auteurs démontrent de différentes manières qu'il n'y a pas d'effet du champ sur la mesure. Cette appréciation est d'autant plus justifiée qu'à haute fréquence la présence d'un thermocouple perturbe moins le champ car les longueurs d'onde sont plus courtes qu'à 2,45 GHz.

Cette étude tend à démontrer que les mesures réalisées par Brosnan *et al.* sont erronées. Malgré tout, on constate avec ces résultats qu'à 1000°C l'alumine a déjà une densité supérieure à 95%, ce qui paraît étonnant ! Ces auteurs ont également étudié la croissance granulaire sous l'effet du champ. Pour cela, ils ont réalisé un recuit à 1500°C en chauffage micro-ondes et 1700°C en conventionnel, sur des échantillons pré-frittés et denses, afin d'étudier la croissance granulaire.

La microstructure des échantillons a été étudiée au MEB pour différents temps de recuit de 5, 10 et 40 min. Dans tous les cas, la microstructure obtenue avec les deux procédés est identique (figure A.42). Les tailles de grains et leur morphologie sont équivalentes alors que la température de recuit en micro-ondes est inférieure de 200°C. Les micro-ondes accélèrent donc la croissance granulaire. L'énergie d'activation de la croissance granulaire mesurée vaut 480 kJ/mol à comparer aux 590 kJ/mol en conventionnel. Cette diminution de 20% de l'énergie est bien en accord avec l'augmentation de la vitesse de croissance. Janney *et al.* ont aussi utilisé un substrat composé d'un monocristal de saphir. Ils ont enrichi ce monocristal avec un traceur  $^{18}\text{O}$  dont ils ont étudié la diffusion en chauffage conventionnel et micro-ondes à 28 GHz [69]. Ils ont noté une amélioration de la diffusion

en volume en présence du champ avec une diminution de l'énergie d'activation de 40% ( $650 \rightarrow 390$  kJ/mol) par rapport au chauffage conventionnel.

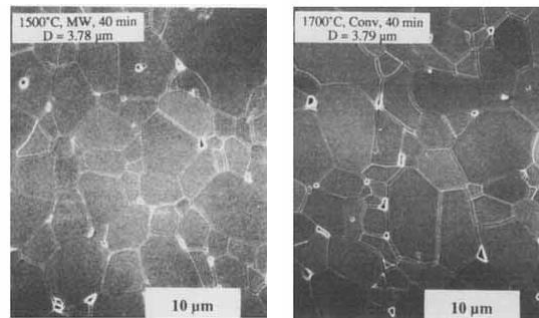


Figure A.42 – Comparaison des microstructures MEB des échantillons d'alumine de Janney *et al.* [69] après un recuit de 40 min à 1500°C en micro-ondes et 1700°C en conventionnel

Les différentes expériences présentées précédemment montrent que l'utilisation de hautes fréquences permet d'augmenter l'effet des micro-ondes sur les mécanismes de densification et de considérablement diminuer les températures et les temps de frittage par rapport aux études à 2,45 GHz. Cependant, les mécanismes de croissance granulaire sont également affectés et la croissance est plus rapide. Les trajectoires de frittage en conventionnel et micro-ondes devraient alors s'écarter de ce qui a été montré à basse fréquence. Enfin, il est à noter que l'effet micro-ondes se manifeste également dans les matériaux denses, étant donné la différence de cinétique de croissance obtenue avec des matériaux pré-frittés. Pour aborder les effets observés, Janney *et al.* ont émis différentes hypothèses. Il pourrait exister un couplage préférentiel des joints de grains avec les micro-ondes. Leur température serait alors plus élevée et la diffusion accélérée traduisant un effet thermique dû aux micro-ondes. Une autre hypothèse serait un couplage des défauts présents dans le volume et aux joints qui peut également influencer la diffusion et qui serait dans ce cas un effet non-thermique lié au champ. Ces recherches ne leur ont cependant pas permis de statuer en faveur de l'un ou l'autre des effets.

D'autres études à plus haute fréquence (35 GHz à 300 GHz) ont également montré que le frittage est à la fois plus rapide qu'en conventionnel et qu'à 2,45 GHz [70][71][72]. C'est le cas de Suidiana *et al.* [70] qui ont comparé le frittage conventionnel et micro-ondes à 28 et 300 GHz en cavité multimodes d'une alumine pure (99,8% - 8 m<sup>2</sup>/g). Le frittage a été réalisé jusqu'à 1700°C avec une vitesse de chauffe de 45°C/min pour les deux fréquences micro-ondes, mais de seulement 2°C/min en conventionnel. Les essais interrompus pour construire les courbes de densification comportaient un palier de vingt minutes. La comparaison des courbes pour les trois procédés est présentée sur la figure A.43. Si on compare au conventionnel, on constate que la densification à 300 GHz est déplacée vers les basses températures mais que l'écart décroît quand la température augmente.



Cependant, à 28 GHz, les températures de densification sont encore diminuées par rapport à 300 GHz et les échantillons sont complètement denses dès 1500°C. Ces résultats ne sont pas cohérents avec l'idée que l'effet micro-ondes augmente avec la fréquence. De plus, les résultats à 28 GHz sont très différents de ceux annoncés par Janney *et al.* car il est nécessaire de chauffer jusqu'à 1500°C pour obtenir une densité de 100%, même si les paliers en température sont plus courts et que la poudre n'est pas dopée. Malheureusement, les auteurs ne donnent pas d'explication pour le fait que la densification est ralentie à 300 GHz par rapport à 28 GHz. On peut penser que la profondeur de pénétration à la fréquence de 300 GHz est trop faible et que le chauffage des échantillons est hétérogène, même si les auteurs montrent que la taille des grains est homogène dans l'échantillon. De plus, à de telles fréquences, la tangente de pertes est plus élevée qu'à 28 GHz et l'échantillon doit donc mieux coupler et dissiper plus d'énergie. Les écarts observés entre les deux fréquences sont inexplicables, d'autant que la même vitesse de chauffe a été utilisée.

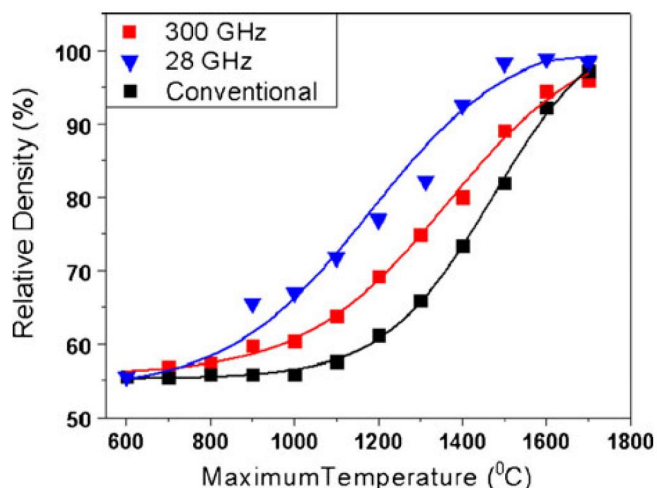


Figure A.43 – Comparaison des courbes de densification d'une alumine  $\alpha$  pure frittée en miro-ondes direct à 28 et 300 GHz et en conventionnel par Sudiana *et al.* [70]

Sano *et al.* [28] ont comparé comme Sudiana *et al.* le frittage de l'alumine à deux fréquences, mais cette fois à 30 et 83 GHz en cavité multimodes à 15°C/min jusqu'à 1550°C. Ils ont montré que la densité finale à 83 GHz (98%) est légèrement supérieure à celle obtenue à 30 GHz (97%). Les densités sont cependant équivalentes à celles mesurées pour un chauffage conventionnel, dont le cycle thermique n'est pas décrit. Les auteurs trouvent une augmentation de la contrainte à la rupture après un chauffage micro-ondes, justifiée par l'analyse des microstructures qui montre une taille de grains de quelques microns en micro-ondes et de 10 à 20 microns en conventionnel. Cependant, la taille de grains en conventionnel est anormalement élevée et on peut à nouveau se demander si les essais en conventionnel ont été réalisés avec un cycle thermique équivalent.

Pour les deux fréquences utilisées par Sano *et al.* on trouve des études comme celle de Fliflet *et al.* [73] réalisée à 35 GHz qui ne montre aucune amélioration de la densification pour une alumine alpha pure (AKP-50 Sumitomo) en chauffage micro-ondes. Ces résultats surprenants peuvent cependant être liés à la mesure de température par pyrométrie pour laquelle aucune information sur le protocole de calibration n'a été fournie et dont les auteurs sont conscients. A 83 GHz, Bykov *et al.* [74] obtiennent une énergie d'activation de seulement 100 kJ/mol, cohérente avec les résultats de Janney *et al.*, étant donné que la fréquence est plus élevée.

Bien que les hautes fréquences semblent augmenter les effets micro-ondes, les différentes études comme à 2,45 GHz montrent des effets variables et parfois discutables, bien que les matériaux et les conditions de frittage soient assez similaires pour tous les auteurs. Au final, même avec les études de Janney *et al.* il est difficile de définir si les effets liés à la présence du champ, dans le cas du frittage de l'alumine, sont thermiques ou non-thermiques. Pourtant, une étude réalisée par Bykov *et al.* [4] tend à confirmer l'hypothèse d'effets non-thermiques comme observé à 2,45 GHz par Wang *et al.* [65]. Dans cette étude, les auteurs ont utilisé des membranes denses d'alumine de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (pour limiter les gradients thermiques) percées de pores cylindriques de 60 nm de diamètre. En pratiquant des recuits à différentes températures en micro-ondes en utilisant une cavité multimodes fonctionnant à 30 GHz, ils ont constaté que la taille des pores diminuait progressivement quand ils augmentaient le temps d'exposition aux micro-ondes. En chauffage conventionnel, aucune modification n'a été observée dans les mêmes conditions. Ce résultat suggère que le champ augmente la vitesse du transport de masse le long de la surface de la membrane, phénomène qui est uniquement lié à la diffusion de surface dans cette configuration. Bien que cette expérience soit critiquable sur différents points (mesure de température, homogénéité du champ...), elle tend à prouver l'existence d'effets non-thermiques.

### iii. Discussion

L'analyse bibliographique réalisée sur le frittage micro-ondes de l'alumine  $\alpha$  montre des variations importantes du gain obtenu en utilisant les micro-ondes comme mode de chauffage. Il est notamment difficile de comparer les expériences et d'identifier l'effet des micro-ondes à cause des nombreuses différences existant entre les expériences qui peuvent se résumer à deux types de facteurs principaux : les facteurs inhérents aux matériaux utilisés et les facteurs liés à l'environnement de frittage.

Les facteurs inhérents aux matériaux sont liés principalement à la nature de la poudre utilisée. Les études utilisent des poudres différentes, dopées ou non, mises en forme par différents procédés. Or, les caractéristiques des poudres influent sur le comportement en frittage, notamment les dopants qui agissent sur les mécanismes du frittage.

Les facteurs inhérents à l'environnement de frittage jouent également un rôle majeur. Les conditions de frittage micro-ondes varient entre les auteurs. La majeure partie des expériences à 2,45 GHz, réalisées en frittage hybride, utilisent des cavités différentes et des suscepteurs dont la nature (SiC, ZrO<sub>2</sub>...) et la géométrie varient. Cet environnement peut modifier considérablement la répartition du champ au sein des échantillons et certaines configurations peuvent induire un frittage hétérogène des pièces. Il existe également des facteurs externes, liés à la méthodologie d'étude, qui limitent la comparaison avec le conventionnel et donc l'identification des effets micro-ondes. Par exemple, les cycles thermiques diffèrent entre les essais micro-ondes et conventionnels dans quasiment toutes les études, ce qui ne permet pas une comparaison rigoureuse des courbes de densification. Les vitesses sont toujours plus élevées en micro-ondes et la limitation de la croissance granulaire généralement observée en micro-ondes peut alors ne pas être entièrement due à la présence du champ. Cette méthodologie d'étude joue également un rôle important dans les calculs d'énergie d'activation apparente s'ils ne sont pas réalisés dans les mêmes conditions avec les deux procédés.

Un point important, soulevé par différents auteurs et qui influe notablement sur l'ensemble des résultats obtenus dans la littérature, est la méthode de mesure de la température dans une cavité micro-ondes. Etant donné qu'en frittage conventionnel l'incertitude sur la température est faible grâce à l'utilisation de thermocouples, cette méthode de mesure facile d'utilisation, a été choisie par de nombreux auteurs [70][4][75].

Cependant, Pert *et al.* [76] ont démontré que la présence d'un thermocouple peut localement perturber la distribution du champ électrique et thermique dans les échantillons. Beaucoup de chercheurs se sont alors tournés vers des méthodes sans contact (pyromètre). Or, ces méthodes sont extrêmement sensibles à une variation de l'émissivité et la mesure de température dépend de la calibration réalisée. Les protocoles de calibration utilisés par certains auteurs ne sont pas adaptés tandis que d'autres ne donnent pas du tout de détails. Cela met donc en doute la majorité des résultats obtenus dans la littérature et peut également expliquer les fortes variations des effets micro-ondes observés. Cependant, certains auteurs ont bien pris en compte ce phénomène et ont essayé d'affiner les mesures par pyrométrie en développant des méthodes de calibration innovantes [77][65], qui peuvent cependant être perfectionnés.

La comparaison de la densification en micro-ondes et conventionnel a aussi été freinée par la difficulté de mettre en place un suivi dilatométrique in situ du processus de frittage sur une cavité micro-ondes. La comparaison est toujours basée sur des essais interrompus, c'est à dire après refroidissement, et il n'existe pas de description du processus complet de densification pendant le frittage.

Cette discussion montre la difficulté d'identifier et de quantifier les phénomènes observés notamment à cause des limites fixées par les dispositifs expérimentaux. On comprend qu'il est important de comparer des matériaux aux propriétés équivalentes, dans les mêmes conditions expérimentales et avec des moyens de contrôle (mesure de températures, dilatométrie) adaptés pour permettre une comparaison directe avec le micro-ondes.

Ces conclusions ont été prises en compte dans les récentes études (2013-2014) de Zuo [57][78][79] réalisées à l'Ecole Nationale Supérieure de Mines de Saint Etienne. Ces auteurs, partenaires du projet ANR Furnace dans lequel s'inscrit cette thèse, ont mis en place conjointement à ce qui a été réalisé dans cette thèse, un système de frittage micro-ondes hybride en cavité multimodes entièrement contrôlé (mesure de température calibrée, dilatométrie in situ, contrôle des cycles de chauffe). Ce système permet d'obtenir une comparaison directe et systématique de la densification avec le chauffage conventionnel. Les mêmes études comparatives du frittage micro-ondes et conventionnel d'alumine (pure et dopée) que celles faites dans cette thèse ont été réalisées. Les résultats obtenus seront repris au chapitre D pour la comparaison et la discussion des résultats qui seront présentés en cavité monomode.

### 3. Frittage conventionnel de l'alumine gamma

De nombreuses études ont été réalisées sur les alumines de transition car elles présentent des spécificités intéressantes pour l'obtention de matériaux denses nanostructurés. En effet, contrairement à l'alumine  $\alpha$ , les surfaces spécifiques des poudres de transition peuvent être supérieures à  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui a intéressé de nombreux chercheurs en vue d'obtenir des microstructures des matériaux frittés les plus fines possibles en partant de grains très fins. Nous allons donc voir les résultats de certaines études réalisées sur de telles poudres pour définir les avantages et les limites de ces matériaux en frittage conventionnel. Ces résultats seront ensuite comparés au frittage micro-ondes afin d'étudier si des effets du champ peuvent être identifiés comme pour l'alumine  $\alpha$ , notamment au niveau de la transformation de phase, qui comme nous l'avons décrit précédemment est une étape importante de la densification pour l'obtention de grains fins.

#### a. Frittage de l'alumine gamma pure etensemencée

Les tailles de grains de l'ordre de la dizaine de nanomètres composant les poudres d'alumine de transition ont particulièrement attiré les recherches sur ces matériaux. En effet, la vitesse de densification est inversement proportionnelle à la taille de grains (*Cf.* équations A.4 et A.5), donc l'utilisation de poudres nanométriques devrait augmenter la vitesse de densification et permettre d'obtenir des matériaux denses nanostructurés.

Nous allons étudier le comportement en densification de ce type d'alumine afin de voir si cette prédiction théorique est observée expérimentalement. La figure A.44 présente les courbes de densification et de vitesse de densification d'une alumine  $\gamma$  pure de  $110 \text{ m}^2/\text{g}$  et ensemencée avec  $6\text{wt}\%$  d'alpha, obtenues par Legros *et al.* [40] à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  et  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $1450^\circ\text{C}$ . Les courbes de densification de l'alumine à  $0\text{wt}\%$  d'alpha montrent la présence de deux étapes de densification en fonction de la température, caractérisées par deux pics sur la courbe de vitesse de densification. La première étape correspond à la transformation de phase  $\gamma \rightarrow \alpha$  et la seconde à la densification en phase  $\alpha$ . On remarque qu'il existe un gain de densité à la transformation de phase qui correspond au changement de maille cristallographique et au réarrangement granulaire (*Cf.* A.III.2.c.). Les températures de la transformation de phase et de maximum de densification sont augmentées de plusieurs dizaines de degrés lorsque la vitesse de chauffe augmente. On constate que le gain à la transformation de phase augmente quand la vitesse de chauffe augmente, mais cela semble défavoriser la densification en phase  $\alpha$ .

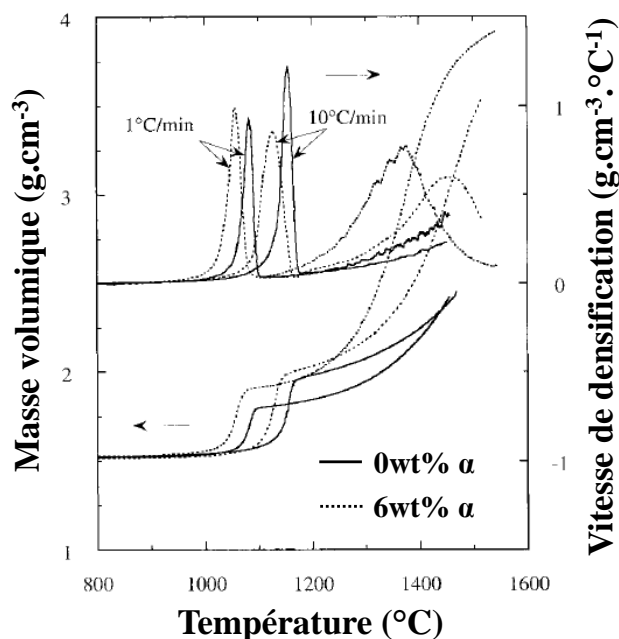


Figure A.44 – Courbes de densification en frittage conventionnel de l'alumine  $\gamma$  pure et ensemencée avec  $6\text{wt}\%$  d'alpha à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  et  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  [40]

La figure montre également le comportement en densification de l'alumine lorsqu'elle est ensemencée à  $6\text{wt}\%$  avec des germes  $\alpha$ . L'ensemencement avance la transformation de phase et augmente le gain de densité à la transformation avec une température du pic maximal de densification en phase  $\alpha$  qui diminue, et la densité finale qui augmente. L'utilisation de différents taux d'ensemencement montre que plus le taux augmente, plus le gain à la transformation et la densité finale sont élevés.

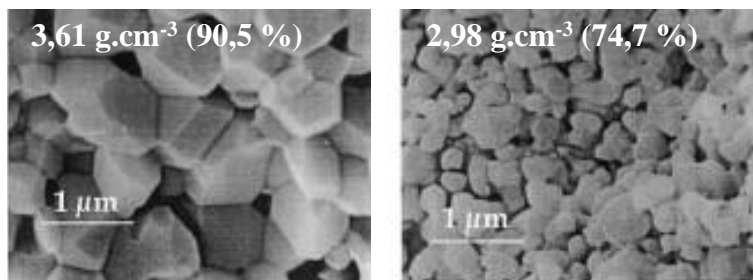


Figure A.45 – Microstructure des échantillons d'alumineensemencée avec 6wt% d'alpha après frittage à 1450°C à 1°C/min (gauche) et 10°C/min (droite) [40]

Il semble donc plus intéressant d'utiliser des aluminesensemencées si l'on veut réussir à obtenir des matériaux denses à relativement basse température pour limiter la croissance granulaire. Cependant, les densités finales des échantillons d'alumineensemencée à 6wt% (figure A.45) obtenues pour les deux vitesses sont faibles pour ce cycle thermique. Or, la taille des grains obtenue est de l'ordre du micromètre bien que les échantillons ne soient pas complètement denses. On ne distingue donc pas d'affinement de la microstructure par rapport aux alumines alpha qui permettent d'obtenir des tailles de grains équivalentes à 100% de densité. L'utilisation d'alumines de transitions pures ouensemencées pour obtenir des matériaux denses nanostructurés ne semble pas permettre une amélioration significative en frittage conventionnel par rapport à l'utilisation d'alumine  $\alpha$ . L'étape limitante est liée à la présence de la transformation de phase pendant laquelle une croissance granulaire est observée ainsi que la formation de colonies monocristallines poreuses (Cf. A.III.2.c.), dont les porosités intragranulaires sont difficiles à éliminer dans la suite du frittage, ce qui limite la densification mais pas la croissance granulaire.

L'utilisation des micro-ondes pour chauffer ce type de matériau pourrait être une alternative intéressante si des effets micro-ondes existent sur la transformation de phase et permettent de diminuer son effet "néfaste" sur la densification.

#### b. Frittage de l'alumine gamma dopée et/ouensemencée

L'utilisation de dopants avec les alumines de transition pourrait être une façon de limiter la croissance pendant la densification en phase  $\alpha$  et d'obtenir des matériaux plus denses sans croissance exagérée. Il est également intéressant de voir si ces ajouts peuvent modifier les mécanismes mis en jeu lors de la transformation de phase et diminuer son effet limitant pour l'obtention de nanograins.

La figure A.46 montre une synthèse des résultats de la littérature sur les effets des dopants sur la température de transformation de phase. Aucun effet n'est visible pour la majorité des dopants. Seuls quelques uns comme  $\text{TiO}_2$  ont une action sur la transformation de

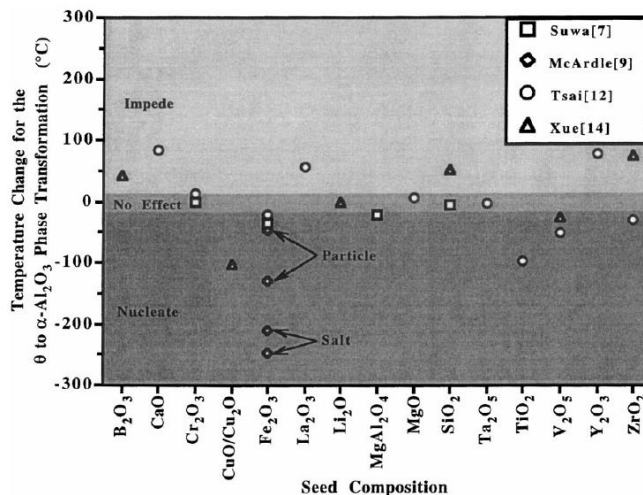


Figure A.46 – Synthèse de résultats obtenus dans la littérature sur l'effet de différents dopants sur la température de transformation de phase [80]

phase. Cependant, dans le cas de MgO, on peut voir qu'aucun effet n'est constaté. Ce dopant étant celui principalement utilisé dans l'alumine pour limiter la croissance granulaire, il ne permet donc pas d'influencer de façon notable les mécanismes à la transformation de phase. Cette constatation a également été faite dans l'étude de Legros *et al.* [39] qui a montré que la présence de MgO ne décale que de quelques degrés la transformation de phase et n'améliore pas la densification en phase  $\alpha$ .

#### 4. Frittage micro-ondes de l'alumine gamma

Contrairement au cas du frittage conventionnel, peu d'études ont été réalisées sur le frittage micro-ondes d'alumines de transition. Les premiers résultats ont été publiés en 1994 par Freim *et al.* [81] sur une alumine  $\gamma$  obtenue par synthèse en phase vapeur, méthode de synthèse permettant d'obtenir des poudres pures à haute surface spécifique ( $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Comme nous l'avons vu précédemment le frittage conventionnel d'alumine de transition de plus haute surface spécifique que l'alumine  $\alpha$ , ne permet pas d'obtenir des matériaux denses à grains fins. Ces résultats ont poussé Freim *et al.* à utiliser les micro-ondes pour tenter de densifier les alumines de transition sans dégradation des propriétés liée à la croissance granulaire.

Etant donné qu'en frittage conventionnel la croissance granulaire est favorisée à basse température et la densification à haute température ( $E_{\text{croissance}} < E_{\text{densification}}$ ), le chauffage rapide par micro-ondes permet d'atteindre rapidement les hautes températures, où les processus de densification sont prédominants. L'objectif de Freim *et al.* est de limiter la croissance granulaire en restant peu de temps à basse température, et ainsi modifier les séquences de transformations de phase et de densification pour produire des alumines

nanocristallines denses. Freim *et al.* ont fritté différents échantillons d'alumine  $\gamma$  (taille des cristallites  $< 20$  nm) de diamètre 1 cm, pressés à 350 MPa pour une densité à vert de 50%. Un frittage micro-ondes hybride a été réalisé en cavité multimodes avec un suscepteur en zircon. Les échantillons ont été chauffés à des vitesses de l'ordre de 200-250°C/min à différentes températures entre 1000°C et 1700°C.

Sample	Phases Present	XRD Diameter (nm)	BET Surf. Area m <sup>2</sup> /gm	Diameter (nm) (BET)	Theoretical Density (%)
Green	$\gamma/\delta$	21.3	63.9	25.6	~55
1000°C	$\gamma/\delta$	13.8	55.4	29.6	53
1100°C	$\gamma/\delta$	11.9	56.9	28.8	62
1200°C	$\alpha$	78.3	6.0	250	68
1300°C	$\alpha$	75.4	4.4	342	71
1400°C	$\alpha$	111.1	2.5	602	72
1500°C	$\alpha$	98.2	1.7	884	82
1600°C	$\alpha$	87.7	1.2	1253	87
1700°C	$\alpha$	>1000	—	—	89

Figure A.47 – Résultats obtenus par Freim *et al.* pour le frittage micro-ondes d'alumine de transition [81]

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau comparatif de la figure A.47. Une densité maximum de 89% est atteinte avec une taille de grains micrométrique pour une température de 1700°C. La taille des grains augmente considérablement entre 1100°C et 1200°C, intervalle de température correspondant à la transformation de phase. L'utilisation des micro-ondes semble avoir un effet négligeable sur cette transformation de phase car les températures de transformations sont équivalentes à celles obtenues en conventionnel. Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Rybakov *et al.* [82] qui observent une réduction de 80°C de l'apparition de la phase  $\alpha$  en frittage micro-ondes. Cette différence peut être liée aux techniques de mesures de la température utilisées par les deux auteurs. Bien que Rybakov *et al.* utilisent un thermocouple, ils montrent qu'il n'y a pas d'influence du champ sur la mesure alors qu'aucune démonstration de la justesse ou de l'erreur sur la mesure n'est faite par Freim *et al.*.

Contrairement à ce qui était espéré en utilisant de grandes vitesses de chauffe, Freim *et al.* n'ont pas réussi à obtenir une densification complète du matériau sans grossissement granulaire. De plus, la morphologie des poudres est modifiée lors du frittage (comme en frittage conventionnel) et la microstructure vermiculaire formée (figure A.48) est un obstacle pour l'obtention de matériaux denses à grains fins.

Les phénomènes observés dans cette étude sont équivalents à ceux obtenus en frittage conventionnel. Il n'y a pas d'améliorations notables avec le procédé de frittage ultra-rapide et une poudre d'alumine  $\gamma$  obtenue par synthèse en phase vapeur.



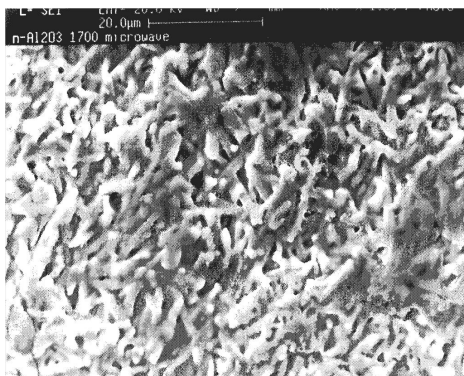


Figure A.48 – Image MEB de la microstructure de l'échantillon fritté à 1700°C par Freim *et al.* [81]

L'importance de la transformation de phase  $\gamma$  à  $\alpha$  sur la croissance anormale des grains lors du frittage d'une alumine nanocristalline a poussé Bruce *et al.* [83] à étudier l'effet de dopants sur la transformation de phase en frittage micro-ondes. Une cavité micro-ondes monomode TE<sub>103</sub> fonctionnant à 2,45 GHz a été utilisée pour fritter des échantillons, comprimés (CIP) à 414 MPa, à partir d'une poudre d'alumine gamma synthétisée par méthode Sol-Gel (taille des cristallites < 5 nm). Les dopants utilisés sont de l'oxyde d'yttrium (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de l'oxyde de calcium (CaO) et de l'oxyde de magnésium (MgO) ajoutés à hauteur de 1 wt% ( $\approx 10\,000$  ppm) dans l'alumine. Dans un premier temps, une comparaison du frittage de l'alumine pure de Freim *et al.* et Bruce *et al.* est effectuée avec une alumine dopée Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les densités obtenues par Bruce *et al.* avec l'alumine pure sont toujours inférieures à celles de Freim *et al.* (figure A.49). La taille des grains devient supérieure à partir de 1400°C et l'augmentation granulaire visible entre 1200°C et 1300°C est liée à la transformation de phase. La température de transformation de phase est plus élevée que celle annoncée par Freim *et al.* Les différences observées entre ces deux poudres peuvent s'expliquer de différentes façons. Tout d'abord, la faible densité à vert des échantillons de Bruce *et al.* de 42% à comparer aux 50% de Freim *et al.* joue sur la cinétique de densification et la température de transformation de phase en diminuant le nombre de sites de transformation. Une erreur de mesure de la température a également pu être commise étant donné que la méthode utilisée par Freim *et al.* (optical sensing probe) n'est pas adaptée et que le procédé de calibration utilisé par Bruce *et al.* pour leur pyromètre ne correspond pas à l'environnement réel de frittage.

L'ajout d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans l'alumine de Bruce *et al.* diminue d'une centaine de degrés la densification (figure A.49). La cinétique de croissance granulaire est décalée en température mais évolue comme pour la poudre pure. Il est important de noter que la limite de 1  $\mu$ m pour

les tailles de grains des échantillons de Bruce *et al.* correspond à la limite de détection de l'équipement de mesure utilisé. Cependant, cela montre comme pour Freim *et al.*, que ce type de poudre en frittage micro-ondes ne permet pas d'obtenir des microstructures plus fines qu'en conventionnel et que le dopant ne limite pas la croissance.

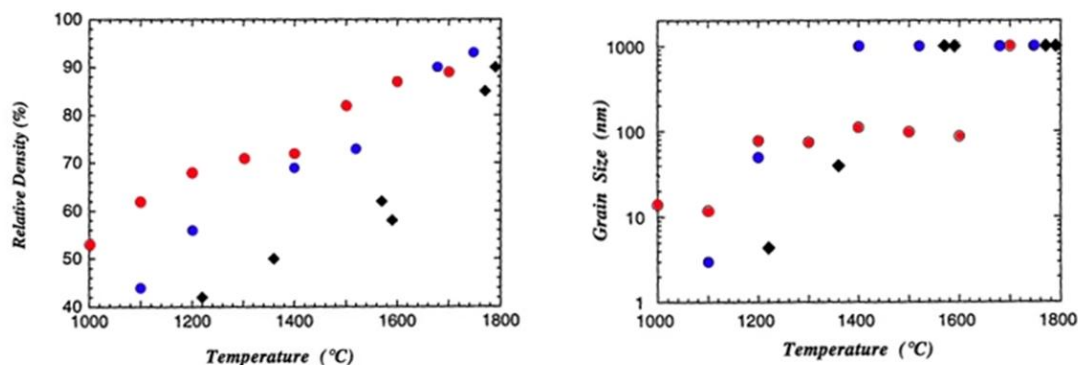


Figure A.49 – Evolution de la densité relative (à gauche) et de la taille des grains (à droite) en fonction de la température pour :  $\blacklozenge$  alumine  $\gamma$  pure de Bruce *et al.*,  $\bullet$  alumine  $\gamma$  avec 10 % d' $Y_2O_3$  de Bruce *et al.*,  $\bullet$  alumine  $\gamma$  de Freim *et al.* [83]

La figure A.50 présente l'évolution de la densité relative de l'alumine en fonction de la température selon la nature du dopant et son mode d'introduction (en poudre mélangée avec l'alumine ou ajouté en solution dans le cas d' $Y_2O_3$ ). On observe une dispersion anormale des résultats. En effet, pour deux échantillons frittés à la même température et avec le même dopant, des différences de densité relative de 20% sont atteintes. Cette dispersion résulterait d'une uniformité du chauffage et de phénomènes d'emballement thermique liés au creuset utilisé pour le frittage micro-ondes. Les résultats ne montrent pas de différence entre les dopants ou leur mode d'introduction bien que le dopage en MgO semble, d'après Bruce *et al.*, diminuer la croissance granulaire (au détriment de la densification du matériau).

L'utilisation des micro-ondes pour le frittage d'alumines de transition semble avoir une influence sur la transformation de phase d'après Rybakov *et al.* contrairement aux observations de Freim *et al.* et Bruce *et al.* Cependant le frittage micro-ondes ne permet pas d'obtenir des matériaux plus denses avec des microstructures plus fines qu'en conventionnel. L'utilisation de dopants permettrait de diminuer la température de frittage et de la transformation de phase, mais pas de limiter la croissance granulaire.

Ces deux études montrent l'importance de la poudre utilisée et de sa mise en forme sur la cinétique de densification. Il paraît évident que plus la poudre initiale est agglomérée, plus elle est difficile à mettre en forme, ce qui limite la densité à vert. Or, si la densité à vert n'atteint pas 50%, il est impossible d'atteindre des densités supérieures à 90% avec une alumine de transition.

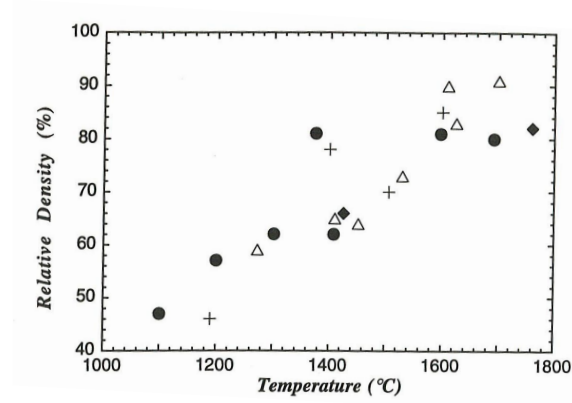


Figure A.50 – Densité en fonction de la température pour une alumine dopée avec : + 1 wt% d' $Y_2O_3$  ajouté en solution,  $\Delta$  1 wt% d' $Y_2O_3$  en poudre ;  $\bullet$  1 wt% de CaO en poudre ;  $\blacklozenge$  1 wt% de MgO en poudre [83]

La comparaison de ces travaux montre enfin l'importance d'un dispositif de frittage micro-ondes équipé de moyens de contrôle adaptés (température, dilatométrie...) afin de pouvoir identifier des effets éventuels du champ électromagnétique sur le frittage des matériaux céramiques.

# Chapitre B

## Caractérisation des poudres et frittage conventionnel

## Sommaire

---

<b>I.</b>	<b>Choix des poudres . . . . .</b>	<b>74</b>
<b>II.</b>	<b>Propriétés des poudres . . . . .</b>	<b>75</b>
1.	Caractérisation par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et en Transmission (MET) . . . . .	75
a.	Caractérisation des poudres $\alpha_{19}$ , $\alpha_{14.3}^{500}$ et $\gamma_{95_4}^{500}$ .	76
b.	Caractérisation des poudres complémentaires . . . . .	78
2.	Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX) . . . . .	80
3.	Caractérisation par Analyse Thermogravimétrique (ATG) . . . . .	81
<b>III.</b>	<b>Mise en forme des poudres . . . . .</b>	<b>84</b>
1.	La compression uniaxiale et isostatique à froid . . . . .	84
2.	Compressibilité des poudres . . . . .	85
3.	Protocole de compression des poudres d'alumine étudiées . . . . .	86
4.	Déliantage . . . . .	87
<b>IV.</b>	<b>Frittage conventionnel . . . . .</b>	<b>88</b>
1.	Dilatometre . . . . .	88
2.	Caractérisation des matériaux frittés . . . . .	88
a.	Mesures de la masse volumique . . . . .	89
i.	Masse volumique géométrique . . . . .	89
ii.	Masse volumique par immersion ou densité Archimède . . . . .	89
b.	Techniques céramographiques et observations microstructurales . . . . .	90
i.	Découpe et polissage des échantillons . . . . .	90
ii.	Révélation de la microstructure . . . . .	91
iii.	Observations microstructurales . . . . .	92
iv.	Estimation de la taille des grains . . . . .	92
3.	Frittage . . . . .	94
a.	Dilatométrie . . . . .	94
b.	Estimation de l'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) du frittage . . . . .	96
i.	Méthode de Wang et Raj . . . . .	96
ii.	Méthode de la Master Sintering Curve (MSC) . . . . .	97
c.	Frittage de l'alumine $\alpha$ pure . . . . .	100
i.	L'alumine $\alpha_{19}$ . . . . .	100
ii.	L'alumine $\alpha_6$ . . . . .	106
d.	Frittage de l'alumine $\alpha$ dopée MgO . . . . .	107

---

	i.	L'alumine $\alpha_{14.3}^{500}$ . . . . .	107
	ii.	L'alumine $\alpha_6^{500}$ . . . . .	111
e.		Frittage de l'alumine $\gamma$ . . . . .	112
	i.	Les alumines $\gamma_{953.3}$ et $\gamma_{959.4}$ . . . . .	113
	ii.	L'alumine $\gamma_{954}^{500}$ . . . . .	115

---

## I. Choix des poudres

L'alumine a été choisie comme matériau d'étude dans cette thèse car son comportement en frittage conventionnel a largement été étudié dans la littérature. Nous disposons ainsi de références multiples pour comparer avec les résultats présentés dans ce manuscrit. Le choix des poudres qui sera présenté par la suite permet une comparaison directe du frittage conventionnel et micro-ondes pour identifier d'éventuels effets micro-ondes sur les mécanismes de frittage et obtenir de nouvelles propriétés (développement de matériaux denses nanostructurés).

Trois poudres ont principalement été étudiées pour comparer le frittage micro-ondes au frittage conventionnel et quatre poudres complémentaires ont été utilisées pour la compréhension des phénomènes observés lors du frittage micro-ondes. Un codage a été utilisé pour nommer les poudres et faciliter la lecture et la compréhension des résultats présentés dans cette thèse selon :

$$\alpha s^{x_{MgO}} \text{ ou } \gamma s_{x_\alpha}^{x_{MgO}}$$

avec  $\alpha$  ou  $\gamma$  le type de poudre,  $s$  la surface spécifique ( $S_{BET}$ ),  $x_{MgO}$  le taux de MgO (en ppm) et  $x_\alpha$  le taux d'ensemencement en particules  $\alpha$  (en wt%). Pour les poudres non dopées,  $x_{MgO}$  n'apparaîtra pas.

Le code et les caractéristiques de chacune des poudres, fabriquées par l'entreprise Baikowski (France), sont décrits dans le tableau B.1. Les trois poudres principales de notre étude sont dénommées  $\alpha_{19}$ ,  $\alpha_{14.3}^{500}$  et  $\gamma_{95}^{500}$ . La poudre  $\alpha_{19}$  est une alumine stable de haute pureté qui permet une comparaison directe du frittage micro-ondes et du frittage conventionnel de l'alumine sans effet lié à la présence d'impuretés. La seconde poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  est une alumine alpha, de surface spécifique proche de  $\alpha_{19}$ , et dopée au niveau de l'alun avec 500 ppm de MgO. Elle a été retenue pour étudier l'effet du dopant sur le frittage micro-ondes. Le MgO a été choisi car il limite la croissance granulaire et permet d'obtenir des matériaux denses et à grains plus fins qu'avec  $\alpha_{19}$  (*Cf.* Chapitre A).

La troisième poudre principale,  $\gamma_{95}^{500}$ , est une alumine de transition dopée avec 500 ppm de MgO etensemencée à 4% en masse avec des grains d'alumine  $\alpha$ . Le frittage de cette poudre permettra de voir s'il existe un effet des micro-ondes sur la transformation de phase et sur la densification en phase  $\alpha$  après transformation. Cette poudre de haute surface spécifique est utilisée dans l'espoir d'obtenir en frittage micro-ondes des matériaux de densités équivalentes et à grains plus fins que les poudres  $\alpha$ . La présence de MgO et d'un ensemencement en  $\alpha$  sont utilisés respectivement pour limiter la croissance granulaire et réduire les températures de frittage.

Les poudres complémentaires  $\alpha_6^{500}$  et  $\alpha_6$  ont été choisies pour étudier l'effet de la surface spécifique des poudres, en présence ou non de MgO, sur le frittage par micro-ondes d'alumine  $\alpha$ . Enfin, les poudres  $\gamma_{953.3}$  et  $\gamma_{959.4}$  permettent d'analyser l'effet du taux de dopant et d'ensemencement sur la transformation de phase et la densification en phase  $\alpha$  et de quantifier les effets par rapport au frittage conventionnel.

Tableau B.1 – Code et caractéristiques des poudres d'alumines étudiées (données fournisseur)

Code	Type	Réf	MgO (ppm)	$\alpha$ wt%	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Grains ( $\varnothing_{BET}$ (nm))
$\alpha_{19}$	$\alpha$	BWP	0	0	19	75
$\alpha_{14.3}^{500}$	$\alpha + 10\%\gamma$	CR 15	500	0	14.3	100
$\alpha_6^{500}$	$\alpha$	CR6	0	0	6	250
$\alpha_6$	$\alpha$	CR6 D	500	0	6	250
$\gamma_{953.3}$	$\gamma$	8777	0	3.3	95	20
$\gamma_{959.4}$	$\gamma$	B 95	0	9.4	95	20
$\gamma_{95_4}^{500}$	$\gamma$	8965	500	4	95	20

Par la suite, nous décrirons les propriétés des poudres qui ont été analysées avec différentes techniques de caractérisation. Les protocoles de mise en forme des ces poudres ainsi que leur frittage conventionnel seront décrits. Une comparaison des résultats sera faite sur la base des courbes de densification, des vitesses de densification et des énergies d'activation apparentes de densification. Les techniques de caractérisation des matériaux frittés (mesure de densité, caractérisation microstructurale...) seront également détaillées.

## II. Propriétés des poudres

### 1. Caractérisation par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et en Transmission (MET)

Comme nous l'avons vu dans le chapitre A, la structure des poudres (tailles des cristallites, agglomération, présence d'impuretés...) peut avoir une influence sur le frittage. La structure des différentes poudres étudiées doit être comparée afin de mettre en évidence les différences pouvant affecter le frittage. Des techniques de caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et en Transmission (MET), ont été utilisées. Ces caractérisations permettront ainsi de valider les données fournisseur décrites dans le tableau B.1.



### a. Caractérisation des poudres $\alpha_{19}$ , $\alpha_{14.3}^{500}$ et $\gamma_{95_4}^{500}$

La caractérisation MEB de la poudre  $\alpha_{19}$  montre la présence d'agglomérats sphériques de taille comprise entre  $10 \mu\text{m}$  et une centaine de microns (figure B.1.a) et constitués de grains de taille  $\leq 100 \text{ nm}$ . Cette agglomération est liée au procédé de fabrication utilisé par la société Baïkowski pour la préparation des poudres. Une étape d'atomisation permet d'obtenir des agglomérats sphériques qui améliorent la coulabilité de la poudre et par conséquent sa mise en forme par compression. En effet, la figure B.1.b montre que les grains d'alumine ont une forme de type vermiculaire. Sans atomisation les agglomérats auraient des formes aléatoires ce qui diminuerait la coulabilité de la poudre et gênerait sa mise en forme (obtention de faibles densités à vert...).

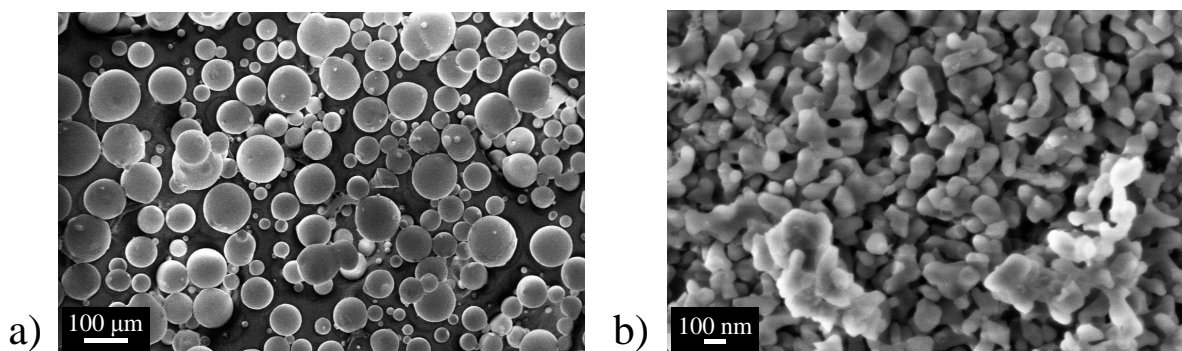


Figure B.1 – Images MEB de la poudre  $\alpha_{19}$  : a) taille et forme des agglomérats, b) taille et forme des grains

La forme vermiculaire observée est liée à une coalescence des grains lors de la calcination de la poudre. La caractérisation MET de cette poudre sur une image en champ clair (figure B.2.a) montre qu'un grain peut être constitué de l'association de plusieurs cristallites (différents patrons de diffraction sur un même grain) (figure B.2.b). On peut également remarquer la présence de grains de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  résiduels qui n'ont pas été transformés lors de la calcination à haute température.

La caractérisation de la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  au MEB (figures B.3.a et .b) montre également la présence d'agglomérats mais de dimensions ( $< 50 \mu\text{m}$ ) inférieures à ceux observés avec  $\alpha_{19}$ . Les grains ont une structure vermiculaire moins marquée mais leur taille est supérieure ( $\geq 100 \text{ nm}$ ) à ceux observés pour la poudre  $\alpha_{19}$ . Cette différence est liée à la surface spécifique de la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  qui est plus petite. Les images MEB et MET (figures B.3.b et .c) montrent également la présence d'agglomérats de grains d'alumine  $\gamma$  de l'ordre de 10 wt%, comme prévu dans les données fournisseur (Cf. tableau B.1). La présence de  $\gamma$  résiduelle est un facteur à prendre en compte pour l'étude de la cinétique de densification de cette poudre et sa comparaison avec les autres.

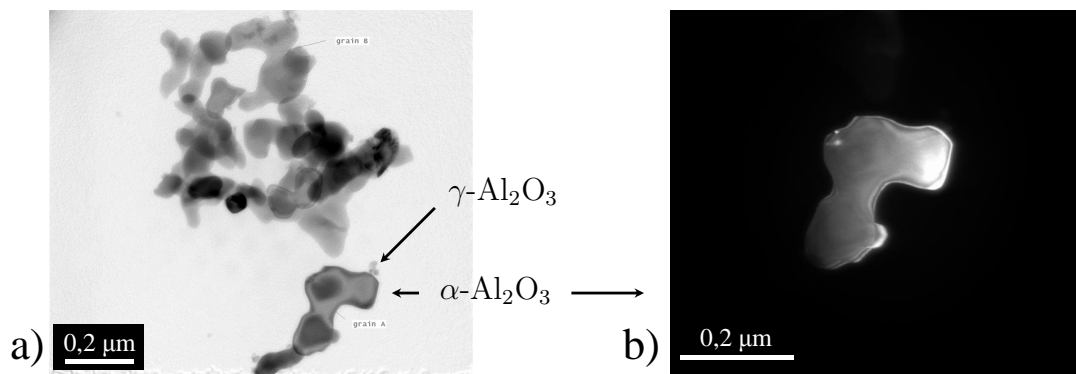


Figure B.2 – Images MET de la poudre  $\alpha_{19}$  : a) image en champ clair des grains, b) image en champ sombre d'un grain coalescé

Ces techniques de caractérisation ne permettent cependant pas de révéler la présence du dopant MgO ajouté dans la poudre. Etant donné que des différences sont visibles entre la poudre pure et la poudre dopée, leur comportement lors de la mise en forme mais également lors du frittage devrait être différent.

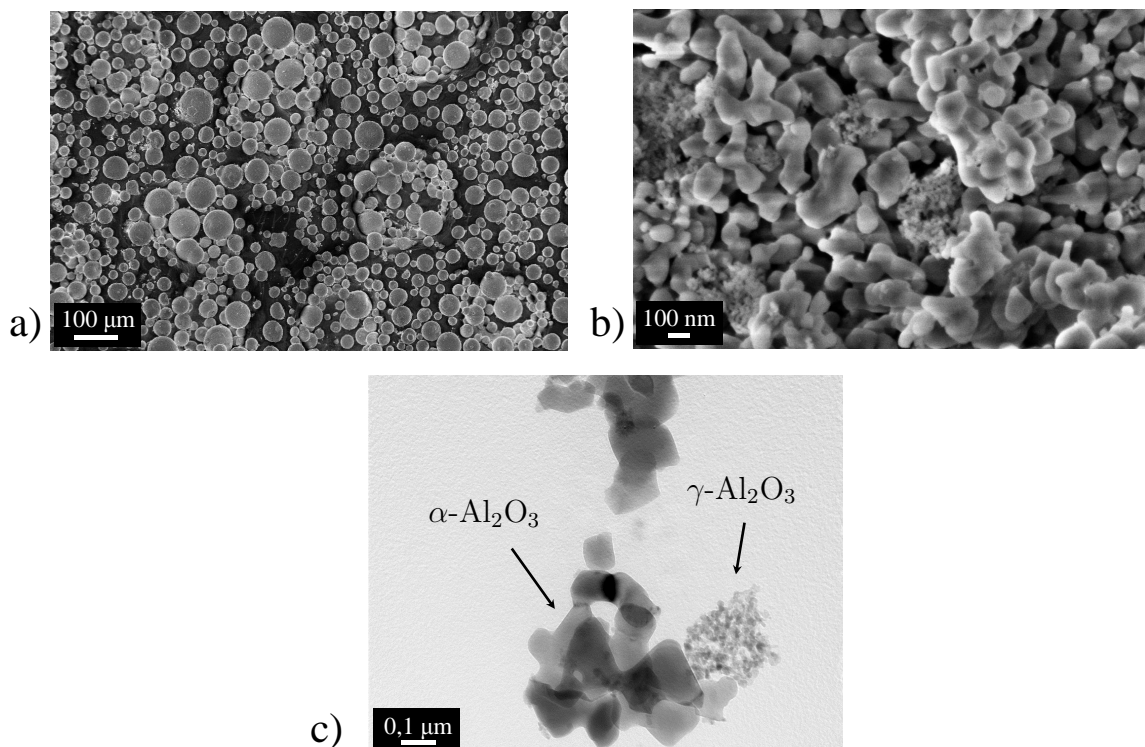


Figure B.3 – Images de la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  : a) image MEB des agglomérats, b) image MEB des grains, c) image MET en champ clair des grains d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  et de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

L'état d'agglomération et la taille des grains de l'alumine  $\gamma_{95_4}^{500}$  sont très différents de ceux des poudres  $\alpha$ . En effet, la poudre est constituée d'agglomérats de petite taille (quelques microns) et de morphologies diverses (figure B.4.a), avec des grains de l'ordre de 20 nm (figure B.4.b). La surface spécifique élevée (95 m<sup>2</sup>/g) due à cette taille de grains donne à la poudre une forte réactivité qui provoque l'agglomération incontrôlée des grains. Ce type de poudre a donc une coulabilité et une capacité de mise en forme bien inférieure à celles des poudres  $\alpha$  précédemment décrites. La figure B.4.b confirme que la poudre a bien étéensemencée avec des grains d' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'environ 100 nm.

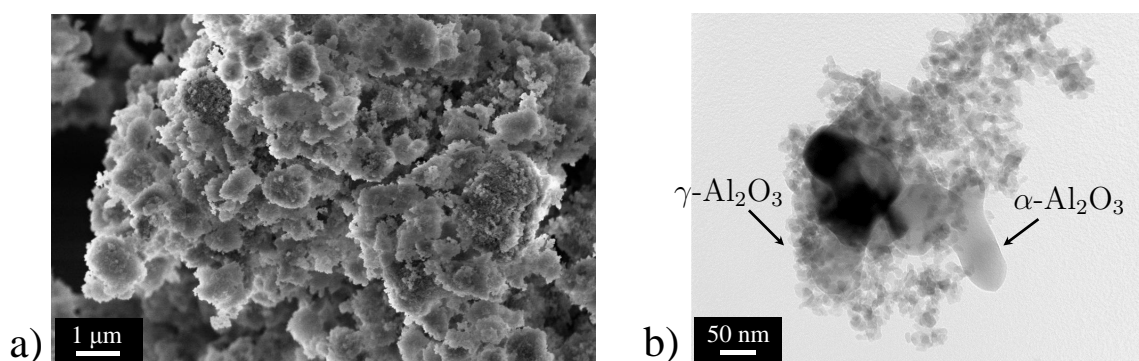


Figure B.4 – Images de la poudre  $\gamma_{95_4}^{500}$  : a) image MEB des agglomérats, b) image MET en champ clair des grains d' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### b. Caractérisation des poudres complémentaires

Les poudres complémentaires  $\alpha_6$  et  $\alpha_6^{500}$  d'alumine  $\alpha$  ont une surface spécifique de 6 m<sup>2</sup>/g. Elles ont été choisies pour étudier l'effet de la surface spécifique sur le frittage avec et sans MgO. La taille initiale des grains doit donc être plus élevée que celle des poudres  $\alpha_{19}$  et  $\alpha_{14.3}^{500}$ . Les images MEB réalisées sur ces deux poudres montrent effectivement la présence d'agglomérats sphériques ( $\leq 50 \mu\text{m}$ ) composés de grains d'environ 250 nm (figure B.5). La taille des grains correspond donc à la surface spécifique annoncée. Cependant, la structure vermiculaire est encore moins marquée que dans le cas de  $\alpha_{14.3}^{500}$ . Les grains ont une forme plus allongée et arrondie, ce qui devrait modifier la mise en forme et la cinétique de frittage par rapport aux autres poudres  $\alpha$ .

La caractérisation des poudres complémentaires de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne montre pas de différence notable avec la poudre  $\gamma_{95_4}^{500}$  (figure B.6). Ces poudres ayant la même surface spécifique, les tailles de grains observées sont équivalentes et des agglomérats de formes incontrôlées sont également observés. Les poudres  $\gamma_{95.4}$  et  $\gamma_{95.3}$  ont donc une structure équivalente à  $\gamma_{95_4}^{500}$  et les variations qui pourraient être observées au niveau de leur mise en forme ou du frittage seront seulement fonction du taux de phase  $\alpha$  et/ou de la présence de MgO.

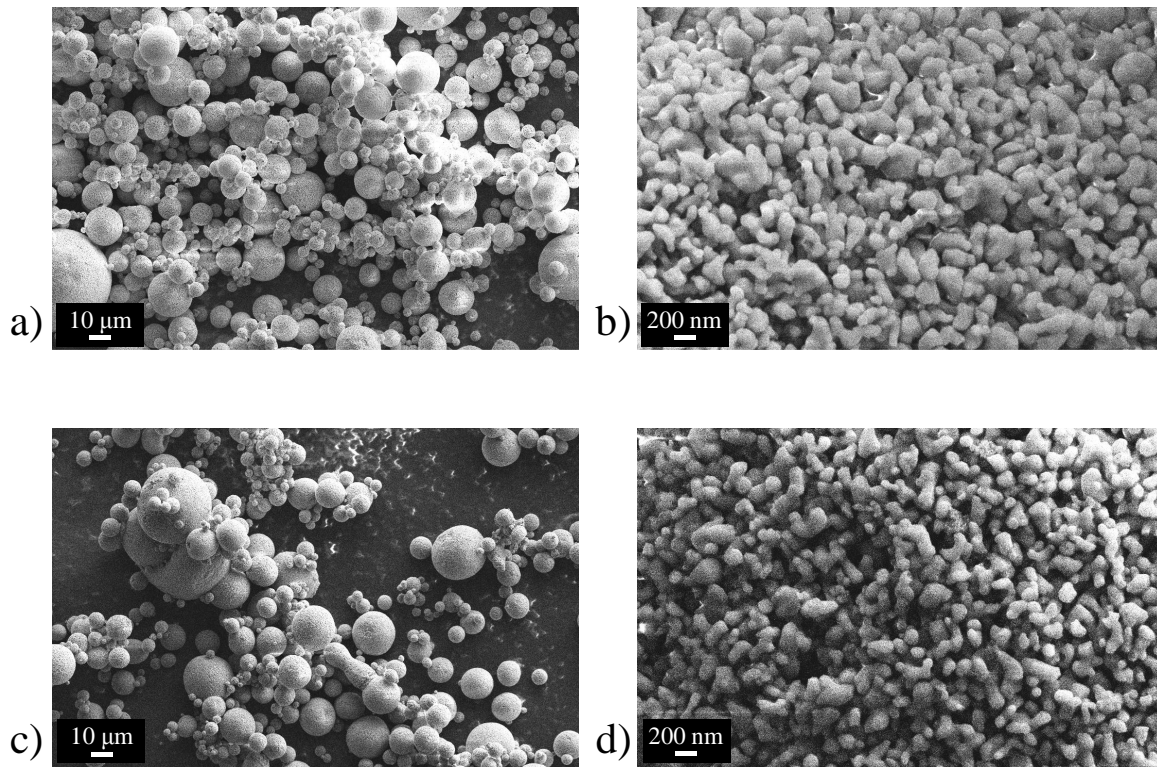


Figure B.5 – Images MEB des poudres  $\alpha_6^{500}$  et  $\alpha_6$  : a) agglomérats de  $\alpha_6^{500}$ , b) grains de  $\alpha_6^{500}$ , c) agglomérats de  $\alpha_6$ , d) grains de  $\alpha_6$

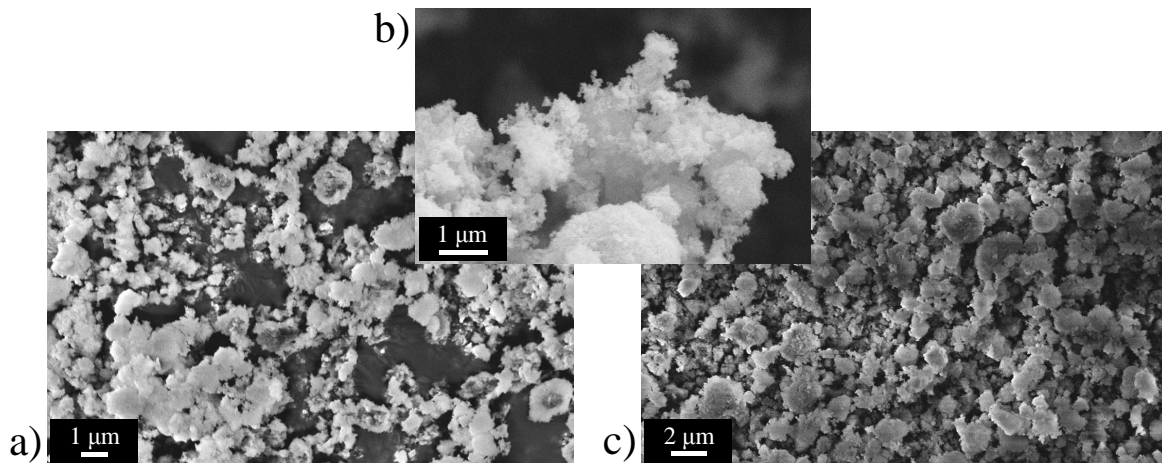


Figure B.6 – Images MEB des poudres  $\gamma_{953.3}$  et  $\gamma_{959.4}$  : a) agglomérats de  $\gamma_{953.3}$ , b) grains de  $\gamma_{953.3}$ , c) agglomérats de  $\gamma_{959.4}$

## 2. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les propriétés physico-chimiques des matériaux (cristallisés) et qui donne la structure cristalline du produit analysé. Des essais de DRX ont été menés sur les poudres pour identifier les phases cristallines présentes et déterminer si le MgO avait un effet notable sur la structure.

L'analyse des diffractogrammes de la figure B.7 montre que les spectres obtenus pour les aluminés  $\alpha_{19}$  et  $\alpha_{14.3}^{500}$  sont identiques. Ils correspondent tous les deux à un système de type rhomboédrique appartenant au groupe d'espace  $R\bar{3}c$ . La présence de MgO ne modifie pas la structure de l'alumine et l'oxyde est présent en trop faible quantité pour être détecté.

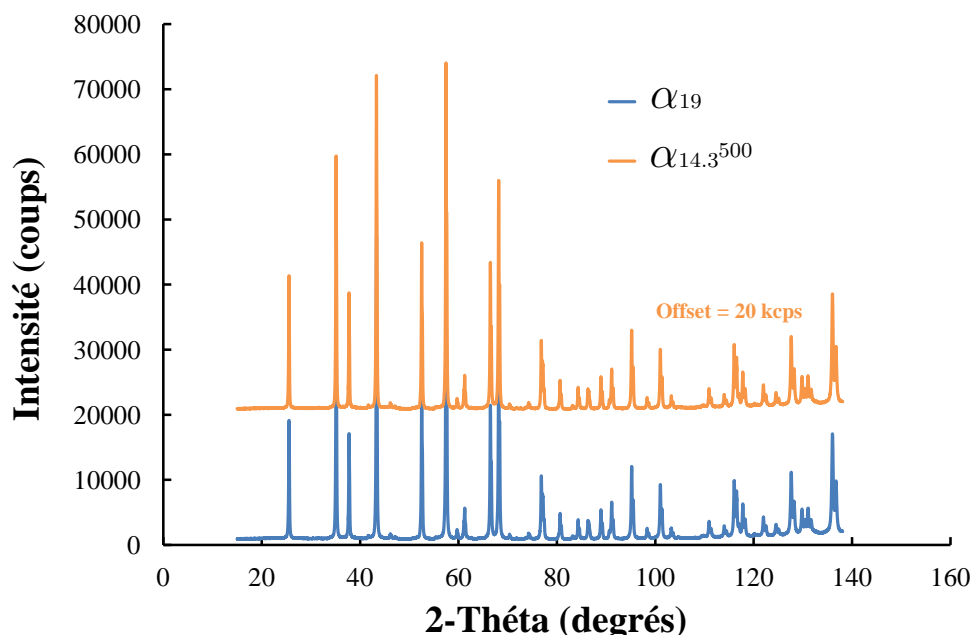


Figure B.7 – Diffractogrammes des poudres principales d'alumine  $\alpha$

Cependant, le diffractogramme d' $\alpha_{14.3}^{500}$  présente des pics de très faible intensité, (visibles à une autre échelle) correspondant aux particules d'alumine  $\gamma$  résiduelle (10% en masse). Les poudres  $\alpha$  complémentaires de plus faible surface spécifique présentent des diffractogrammes identiques.

Concernant les poudres d'alumine  $\gamma$ , les diffractogrammes (figure B.8) montrent une structure de type cubique faces centrées. On peut également remarquer la présence de pics correspondant à de l'alumine  $\alpha$  cristallisée dans un système de type rhomboédrique (groupe d'espace  $R\bar{3}c$ ). Ces pics sont dus à l'ensemencement des poudres et l'on peut voir que leur

intensité est plus élevée pour la poudre  $\gamma_{959.4}$  qui présente le plus fort taux d'ensemencement (9,4%). La présence de MgO n'a pas pu être détectée dans la poudre  $\gamma_{95_4^{500}}$  car il est présent en trop faible quantité .

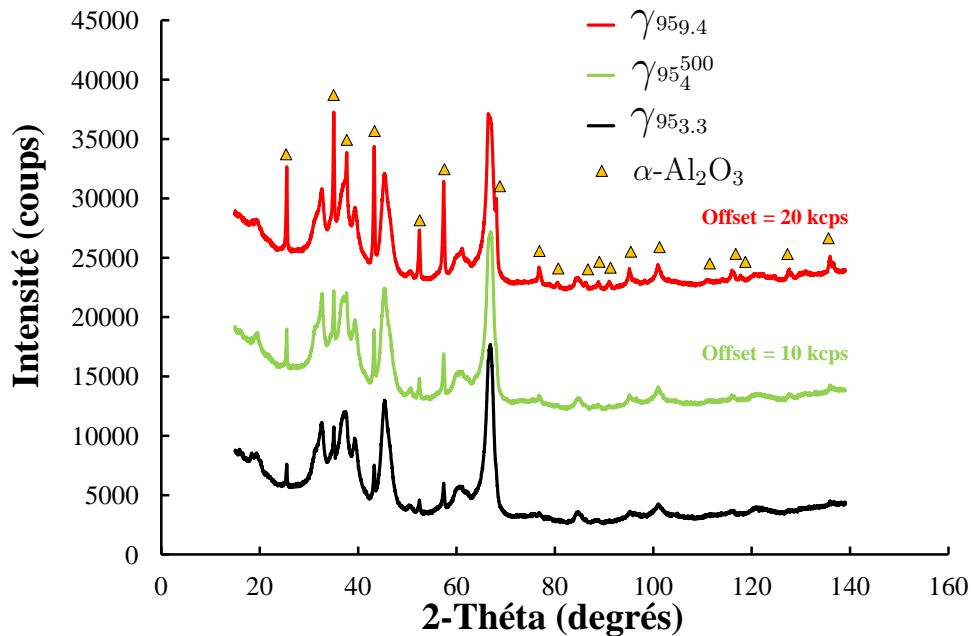


Figure B.8 – Diffractogrammes des poudres d'alumine  $\gamma$

### 3. Caractérisation par Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. L'ATG permet de déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée ou encore la quantité de composés organiques et inorganiques dans un matériau.

Cette technique de caractérisation est utilisée pour caractériser les poudres céramiques car elles contiennent en général des liants et des lubrifiants. Ces additifs sont ajoutés aux poudres pour améliorer la consolidation des pièces, la déformation des granules ou la formation de ponts entre les particules lors de la mise en forme des poudres avant frittage. Ces additifs doivent être éliminés avant le frittage pour éviter que les gaz de décomposition ne soient piégés et provoquent la fissuration ou l'éclatement de la pièce. Caractériser par ATG les poudres permet d'identifier les températures d'élimination des additifs et d'adapter un traitement de déliantage dans lequel la pièce à vert est chauffée à une température suffisante pour éliminer tous les additifs sans impact sur le frittage.

Les trois poudres principales de notre étude ont été chauffées à des vitesses de 2,5°C/min jusqu'à 800°C pour identifier les températures de décomposition des additifs éventuellement présents.

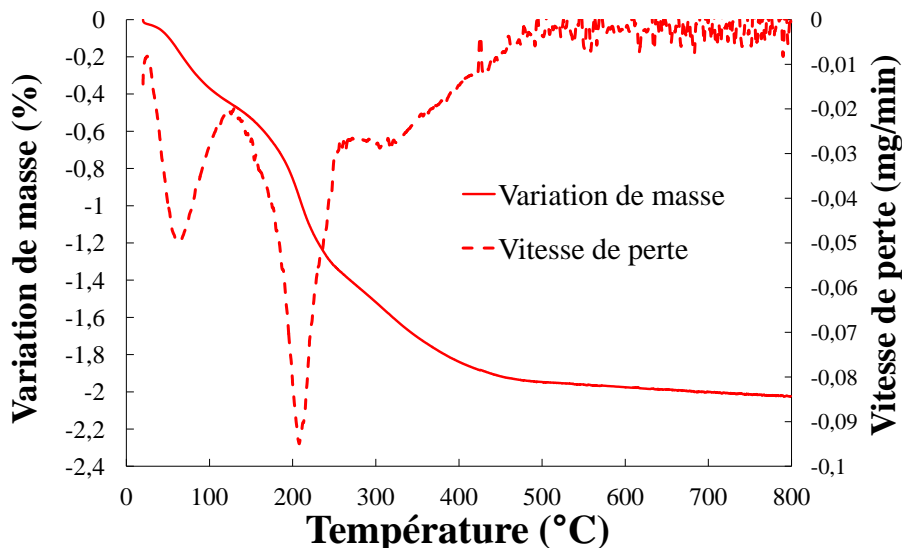


Figure B.9 – Analyse thermogravimétrique de la poudre  $\alpha_{19}$

L'ATG de la poudre  $\alpha_{19}$  (figure B.9) montre une perte de masse totale de l'ordre de 2%. On remarque deux pics de perte lors du cycle thermique. Le premier correspond à la perte d'eau en dessous de 100°C et le second représente l'élimination d'un dispersant, vers 210°C, figurant sur la fiche d'analyse du fabricant. Au delà de 500°C la perte de masse est nulle et tous les additifs ont été éliminés.

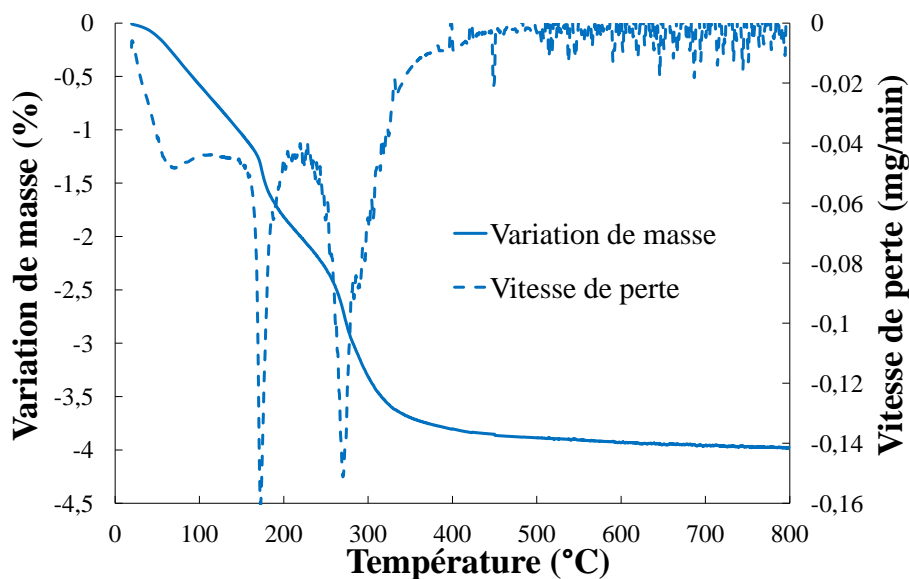


Figure B.10 – Analyse thermogravimétrique de la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$

L'analyse de la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  (figure B.10) révèle une perte plus importante de l'ordre de 4% due à trois composants. Le premier pic (vers 70°C) est également lié à une perte d'eau. Les deux pics suivants à 170°C et 270°C sont liés respectivement à l'élimination d'un dispersant (0.75%) et d'un liant (3%). Ces deux additifs ont été ajoutés, dans ces proportions, lors de la formulation de la poudre pour limiter les phénomènes d'agglomération et améliorer la mise en forme de la poudre.

Dans le cas de la poudre  $\gamma_{95}^{500}$ , on remarque une perte de masse élevée de l'ordre de 5% (figure B.11). Cependant, l'analyse montre la présence d'un pic principal en dessous de 100°C.

Bien que la largeur du pic est grande, la perte de masse serait principalement due à de l'eau. Ce phénomène est cohérent avec la surface spécifique élevée de  $\gamma_{95}^{500}$ . La poudre étant plus fine et réactive, une quantité élevée d'eau est adsorbée en surface. On ne remarque pas de pic d'élimination d'un composé de type liant ou dispersant, ce qui concorde avec les données fournisseur qui ne mentionnent pas l'ajout d'additif dans la poudre.

Les analyses réalisées sur les poudres complémentaires ne sont pas présentées ici car elles correspondent à celles obtenues sur la poudre  $\alpha_{19}$  dans le cas des alumines  $\alpha$  et à celle de  $\gamma_{95}^{500}$  dans le cas des alumines  $\gamma$ .

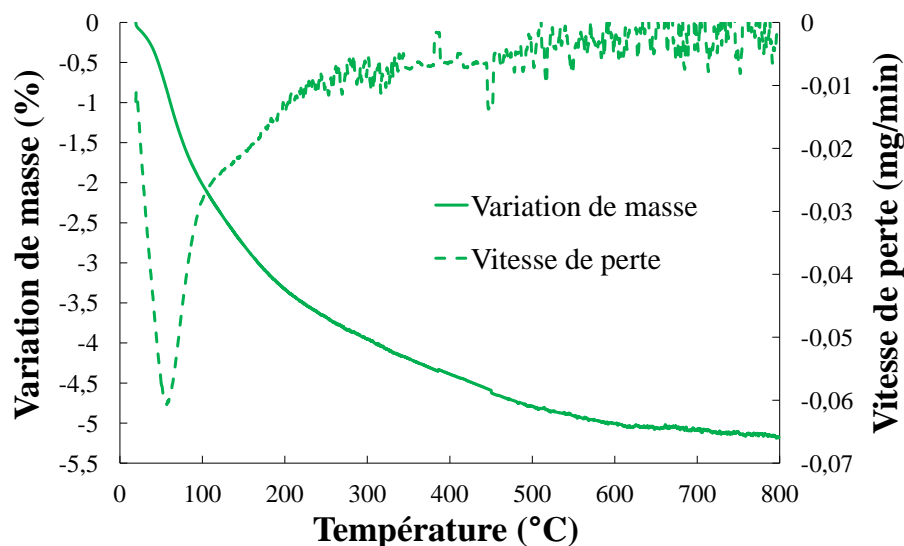


Figure B.11 – Analyse thermogravimétrique de la poudre  $\gamma_{95}^{500}$



### III. Mise en forme des poudres

#### 1. La compression uniaxiale et isostatique à froid

La mise en forme des poudres joue un rôle majeur dans le comportement au frittage des céramiques. Elle doit conduire à des comprimés homogènes aux géométries et dimensions précises. La maîtrise du procédé est primordiale pour la fabrication d'échantillons avec des propriétés équivalentes conduisant à une bonne reproductibilité des essais de frittage.

La compression uniaxiale et la compression isostatique à froid (CIP) sont deux techniques pouvant être utilisées en voie sèche pour mettre en forme des poudres. Lors d'un pressage uniaxial, la poudre est comprimée entre deux pistons dans une matrice (généralement métallique) disposée au sein d'une machine de compression. Deux types de pressage peuvent être réalisés avec cette technique, le pressage simple effet dans lequel un seul piston est mobile et le pressage double effet pour lequel les deux pistons sont mobiles avec des mouvements opposés (figure B.12.a). Le pressage uniaxial induit des forces de frottement entre la poudre et les parois de la matrice, généralement à l'origine de gradients de densité dans la pièce en cru, qui mène à des retraits différentiels pendant le frittage et à une déformation non homothétique de la pièce. L'utilisation du pressage double effet diminue cette anisotropie car la pression de compaction est plus homogène. Les courbes isobares de la figure B.12.a montrent l'avantage du pressage double effet par rapport au simple effet sur l'homogénéité du comprimé pressé.

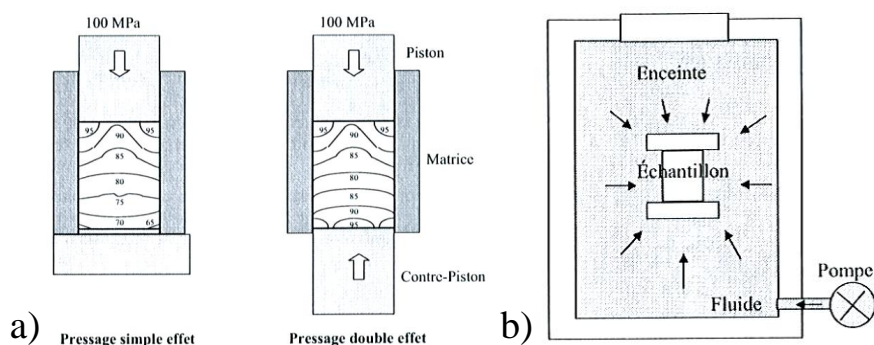


Figure B.12 – Représentation schématique des techniques de compression : a) Courbes isobares en pressage uniaxial simple et double effet, b) pressage isostatique à froid [30]

La technique de compaction isostatique à froid permet d'appliquer une pression isotrope. La poudre est contenue dans une membrane imperméable et plongée dans un fluide (eau, huile) mis sous pression (figure B.12.b). Le fluide exerce une contrainte isotrope en tout point de l'échantillon et permet d'obtenir des structures à gradients de densité limités.

## 2. Compressibilité des poudres

Pour contrôler l'opération de compression il est nécessaire de connaître la contrainte à appliquer pour obtenir une densité donnée. La courbe de compressibilité d'une poudre décrit la variation de la densité en fonction de la contrainte appliquée. Les courbes de compressibilité ont été obtenues pour les trois poudres principales afin d'ajuster les contraintes de compression en fonction de la poudre à comprimer pour obtenir une même densité relative avant frittage.

Elles ont été réalisées en pressage uniaxial dans une matrice flottante (un piston mobile, un piston fixe et la matrice flottante) de diamètre 8 mm. Une machine de compression a été utilisée pour imposer une vitesse constante d'avance de la traverse de 2 mm/min jusqu'à atteindre une contrainte de 450 MPa.

Les résultats de compression des trois poudres avant déliantage sont décrits sur la figure B.13 qui représente la variation de densité relative ( $\rho\% = \rho / \rho_{th}$  avec  $\rho_{th\alpha} = 3,987 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $\rho_{th\gamma} = 3,6 \text{ g.cm}^{-3}$ ) en fonction de la contrainte appliquée. On observe une compressibilité plus faible de la poudre  $\gamma_{95_4^{500}}$  par rapport aux alumines  $\alpha$ . Cette poudre atteint un maximum d'environ 48% à 450 MPa contrairement aux 52% et 54% des poudres  $\alpha$ . Cet écart est visible dès le début de la compression à cause de la morphologie de la poudre (Cf. figure B.4). La compressibilité maximale de la poudre  $\gamma_{95_4^{500}}$  est donc inférieure à celle des poudres  $\alpha$ . Les autres alumines  $\gamma$ , qui présentent une morphologie identique, ont le même comportement en compression.

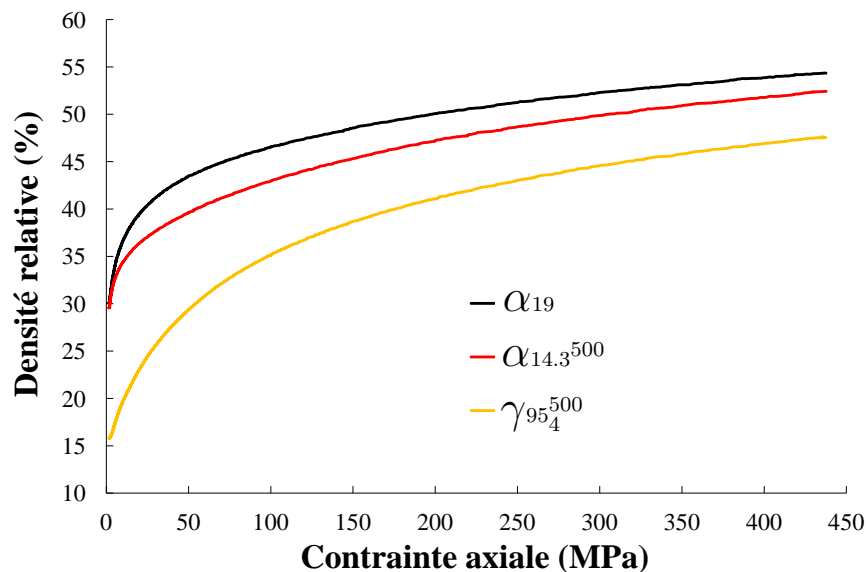


Figure B.13 – Courbes de compressibilité des poudres  $\alpha_{19}$ ,  $\alpha_{14.3}^{500}$  et  $\gamma_{95_4}^{500}$

### 3. Protocole de compression des poudres d'alumine étudiées

L'étude menée dans cette thèse consiste à réaliser une comparaison systématique du frittage micro-ondes et du frittage conventionnel des différentes poudres décrites précédemment. Il est donc nécessaire que les échantillons aient la même densité à vert avant frittage si l'on veut identifier des effets spécifiques liés à la technique de frittage ou aux dopants introduits dans les poudres. Comme le montrent les courbes de compression (figure B.13), les poudres d'alumine  $\gamma$  atteignent des densités plus faibles que les poudres  $\alpha$  pour des contraintes équivalentes. Elles limitent donc la densité à vert maximale des pièces en cru. Il faut appliquer à ces poudres la contrainte maximale de 450 MPa (limitée par les machines de compression disponibles) afin d'avoir la densité la plus élevée possible soit 48%. Les contraintes appliquées aux autres poudres doivent être adaptées, à l'aide des courbes de compressibilité, pour obtenir des densités équivalentes.

Les contraintes appliquées en pressage uniaxial étant élevées, notamment pour les aluminés  $\gamma$ , les comprimés obtenus sont très hétérogènes. Il a donc semblé préférable d'utiliser la compression isostatique pour obtenir des échantillons homogènes. Nous avons décidé de réaliser des préformes des échantillons en pressage uniaxial double effet, à faibles contraintes pour limiter les gradients de densités, et poursuivre le pressage par compression isostatique. La mise en forme par compression uniaxiale nécessite cependant l'utilisation d'un lubrifiant pour limiter les frottements et faciliter le démoulage des échantillons en minimisant le cisaillement (à l'origine de la fissuration d'un grand nombre d'échantillons). Différents lubrifiants ont été testés pour comparer leur efficacité et leur décomposition lors du traitement de déliantage.

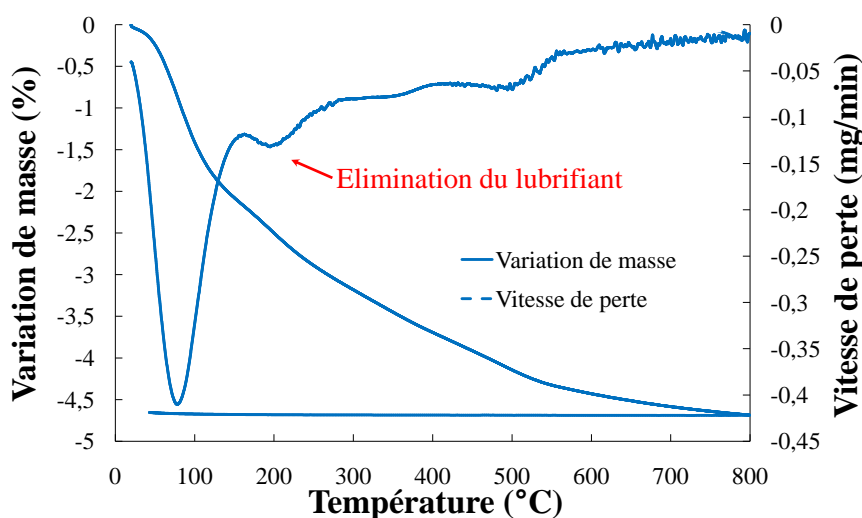


Figure B.14 – Analyse thermogravimétrique d'un échantillon de poudre  $\gamma_{95}^{500}$  mis en forme par pressage uniaxial avec l'acide stéarique

Le lubrifiant retenu est à base d'acide stéarique dilué dans de l'acétone. Il est appliqué au pinceau sur la surface de la matrice de compression avant l'introduction de la poudre. Ce lubrifiant a été choisi pour sa facilité d'application mais aussi pour sa décomposition à basse température lors du traitement de déliantage. Une analyse ATG réalisée sur un échantillon d'alumine  $\gamma_{95}_4^{500}$  mis en forme par pressage uniaxial montre l'élimination du lubrifiant vers 200°C (figure B.14). Il est totalement éliminé à cette température et ne risque pas de réagir avec l'alumine ou de créer des gaz de décomposition qui pourraient fissurer, faire éclater ou polluer les échantillons.

Après avoir réalisé la compression uniaxiale, les échantillons sont enveloppés dans des membranes en plastique sous vide pour être comprimés par pressage isostatique.

Les contraintes appliquées en pressage uniaxial et isostatique sont données pour les trois poudres principales dans le tableau B.2. Les densités relatives et les dimensions obtenues avant frittage sont également fournies.

Tableau B.2 – Conditions de compaction et caractéristiques des échantillons avant frittage

Poudre	Uniaxial (MPa)	Isostatique (MPa)	Densité relative (%)	Hauteur (mm)	Diamètre (mm)
$\alpha_{19}$	35	200	48,5 - 48,8	7,9 - 8	7,5 - 7,5
$\alpha_{14.3}^{500}$	35	300	47,8 - 48,1	8,1 - 8,2	7,2 - 7,3
$\gamma_{95}_4^{500}$	150	450	47,4 - 48	7,9 - 8	7,1 - 7,2

#### 4. Déliantage

Les résultats obtenus par ATG (Cf. II.3.) permettent de déterminer le cycle de déliantage à utiliser sur les échantillons comprimés avant de réaliser le frittage. En effet, pour chaque analyse, on a pu voir que la variation de masse due à l'élimination des additifs et du lubrifiant était nulle au delà de 600°C. Il est donc nécessaire de chauffer lentement (2,5°C/min) les échantillons crus à cette température pour éliminer tous les additifs présents. Nous verrons par la suite que cette température est bien adaptée au traitement de déliantage car le frittage des différentes poudres débute à des températures plus élevées. Pour réaliser le déliantage, les pièces sont chauffées dans un four tubulaire sous circulation d'air avec une montée en température lente de 2,5°C/min. Cette vitesse de chauffe permet une élimination progressive des composés présents au sein de l'échantillon et ainsi de ne pas former des poches de gaz qui pourraient le fissurer. Un palier en température de deux heures à 600°C permet d'assurer une élimination complète des additifs organiques sans modifier la structure ou la taille des grains.

## IV. Frittage conventionnel

### 1. Dilatomètre

Le frittage des échantillons d'alumine a été réalisé dans un dilatomètre vertical, sous air, équipé d'un four résistif (Setsys Evolution TMA, SETARAM, France). L'échantillon est placé au centre du four et isolé de la partie chauffante par un tube d'alumine dans lequel circule de l'air (ou autre gaz selon l'atmosphère de frittage désirée).

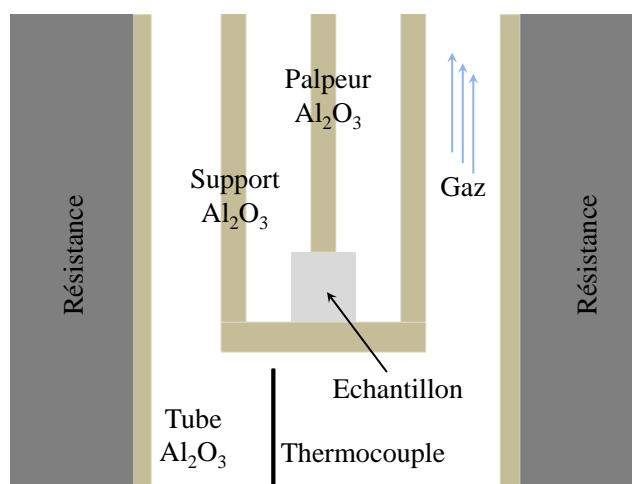


Figure B.15 – Schéma de la partie interne du dilatomètre pour la mesure du retrait d'un échantillon en fonction de la température

L'échantillon repose sur un support en alumine. Un palpeur, également en alumine, est mis en contact avec la face supérieure de l'échantillon (figure B.15). Les cycles thermiques imposés au dilatomètre sont régulés par un PID fonction de la température mesurée par un thermocouple au niveau de l'échantillon. Pendant le chauffage, le palpeur suit les déformations de l'échantillon et enregistre sa dilatation et son retrait lors du frittage. Les données enregistrées sont ensuite traitées pour obtenir les courbes dilatométriques. Le traitement des données sera détaillé par la suite.

### 2. Caractérisation des matériaux frittés

La caractérisation des matériaux frittés permet de comparer l'état de la microstructure en fonction des conditions de frittage. Nous allons décrire les étapes utilisées pour la caractérisation des échantillons, qu'ils soient frittés en conventionnel ou par micro-ondes.

## a. Mesures de la masse volumique

### i. Masse volumique géométrique

La masse volumique  $\rho$  ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) d'un échantillon fritté, de forme simple (cylindre ou disque typiquement), peut être déterminée par la mesure de sa masse et de ses dimensions selon :

$$\rho = \frac{m}{\pi r^2 h} \quad (\text{B.1})$$

avec  $m$  la masse de l'échantillon,  $r$  le rayon et  $h$  la hauteur.

Cette mesure simple à réaliser introduit une incertitude non négligeable sur la densité. En effet, une erreur de mesure (de  $h$  et  $r$ ) peut être commise en cas d'irrégularités ou de forme non parfaitement cylindrique des échantillons. La précision obtenue sur la densité relative géométrique ( $\rho_{\%} = \frac{\rho_{\text{mesurée}}}{\rho_{\text{théorique}}}$ ) d'un matériau est estimée à  $\rho_{\%} \pm 1 \%$ . Pour minimiser l'erreur sur la mesure de densité il est préférable d'utiliser une mesure par immersion (densité Archimède). Cependant, cette technique n'est pas utilisable sur les échantillons crus, très poreux, qui seront donc uniquement mesurés géométriquement.

### ii. Masse volumique par immersion ou densité Archimède

La mesure de la masse volumique d'un échantillon par immersion repose sur le principe d'Archimède. La densité est obtenue par trois pesées successives à la température T :

- la masse  $m$  de l'échantillon à l'air libre
- la masse  $m_{im}$  de l'échantillon dans un liquide de masse volumique  $\rho_l$  connue à la température T de mesure. Le liquide utilisé est dans notre cas de l'éthanol absolu. L'échantillon est préalablement mis sous vide dans l'éthanol pour imprégner les porosités ouvertes avant la mesure.
- la masse  $m_{imp}$  de l'échantillon imprégné du liquide

La masse volumique est obtenue par calcul avec :

$$\rho = \rho_l \frac{m}{m_{imp} - m_{im}} \quad (\text{B.2})$$

La précision obtenue sur la densité relative avec la méthode Archimède dépend de la densité de l'échantillon. Pour des densités intermédiaires la précision est de  $\rho_{\%} \pm 1 \%$  (mesure de la masse imprégnée dépend du séchage de l'échantillon après la mesure immergée). Pour des densités proches de la densité théorique elle est généralement estimée à  $\rho_{\%} \pm 0,5 \%$ . Cette technique est donc utilisée pour les mesures de densité des matériaux frittés.

## b. Techniques céramographiques et observations microstructurales

Après mesure des échantillons (géométrie, densité) les échantillons frittés sont préparés pour observer leur microstructure. Nous allons décrire les étapes de la préparation nécessaire pour obtenir une surface optimale des échantillons pour les observations microstructurales par microscopie.

### i. Découpe et polissage des échantillons

Les échantillons sont tout d'abord tronçonnés longitudinalement dans le plan axial avec une meule diamantée. La surface tronçonnée du demi-cylindre obtenu est ensuite polie. Un pré-polissage grossier est effectué pour obtenir une surface plane et similaire pour tous les échantillons. Puis le pré-polissage fin est réalisé pour faire disparaître les dommages et déformations de la surface induits par le tronçonnage. Ces étapes sont réalisées avec des papiers abrasifs au carbure de silicium (SiC) de différentes granulométries avec un refroidissement à l'eau afin de limiter l'échauffement et d'évacuer les grains arrachés. Le polissage de finition s'effectue ensuite sur des draps de polissage imprégnés de solutions diamantées (particules de diamant dans une solution aqueuse) jusqu'au 1/4 de micron. La gamme de polissage est décrite dans le tableau B.3. L'alumine étudiée nécessite un polissage avec une force de compression uniforme de 50 N sur la surface de l'échantillon qui est réalisé avec une polisseuse automatique. Les échantillons sont préalablement enrobés dans une résine thermodurcissable après le tronçonnage pour être maintenus dans la polisseuse automatique. Entre deux étapes de polissage, l'échantillon est rincé à l'éthanol dans un bac à ultrasons pendant une minute à deux fréquences différentes (35 kHz et 135 kHz). L'échantillon est ensuite à nouveau rincé à l'éthanol et séché sur un papier microfibras.

Tableau B.3 – Cycle de polissage des échantillons d'alumine

Type	Papier abrasif au SiC				Draps de polissage / solution diamantée				
	P320	P400	P800	P1200	Suspension base eau				
Taille grains ( $\mu\text{m}$ )	45	35	22	15	9	6	3	1	1/4
Temps (min)	5	5	5	5	5	5	5	5	0.5

## ii. Révélation de la microstructure

Suite au polissage, la surface des échantillons est uniforme et lisse. Une étape de révélation de la microstructure est réalisée pour les joints de grains. Après polissage, l'angle dièdre formé par l'intersection entre le joint de grain et les deux interfaces solide/vapeur (figure B.16) ne respecte pas l'équilibre des énergies de surface.

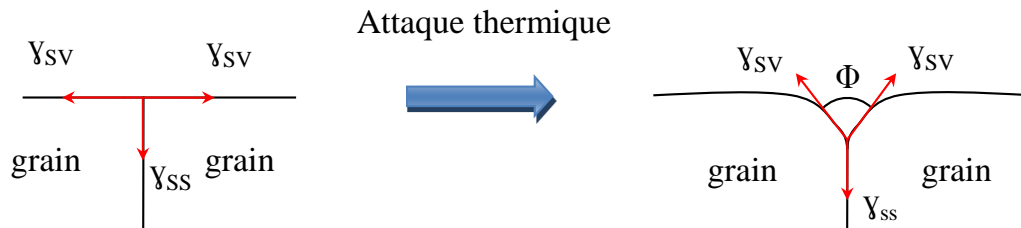


Figure B.16 – Schéma de principe de l'attaque thermique

Un traitement thermique à haute température permet l'établissement d'un équilibre local qui révèle alors le joint de grain. Le traitement des échantillons d'alumine étudiés est réalisé à  $150^{\circ}\text{C}$  en dessous de la température de frittage pendant 5 min. La température est inférieure à celle utilisée pendant le frittage pour limiter la croissance granulaire ou la densification qui modifierait la microstructure obtenue après frittage. Le traitement est réalisé dans un four tubulaire (équipé d'un tube d'alumine) préalablement chauffé à  $1400^{\circ}\text{C}$  pour un échantillon fritté à  $1550^{\circ}\text{C}$  (figure B.17). L'échantillon, posé sur une nacelle en alumine (figure B.17), est introduit dans la partie centrale du four à la température de traitement. Après 5 min, la nacelle est poussée dans la partie froide constituée d'un tube en acier inoxydable.

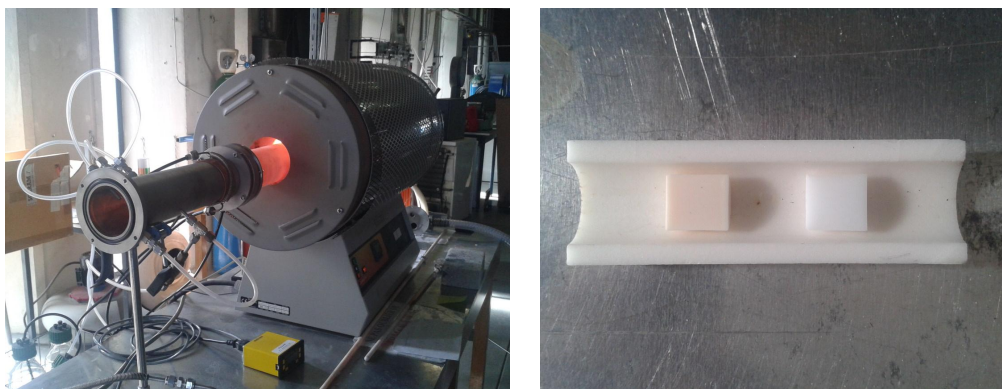


Figure B.17 – Four tubulaire utilisé pour l'attaque thermique (à gauche) et nacelle en alumine (à droite)



### iii. Observations microstructurales

La surface polie et attaquée des matériaux frittés est observée afin d'évaluer et de comparer l'évolution de la microstructure des matériaux en fonction des conditions de frittage et du type de procédé (conventionnel ou micro-ondes) utilisé. Etant donné la taille des microstructures observées (du nm au  $\mu\text{m}$ ), un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un canon à émission de champ (MEB-FEG Zeiss Ultra 55 à cathode schottky) a été utilisé.

L'alumine n'étant pas conductrice, un dépôt d'or-palladium est réalisé sur la surface des échantillons pour évacuer les électrons du faisceau incident et éviter les effets de charge. Le dépôt a une épaisseur comprise entre 1 et 2 nm pour qu'il ne soit pas visible sur les micrographies. Afin d'évacuer les charges de la surface vers le plot d'analyse MEB (conducteur), l'échantillon est collé sur un scotch carboné et des ponts de connexion sont déposés avec de la laque d'argent entre la surface et le scotch.

L'observation des échantillons au MEB-FEG est réalisée à une tension de 5kV (à fort courant) et pour une ouverture du diaphragme de la colonne de 30 ou 60  $\mu\text{m}$  selon les conditions d'analyse. La distance de travail optimale étant d'environ 8 mm avec le détecteur d'électrons secondaires In Lens utilisé. Des images de la microstructure sont prises dans trois zones différentes de l'échantillon : le cœur, le bord plan et le bord circulaire comme indiqué sur la figure B.18. Dans chacune des zones, trois images sont prises afin d'avoir une bonne statistique pour la mesure de taille de grains.

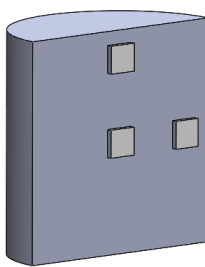


Figure B.18 – Zones d'analyses au MEB sur échantillon poli

### iv. Estimation de la taille des grains

La taille moyenne des grains doit être estimée sur les micrographies réalisées au MEB pour déterminer l'évolution microstructurale par rapport à d'autres échantillons. Pour caractériser la taille des grains, la méthode utilisée est la méthode des intercepts. Elle consiste à tracer des lignes (en pratique des segments) sur l'image de la microstructure, et à compter le nombre de points d'entrée (ou de sortie) dans les objets (grains, pores) à mesurer sur ces lignes. Sur la figure B.19, d'une microstructure donnée, on compte par

exemple 6 intercepts dans les grains sur le ligne rouge et 3 entrées sur la ligne verte pour les pores. Si on compte  $N$  intercepts des objets  $X$  (pores ou grains) pour une longueur totale  $L$  de lignes (une ou plusieurs lignes), le nombre d'intercepts par unité de longueur est :

$$N_L(X) = \frac{N}{L} \quad (\text{B.3})$$

Et la longueur moyenne interceptée, ou longueur moyenne de corde dans la phase considérée, de fraction volumique  $V_v(X)$  est :

$$\lambda(X) = \frac{V_v(X)}{N_L(X)} \quad (\text{B.4})$$

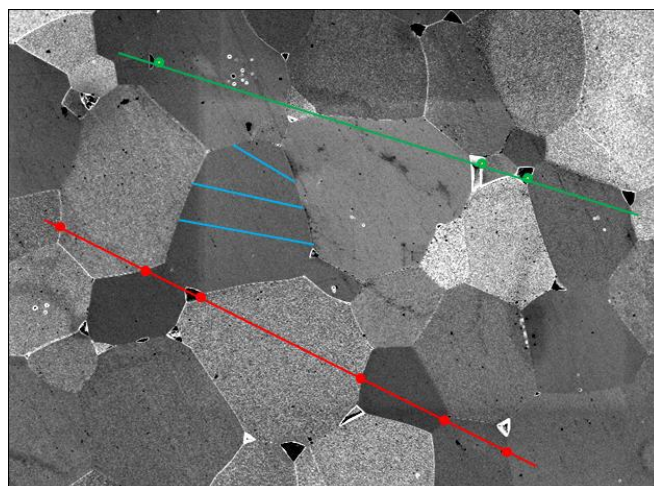


Figure B.19 – Illustration de la mesure des intercepts sur les grains (trait rouge) et sur les pores (trait vert). Les lignes bleues représentent des cordes d'un même grain

Si le matériau est anisotrope, les grandeurs  $N_L$  et  $\lambda$  peuvent dépendre de l'orientation des droites d'analyse. Cette propriété peut être utilisée pour rechercher et caractériser une éventuelle anisotropie. La longueur de corde moyenne  $\lambda$  ne correspond pas à la notion intuitive de "diamètre" des particules 3D. Mendelson [84] a montré que pour une distribution log-normale de particules sphériques, il est possible de relier cette longueur de corde moyenne au diamètre des particules par une constante de proportionnalité égale à 1,56. Cette constante est souvent utilisée dans le domaine des céramiques pour calculer le diamètre équivalent des grains :

$$d = 1,56\lambda = 1,56 \frac{V_v(X)}{N_L(X)} \quad (\text{B.5})$$

### 3. Frittage

Dans cette partie nous allons étudier le frittage conventionnel des différentes poudres d'alumine utilisées pour l'étude. Les résultats seront comparés par la suite à ceux obtenus en chauffage micro-ondes (Chapitre D). Nous détaillerons les traitements mathématiques appliqués aux données du frittage conventionnel réalisé par dilatométrie pour obtenir les courbes de densification de chaque poudre. La méthode de détermination d'énergies d'activation apparentes de la densification sera également détaillée. Les résultats obtenus pour les diverses poudres seront ensuite présentés et comparés.

Pour les trois poudres principales de l'étude  $\alpha_{19}$ ,  $\alpha_{14.3}^{500}$  et  $\gamma_{95_4}^{500}$ , le frittage est réalisé aux quatre vitesses de chauffe de 1,6, 4, 10 et 25°C/min jusqu'à 1550°C avec un palier de 5 min, suivi d'un refroidissement à 25°C/min. Les poudres complémentaires  $\alpha_6^{500}$ ,  $\alpha_6$ ,  $\gamma_{95_{3.3}}$  et  $\gamma_{95_{9.4}}$  sont caractérisées seulement pour la vitesse de 25°C/min, commune avec les essais réalisés en frittage micro-ondes présentés ultérieurement.

#### a. Dilatométrie

Pour étudier le comportement en frittage conventionnel, la technique de dilatométrie a été utilisée en chauffant les échantillons cylindriques dans le dilatomètre vertical précédemment décrit. Les variations  $\Delta L$  de la longueur  $L$  de l'échantillon sont mesurées en fonction de la température  $T$  et du temps  $t$  au cours du frittage :

$$\Delta L = L(t, T) - L_0 \quad (\text{B.6})$$

avec  $L(t, T)$  longueur de l'échantillon à l'instant  $t$  et à la température  $T$  et  $L_0$  la longueur initiale de l'échantillon.

La mesure du retrait est utilisée pour calculer la densité relative définie par :

$$\rho = \frac{V_{th}(T)}{V(T)} \quad (\text{B.7})$$

avec  $V_{th}(T)$  et  $V(T)$  respectivement le volume solide et le volume mesuré à la température  $T$  pour une même masse.

Cependant, la dilatation thermique de tout l'équipage de mesure (palpeur, support échantillon...) est incluse dans le retrait mesuré. Un cycle de référence (blanc), similaire à celui appliqué à l'échantillon est réalisé et soustrait (par le logiciel de traitement fourni par SE-

TARAM sur le dilatomètre) à la mesure afin de prendre en compte la dilatation thermique de l'équipage.

Lors du traitement des données dilatométriques, la dilatation thermique  $\alpha$  est prise en compte pour obtenir des courbes de densification correspondant au seul retrait de frittage. Le coefficient de dilatation linéaire  $\alpha$  est mesuré au refroidissement sur la courbe de retrait. Etant donné le procédé de mise en forme de l'échantillon, une anisotropie du retrait peut exister et doit être intégrée dans le calcul de la densité. Un coefficient d'anisotropie  $k$ , supposé constant au cours du frittage, est obtenu à partir des dimensions mesurées à température ambiante des échantillons crus et frittés [85] selon :

$$k = \frac{\phi_f - \phi_0}{\phi_0} / \frac{L_f - L_0}{L_0} \quad (\text{B.8})$$

avec  $\phi_f$  et  $\phi_0$  le diamètre initial et final,  $L_f$  et  $L_0$  la longueur initiale et finale de l'échantillon.

Connaissant le coefficient de dilatation thermique et d'anisotropie, la densité peut être calculée avec :

$$\rho = \rho_0 \frac{(1 + \alpha \Delta T)^3}{\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right) \left(1 + k \frac{\Delta L}{L_0}\right)^2} \quad (\text{B.9})$$

avec  $\rho_0$  la densité initiale.

On trouve généralement un écart entre la densité finale calculée avec cette équation et celle mesurée (par Archimède) après refroidissement, correspondant au cumul des diverses incertitudes de mesure (densité initiale et finale, calibration de la dilatation de l'équipage de mesure, dérive de la mesure). Une correction linéaire est appliquée aux courbes dilatométriques en imposant les densités initiales et finales :

$$\rho_{\text{corrigée}} = \rho_0 + \frac{\rho_f - \rho_0}{\rho_{fd} - \rho_0} (\rho - \rho_0) \quad (\text{B.10})$$

avec  $\rho_f$  la densité finale mesurée par Archimède et  $\rho_{fd}$  la densité finale obtenue avec les données dilatométriques.

L'application de ce traitement aux données dilatométriques permet d'obtenir la variation de la densité en fonction du temps et de la température et de réaliser une comparaison directe des essais à différentes vitesses de chauffe ou températures de frittage.

## b. Estimation de l'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) du frittage

La mesure de l'énergie d'activation apparente du frittage permet d'approcher le mécanisme prépondérant intervenant lors du frittage. C'est également une façon de comparer l'énergie nécessaire pour activer les mécanismes de diffusion en frittage conventionnel par rapport au frittage micro-ondes. La mesure est faite à partir des expériences dilatométriques. Deux méthodes différentes de mesure sont utilisées dans cette étude.

La première méthode, décrite par Wang et Raj [47] et basée sur les travaux de Young et Cutler [50], permet d'évaluer une énergie d'activation à chaque degré d'avancement (c'est à dire pour les différentes valeurs de la densité entre le début et la fin du frittage), donc de déceler des changements éventuels de mécanisme pendant la densification. L'énergie d'activation est calculée à partir des courbes dilatométriques obtenues à différentes vitesses de chauffage constantes.

La seconde méthode dite de la Master Sintering Curve (MSC), développée par Su et Johnson [86] est une modélisation du frittage permettant de déterminer une énergie d'activation supposée constante (un seul mécanisme de densification). La méthode de la MSC permet également de prévoir le comportement en densification d'un échantillon soumis à différents cycles temps-température en définissant une courbe maîtresse. On peut ainsi prédire la densité relative du matériau à tout moment quel que soit le cycle de frittage imposé (moyennant certaines hypothèses). Les énergies calculées avec les deux méthodes peuvent être comparées pour confirmer les valeurs mesurées.

### i. Méthode de Wang et Raj

La vitesse de densification  $\dot{\rho}$  au cours d'un chauffage à vitesse constante est supposée fonction de la température, de la taille des grains et de la densité :

$$\dot{\rho} = A \frac{e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\rho)}{T G^n} \quad (\text{B.11})$$

avec  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $E_a$  l'énergie d'activation,  $f(\rho)$  une fonction dépendant uniquement de la densité,  $G$  la taille des grains,  $n$  un exposant caractéristique du mécanisme de diffusion qui gouverne la densification et  $A$  une constante.

L'équation B.11 peut également s'écrire sous la forme :

$$\ln\left(T \frac{d\rho}{dt}\right) = \frac{-E_a}{RT} + \ln[f(\rho)] + \ln A - n \ln G \quad (\text{B.12})$$

Pour une valeur donnée de  $\rho$ , si  $G$  est supposé constant (ou ne dépendant que de  $\rho$  lors du frittage), les courbes  $\ln(T(d\rho/dt))$  en fonction de  $1/T$  sont des droites de pente  $-E_a/R$ . Les vitesses de densification obtenues à différentes vitesses de chauffe permettent d'obtenir plusieurs valeurs de  $d\rho/dt$  à une densité donnée. On peut ainsi tracer les diagrammes d'Arrhénius à des valeurs fixées de la densité relative et obtenir l'énergie d'activation correspondante à ces densités.

Wang et Raj ont montré que lorsque les échantillons présentent un même état initial, la relation entre la densité et la taille des grains est indépendante du cycle thermique. Une attention particulière est donc portée à la méthode de mise en forme des échantillons pour avoir la même densité à vert. Les diagrammes sont tracés pour des densités inférieures ou égales à 90% car la taille des grains  $G$  varie peu dans ce domaine.

## ii. Méthode de la Master Sintering Curve (MSC)

La méthode MSC est une analyse du frittage simple et fonctionnelle qui permet de prévoir le comportement en termes de densification d'un échantillon soumis à différents cycles temps-température après avoir réalisé un nombre minimum d'expériences. Lorsque le modèle s'applique, la densité relative du matériau peut être prédite à tout moment pour n'importe quel cycle de frittage. Su et Johnson [86] ont formulé et construit la MSC en se basant sur l'équation de la vitesse de densification et des mécanismes combinés de diffusion en volume  $D_v$  et de diffusion aux joints de grains  $D_{JG}$  du modèle de Hansel [87]. La vitesse de retrait linéaire instantanée dans ce modèle est donnée par :

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{\gamma\Omega}{k_B T} \left( \frac{\Gamma_V D_V}{G^3} + \frac{\Gamma_{GB} \delta D_{GB}}{G^4} \right) \quad (\text{B.13})$$

avec  $dL/Ldt$  le retrait linéaire,  $t$  le temps,  $\gamma$  l'énergie de surface,  $\Omega$  le volume atomique,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $\Gamma_V$  un facteur géométrique correspondant à la diffusion en volume,  $\Gamma_{JG}$  un facteur géométrique correspondant à la diffusion aux joints de grains,  $D_V$  le coefficient de diffusion en volume,  $D_{JG}$  le coefficient de diffusion aux joints de grains,  $G$  la taille moyenne des grains,  $\delta$  l'épaisseur du joint de grains.

Dans le cas d'un retrait isotrope, la vitesse de retrait linéaire peut être convertie en vitesse de densification par :

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{d\rho}{3\rho dt} \quad (\text{B.14})$$

Si un seul mécanisme de diffusion (volumique ou joints de grains) est prédominant au cours du frittage et si on suppose que la taille de grains est seulement fonction de la densité  $\rho$ , alors on peut écrire, à partir de B.13 et B.14, que :

$$\frac{d\rho}{3\rho dt} = \frac{\gamma\Omega\Gamma(\rho)D_0}{k_B T [G(\rho)]^n} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{B.15})$$

avec  $n = 3$  pour la diffusion en volume et 4 pour la diffusion aux joints de grains.

L'équation B.15 peut être réarrangée et intégrée sous la forme :

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{[G(\rho)]^n}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho = \int_0^t \frac{\gamma\Omega D_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt \quad (\text{B.16})$$

avec  $\rho_0$  la densité à vert.

Cette équation relie la microstructure  $\Phi(\rho)$  (qui ne dépend que de  $\rho$ ) à l'histoire cinétique et thermique (fonction de  $t$  et  $T$ ), et peut s'écrire :

$$\Phi(\rho) = \Theta(t, T(t)) \quad (\text{B.17})$$

avec

$$\Theta(t, T(t)) \equiv \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt \quad (\text{B.18})$$

L'équation B.17 peut également s'écrire :

$$\rho = \Phi^{-1}[\Theta(t, T(t))] \quad (\text{B.19})$$

Cette dernière relation définit la courbe maîtresse (MSC) indépendante du cycle de frittage (temps/température) pour un état initial donné (mise en forme et densité relative à vert des échantillons équivalents). La MSC est obtenue expérimentalement en recherchant l'énergie d'activation  $E_a$ , paramètre de la fonction  $\Theta(t, T(t))$ , qui minimise l'écart entre les courbes de la densité  $\rho$  en fonction de  $\ln[\Theta(t, T(t))]$  obtenues pour différents cycles de frittage. Les limites du modèle doivent cependant être prises en compte dans l'étude.

Pour cette raison, les données obtenues à des densités élevées (densité relative  $> 95\%$ ) ne sont pas intégrées car une croissance de grains significative peut avoir lieu pour certains matériaux.

La méthode des moindres carrés est utilisée pour rechercher la valeur de  $E_a$  qui minimise l'écart entre les courbes  $\ln[\Theta(t, T(t))]$  avec :

$$Erreur = \sum_{k=1}^8 \sum_{i < j} [\ln \Theta_i(\rho_k) - \ln \Theta_j(\rho_k)]^2 \quad (\text{B.20})$$

avec  $\rho_k = 0,55 + k \times 0,05$  pour les 8 valeurs de densité ( $k = 1$  à  $8$ ) et  $\Theta_i$  la valeur de  $\Theta$  de la  $i^{\text{ème}}$  vitesse de chauffe pour la valeur  $\rho_k$ .

Après avoir déterminé la valeur de  $E_a$  qui conduit à une superposition des courbes, on cherche une formule analytique pour représenter la MSC obtenue. Différentes formules sont proposées dans la littérature [88][89][30]. L'équation suivante a été utilisée dans notre étude [30] :

$$\rho = \rho_0 \frac{a}{\left[1 + \exp\left(-\frac{\ln \Theta - \ln \Theta_0}{b}\right)\right]^c} \quad (\text{B.21})$$

avec  $\ln \Theta_0$  la valeur de  $\ln \Theta$  au point d'inflexion de la courbe,  $a$  la différence entre les deux asymptotes horizontales de la sigmoïde,  $b$  et  $c$  deux paramètres ajustables.



### c. Frittage de l'alumine $\alpha$ pure

#### i. L'alumine $\alpha_{19}$

L'alumine  $\alpha_{19}$  a été frittée dans le dilatomètre à quatre vitesses de chauffe (1,6, 4, 10 et 25°C/min) jusqu'à une température de 1550°C avec un palier de 5 min. Nous allons comparer la cinétique de densification et la microstructure de cette poudre en fonction de la vitesse. Les quatre expériences permettent de déterminer une énergie d'activation apparente du frittage et d'approcher les mécanismes de diffusion responsables de la densification, et dans notre cas d'extrapoler la densification de l'alumine à vitesse élevée (> 50°C/min) grâce à la MSC.

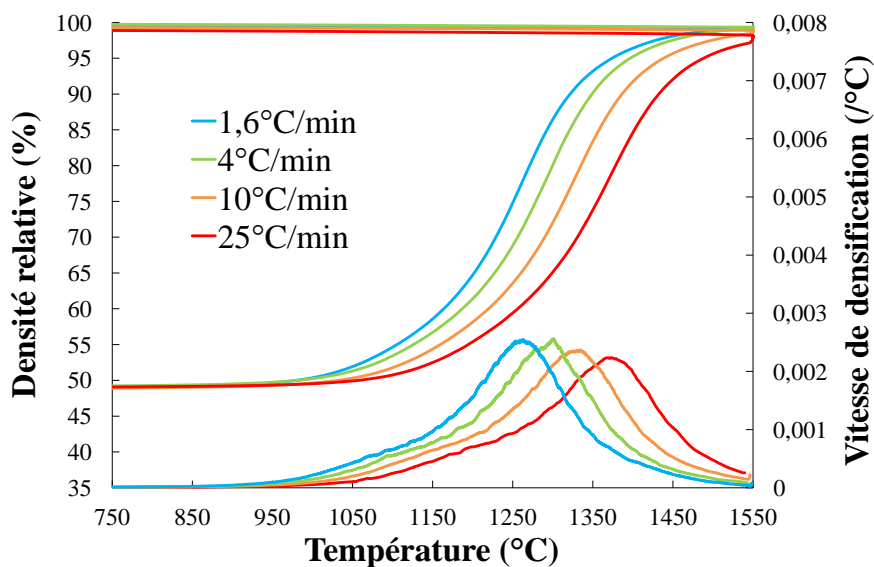


Figure B.20 – Evolution de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température de l'alumine  $\alpha_{19}$  pour différentes vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à 1550°C

Lorsque la vitesse de chauffe augmente, on constate un déplacement des courbes  $\rho(T)$  vers les températures élevées (figure B.20). Cet effet est également visible sur les vitesses de densification ( $\frac{d\rho}{dt} = f(T)$ ) qui montrent un déplacement du pic (maximum de vitesse) vers les températures élevées. La vitesse maximale de densification est ainsi déplacée d'environ 150°C entre 1,6°C/min et 25°C/min.

La densité finale des matériaux est très proche de la densité théorique (figure B.21). La densité avant le palier diminue quand la vitesse de chauffe augmente [17]. Cette différence est conservée après le palier de 5 min car les densités relatives finales obtenues diminuent quand la vitesse de chauffe augmente (figure B.21).

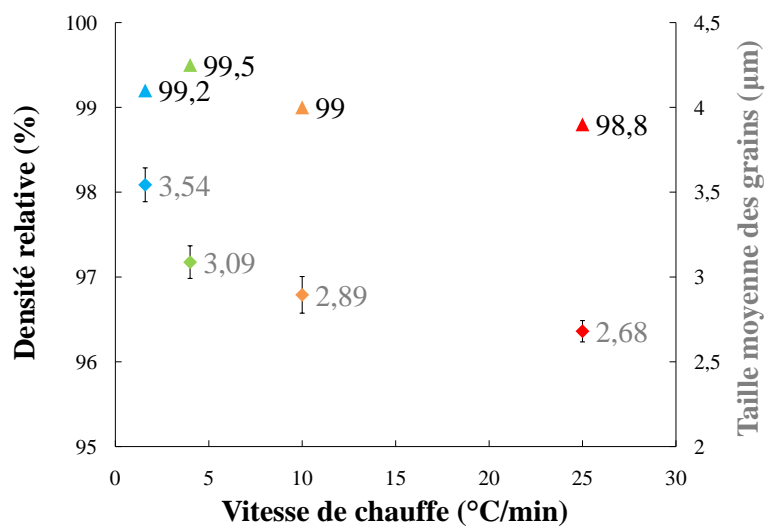


Figure B.21 – Densité relative finale et taille moyenne des grains des échantillons de la poudre  $\alpha_{19}$  frittés aux quatre vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à 1550°C

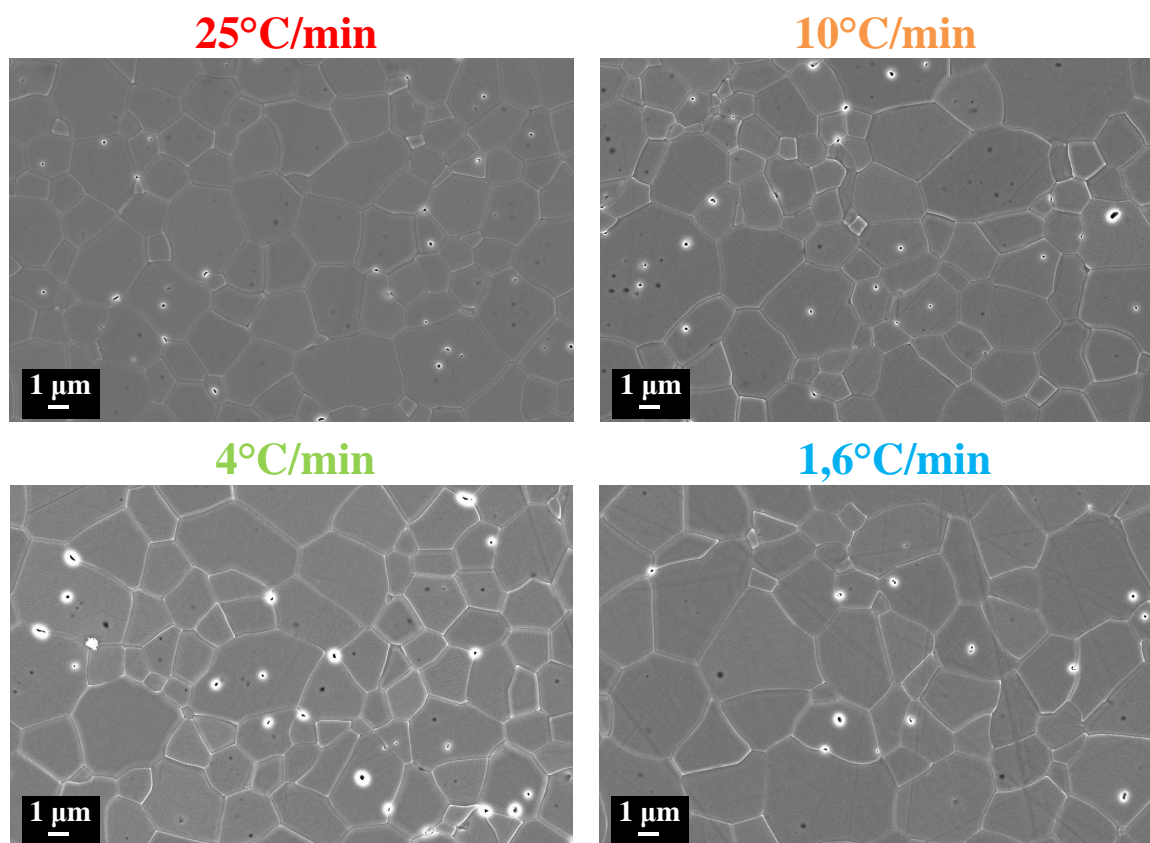


Figure B.22 – Microstructure au cœur des échantillons d'alumine  $\alpha_{19}$  frittés aux quatre vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à 1550°C

L'analyse des micrographies MEB (figure B.22) met en évidence une diminution de la taille des grains quand la vitesse de chauffe augmente (figure B.21). Les tailles de grains sont cependant supérieures à  $2 \mu\text{m}$  quel que soit le cycle thermique. L'utilisation de cette poudre à grains nanométriques ne permet pas d'obtenir des matériaux denses nanostructurés par frittage conventionnel dans ces conditions (cycle thermique, densité initiale...).

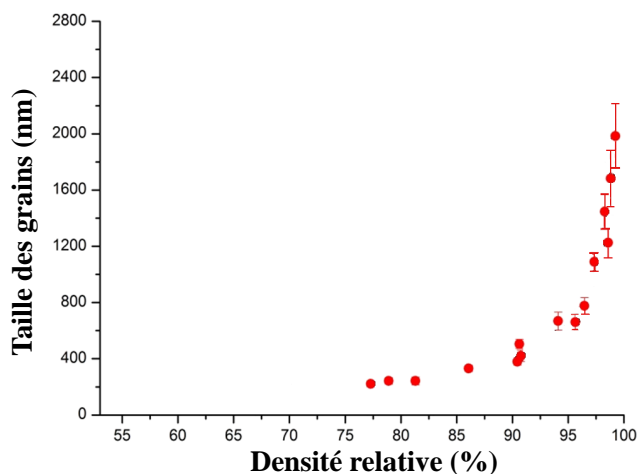


Figure B.23 – Trajectoire de frittage de l'alumine  $\alpha_{19}$  établie par Zuo *et al.* à l'ENSMSE [90]

La figure B.23 représente la trajectoire de frittage de la poudre  $\alpha_{19}$  obtenue par nos partenaires de l'ENSMSE [90] pour différentes vitesses de chauffe, températures de frittage et temps de palier. On remarque une augmentation rapide de la croissance granulaire au dessus de 95% de densité. Les tailles de grains mesurées sur les échantillons de la poudre  $\alpha_{19}$  frittés aux quatre vitesses (figure B.21) se situent sur cette trajectoire de frittage.

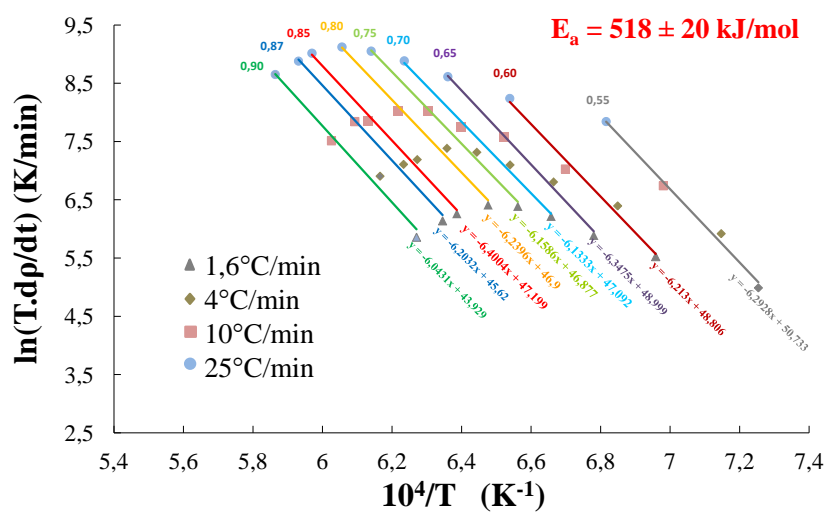


Figure B.24 – Diagramme d'Arrhénius des vitesses de densification à différentes densités à partir des courbes de retrait à quatre vitesses de chauffe pour l'alumine  $\alpha_{19}$

Les données expérimentales ont été utilisées pour déterminer une énergie d'activation apparente de la densification. Le diagramme d'Arrhénius obtenu par la méthode de Wang et Raj [47] est présenté sur la figure B.24. Les déterminations ont été effectuées entre 55% et 90% de densité relative. L'énergie d'activation apparente de  $518 \pm 20$  kJ/mol est constante sur la gamme de densité mesurée (figure B.25), ce qui met en évidence la présence d'un même mécanisme de densification ou la même succession de mécanismes pendant le frittage.

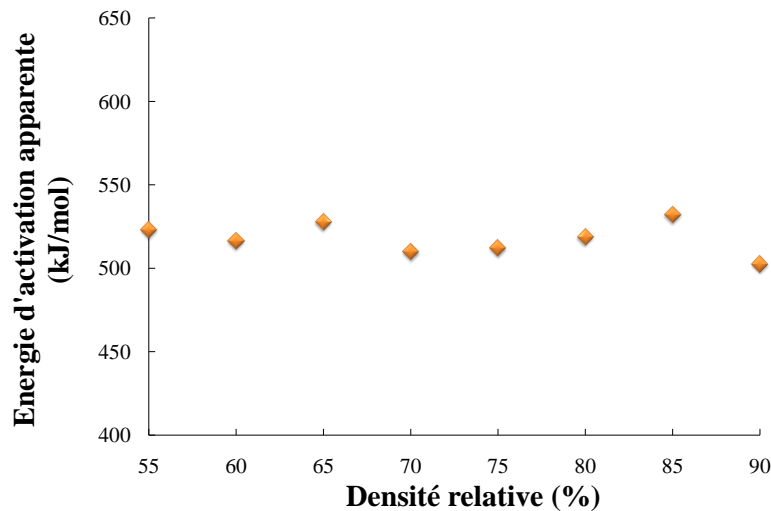


Figure B.25 – Énergie d'activation en fonction de la densité mesurée pour l'alumine  $\alpha_{19}$  avec la méthode de Wang et Raj [47]

Cette valeur d'énergie d'activation est proche de celle obtenue par le calcul de la MSC de 522 kJ/mol (figure B.26). On peut noter que la MSC a pu être obtenue jusqu'à une densité d'environ 97% ce qui est étonnant étant donné que les hypothèses faites pour ce modèle ne devraient plus être valables au dessus de 90%. Cela permettra d'utiliser la MSC (jusqu'à 97%) pour la comparaison avec les expériences. Les deux méthodes permettent de confirmer la valeur de l'énergie d'activation de la poudre  $\alpha_{19}$ . Elle est plus faible que celle mesurée par Bernard-Granger *et al.* (1095 kJ/mol) [10] et Raether *et al.* (1000 kJ/mol) [49] sur des alumines submicroniques (*Cf.* Chapitre D) qu'ils ont attribuée à un mécanisme de réaction d'interface en série avec la diffusion aux joints de grains. Cependant, les énergies mesurées par Wang *et al.* (440 kJ/mol) [47] et Young *et al.* (480 kJ/mol) [50], sont proches de celle de notre poudre.

Raether *et al.* ont montré que les vitesses de chauffe utilisées peuvent avoir une influence sur le calcul de  $E_a$ . Au dessus de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $E_a$  peut être sous-estimée à cause de gradients thermiques présents dans l'échantillon. Bien que cet effet ne soit pas exclu, l'origine la plus probable de la différence avec Bernard-Granger *et al.* et Raether *et al.*, est que ces auteurs ont utilisé des poudres beaucoup plus fines pour lesquelles la réaction d'interface a plus de

chances d'être le phénomène limitant. Nos mesures étant en accord avec celles de Wang *et al.* et Young *et al.*, le mécanisme de diffusion aux joints de grains est vraisemblablement le mécanisme limitant dans notre cas.

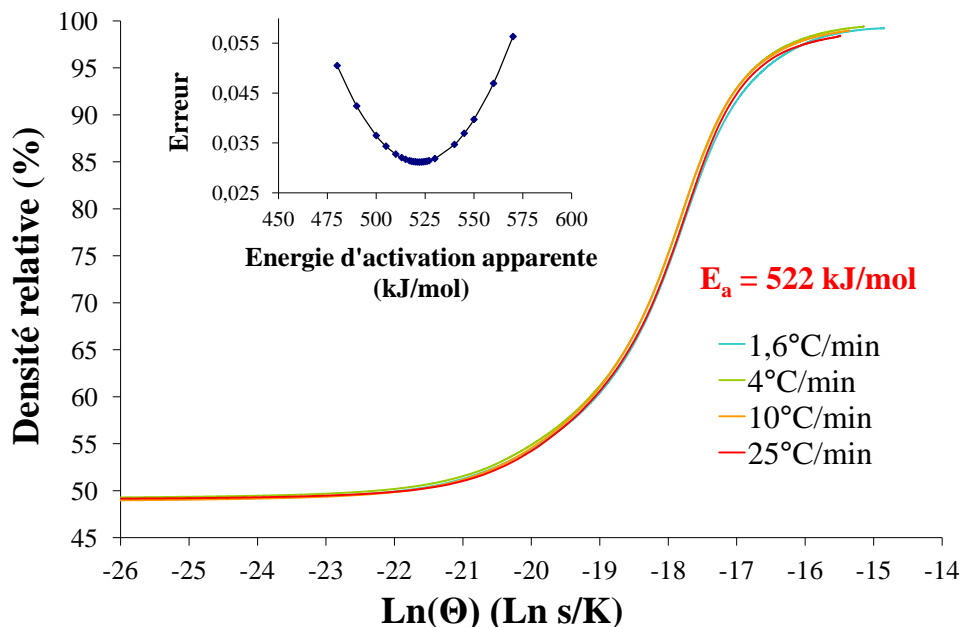


Figure B.26 – Energie d’activation permettant la superposition des courbes  $\rho = f(\ln \Theta)$  pour l’alumine  $\alpha_{19}$

Le lissage analytique de la MSC a été réalisé à partir de l’expression B.21, en ajustant les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\log \theta_0$  en utilisant la méthode des moindres carrés pour minimiser l’écart entre la courbe analytique et les courbes expérimentales (figure B.27). Les paramètres du modèle sont :

$$\ln \theta_0 = 17,1716 \quad a = 0,5060 \quad b = 0,4136 \quad c = 0,3122$$

La MSC a été utilisée pour obtenir les courbes de densification aux quatre vitesses de chauffe. La figure B.28 montre la cohérence des courbes calculées et expérimentales. L’extrapolation des courbes de densification à des vitesses de 100°C/min et 200°C/min a également été réalisée. La MSC pourra donc être utilisée dans la suite de l’étude pour obtenir les courbes de densification en conventionnel à des vitesses de chauffe similaires à celles appliquées en frittage micro-ondes. Pour cela, on supposera que les mécanismes de densification restent les mêmes aux vitesses de chauffe élevées.

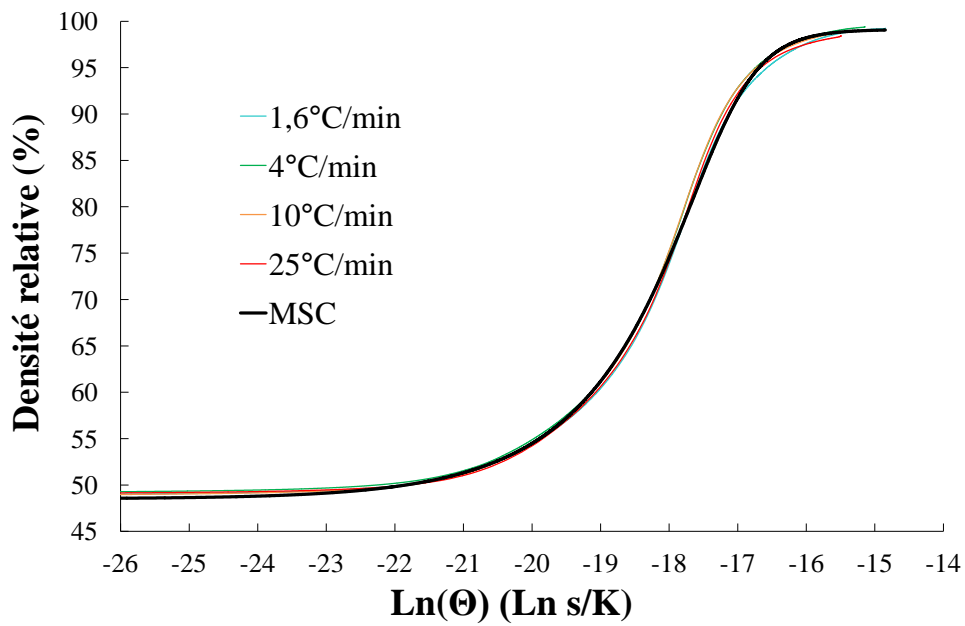


Figure B.27 – Lissage analytique de la MSC par la formule B.21

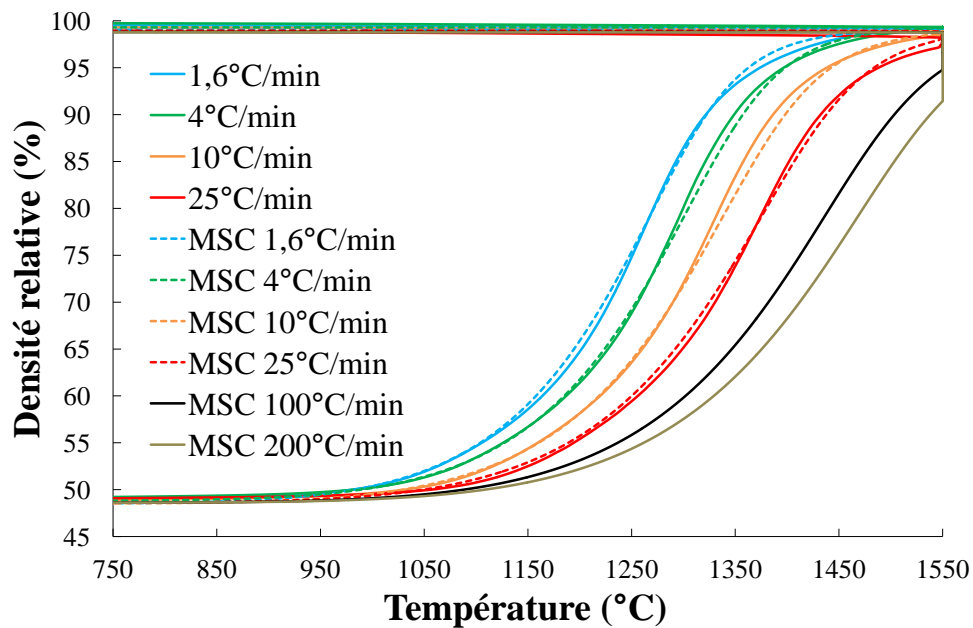


Figure B.28 – Comparaison des courbes de densification expérimentales et calculées avec la MSC aux quatre vitesses de chauffe et utilisation de la MSC pour l'extrapolation à plus haute vitesse (100 et 200°C/min)

## ii. L'alumine $\alpha_6$

La poudre  $\alpha_6$  a été frittée à  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $1550^\circ\text{C}$  pendant 5 min comme la poudre  $\alpha_{19}$ . La comparaison des courbes de densification est faite sur la figure B.29. Bien que le frittage débute à des températures proches pour les deux poudres, la vitesse de densification de la poudre  $\alpha_6$  est plus faible. Cette poudre se densifie à plus haute température, ce qui conduit à une densité de 89,5%, inférieure à  $\alpha_{19}$  d'environ 10%. La différence entre les deux poudres venant seulement de la surface spécifique, nous vérifions ici que ce paramètre influence de façon notable la cinétique de densification.

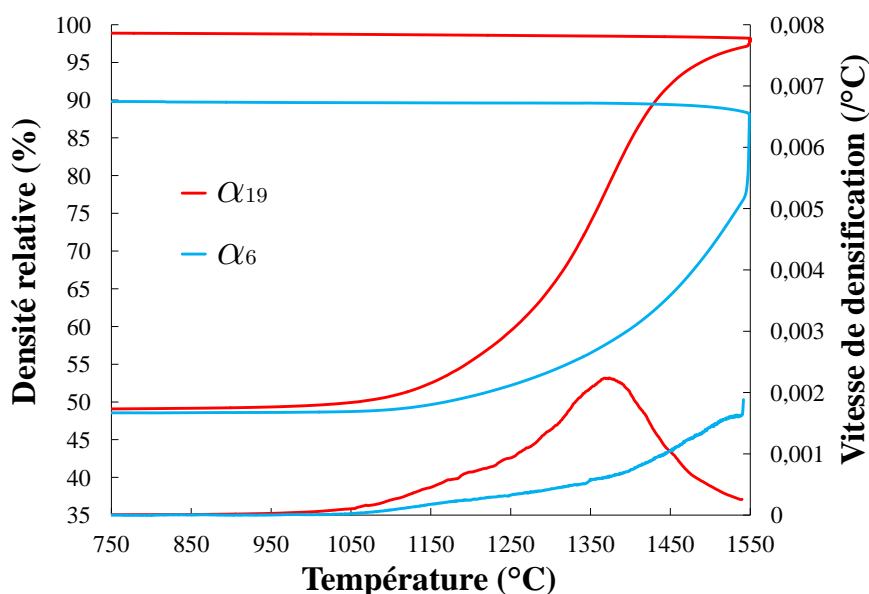


Figure B.29 – Evolution de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température des poudres  $\alpha_{19}$  et  $\alpha_6$  frittées à  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  avec un palier de 5 min à  $1550^\circ\text{C}$

La force motrice du frittage est notamment liée à la courbure des interfaces. La taille des grains  $\alpha_6$  augmente comparé à la poudre  $\alpha_{19}$  ce qui augmente le rayon de courbure et diminue la force motrice. Cet effet, couplé à la longueur (et largeur) des chemins de diffusion qui augmente (taille des grains supérieure) par rapport à la poudre  $\alpha_{19}$  explique la diminution de la vitesse de densification et l'obtention d'une densité plus faible pour un même cycle thermique. La fractographie de la figure B.30 montre une taille de grains ( $0,8 \mu\text{m}$ ) proche du micron pour une densité de seulement 89,5%. L'étude de cette poudre en MO est donc intéressante pour identifier si l'effet de la surface spécifique est équivalent avec ce procédé ou si les micro-ondes peuvent modifier ce comportement et dans quelles proportions.

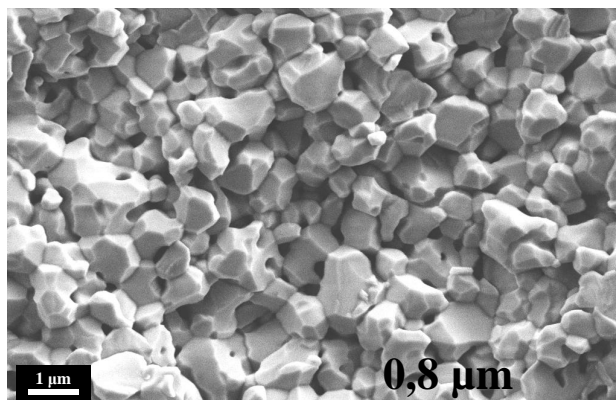


Figure B.30 – Fractographie au cœur de l'échantillon d'alumine  $\alpha_6$  fritté à  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  avec un palier de 5 min à  $1550^\circ\text{C}$

#### d. Frittage de l'alumine $\alpha$ dopée MgO

##### i. L'alumine $\alpha_{14.3}^{500}$

Les essais dilatométriques ont également été réalisés à différentes vitesses avec l'alumine  $\alpha$  dopée à 500 ppm en MgO afin de mettre en évidence l'effet du dopant sur le comportement en frittage (figure B.31).

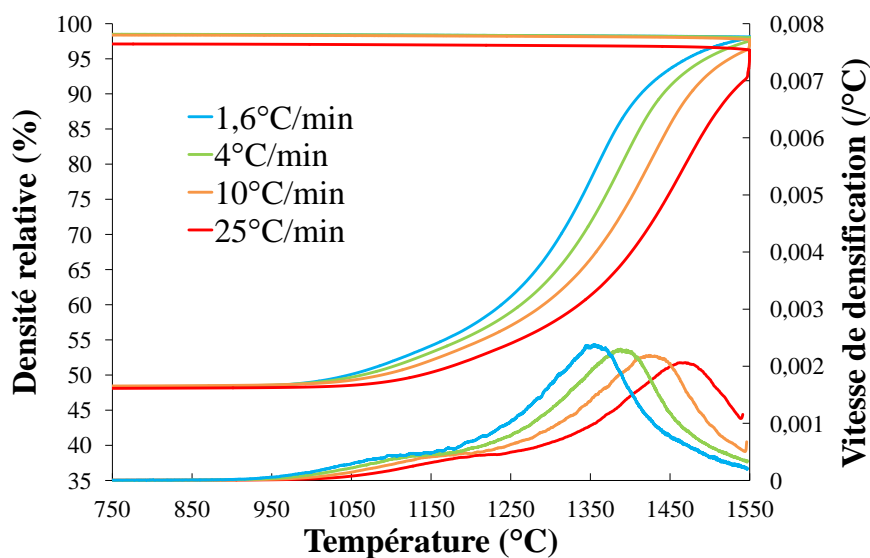


Figure B.31 – Evolution de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température de la poudre d'alumine  $\alpha_{14.3}^{500}$  pour différentes vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à  $1550^\circ\text{C}$



On constate sur les courbes un épaulement au début du frittage dû à la présence des 10% en masse d'alumine  $\gamma$  dans la poudre initiale (Cf. II.1.a. et données fournisseur) [91]. Les densités finales obtenues (figure B.32) sont plus faibles que pour l'alumine pure mais le comportement général de densification est similaire.

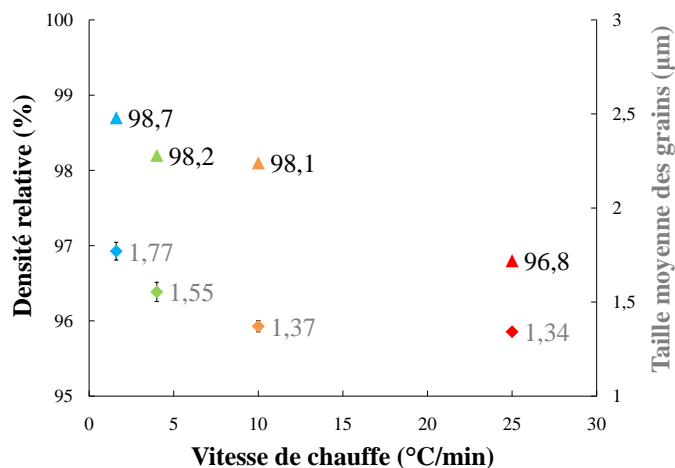


Figure B.32 – Densité relative finale et taille moyenne des grains des échantillons de la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  frittés aux quatre vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à 1550°C

Les microstructures obtenues aux différentes vitesses de chauffe (figure B.33) montrent des zones mal frittées tandis que le reste de la microstructure ne présente pratiquement pas de porosité. La taille et le nombre de zones mal frittées sont plus élevées à haute vitesse comme on le voit sur la micrographie à 25°C/min. Les zones qui ne présentent pas ce type de défaut sont très peu poreuses et correspondent vraisemblablement à des densités supérieures à 99%. Les densités mesurées, de l'ordre de 98%, sont donc dues à la présence des zones mal frittées sans lesquelles elles seraient proches de celles de la poudre  $\alpha_{19}$ . La taille des grains sur les zones bien frittées est au maximum de 1,77  $\mu\text{m}$  à 1,6°C/min (figure B.32) alors qu'avec  $\alpha_{19}$  la taille des grains mesurée à 25°C/min (figure B.21) de 2,68  $\mu\text{m}$  est supérieure d'environ 1  $\mu\text{m}$ . L'ajout de MgO a bien permis de limiter la croissance granulaire à même densité.

L'énergie d'activation apparente du frittage mesurée est constante sur la gamme de densités étudiée pour une valeur de  $570 \pm 10,8$  kJ/mol (figure B.34). On constate une petite augmentation de  $E_a$  à 90% de densité, mais qui reste comprise dans l'incertitude de mesure. L'énergie est constante comme pour  $\alpha_{19}$  mais sa valeur est plus élevée ( $518 \pm 18,3$  kJ/mol). Wang et Raj [47] ont montré que l'ajout de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{ZrO}_2$  dans l'alumine augmente l'énergie d'activation apparente et que le mécanisme dominant de la densification est inchangé. L'augmentation de  $E_a$  par rapport à  $\alpha_{19}$  pourrait donc être liée à la présence du dopant MgO, mais le mécanisme de densification serait toujours attribué à la diffusion aux joints de grains.

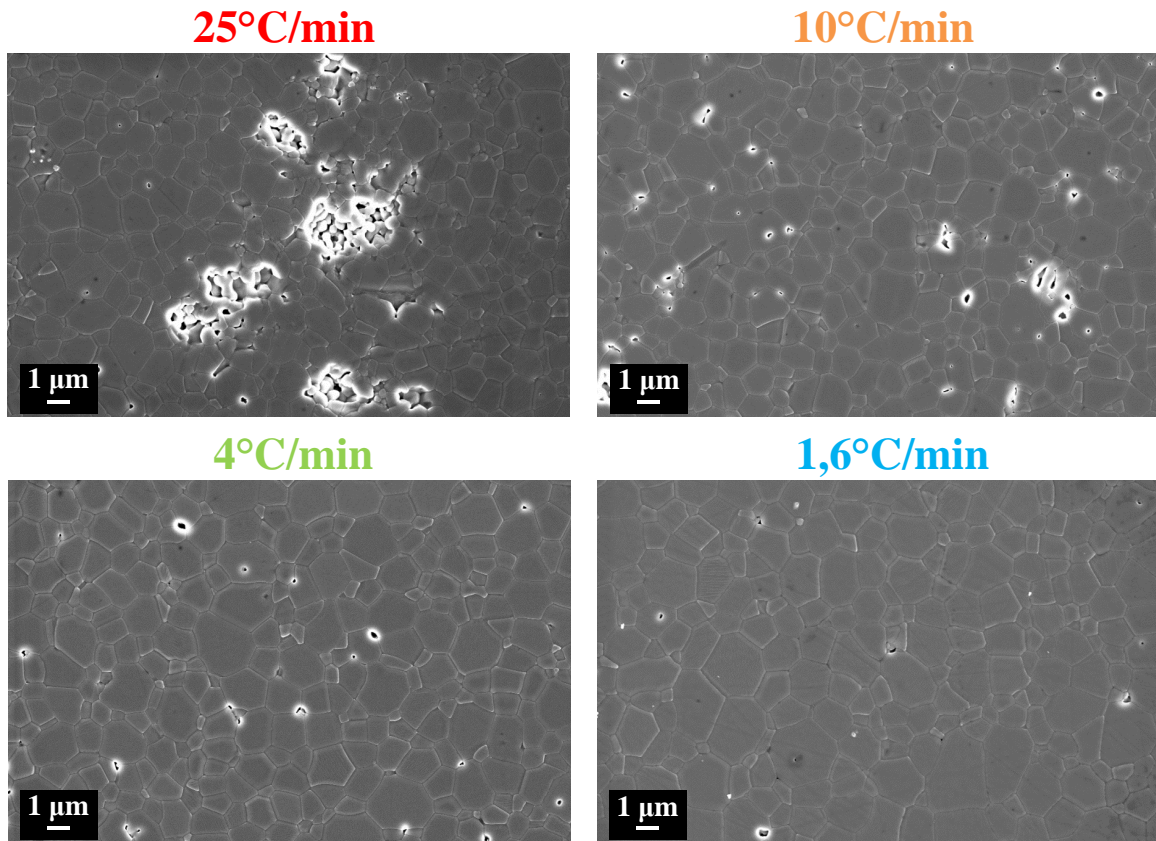


Figure B.33 – Microstructure au cœur des échantillons d'alumine  $\alpha_{14.3}^{500}$  frittés aux quatre vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à 1550°C

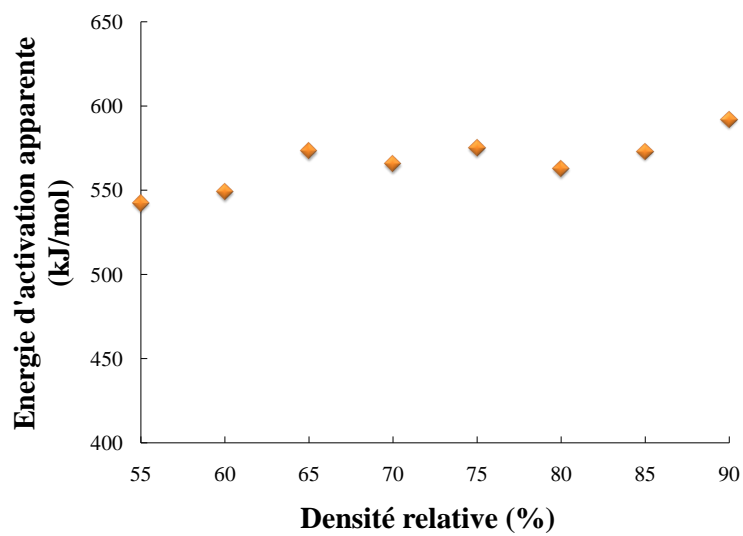


Figure B.34 – Energie d'activation en fonction de la densité mesurée pour l'alumine  $\alpha_{14.3}^{500}$  avec la méthode de Wang et Raj

L'utilisation de la méthode de la MSC a permis de mesurer une énergie de 580 kJ/mol (figure B.35) proche de celle mesurée avec la méthode de Wang et Raj entre 65% et 85%. La valeur de 580 kJ/mol ne permet cependant pas de superposer exactement les courbes  $\rho = \text{Ln } \Theta$  pour les hautes densités. Ce phénomène peut être dû à une légère augmentation de l'énergie d'activation en fin de frittage car on voit que les courbes ne se superposent pas bien en fin de frittage et la méthode de Wang et Raj a montré une légère augmentation de l'énergie au dessus de 90% de densité (figure B.34).

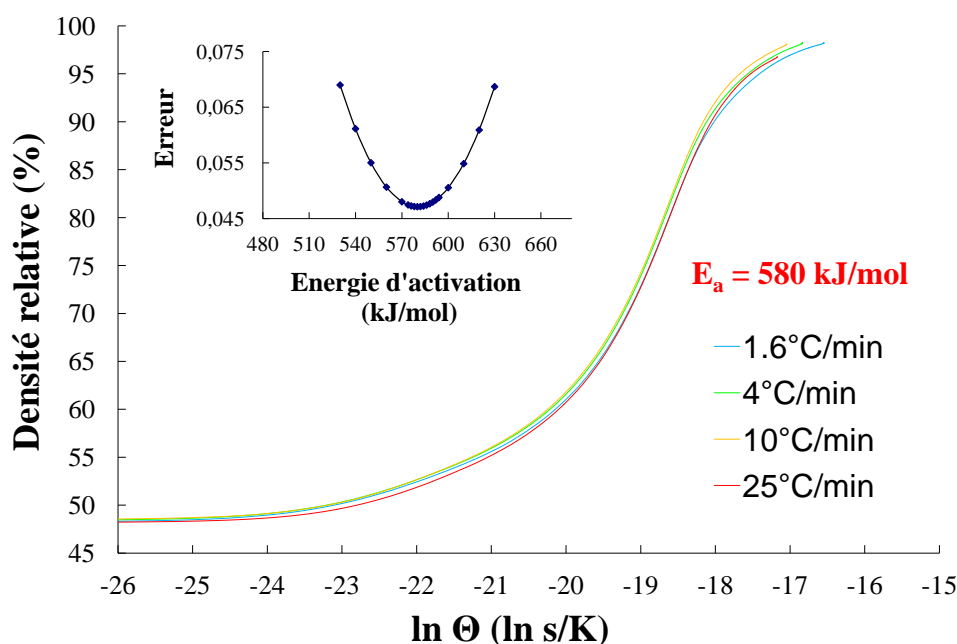


Figure B.35 – Energie d'activation permettant la superposition des courbes  $\rho = f(\ln \Theta)$  pour l'alumine  $\alpha_{14.3}^{500}$  avec la méthode de la MSC

Il y a donc un décalage visible entre les courbes au dessus de 85% de densité bien que la valeur de 580 kJ/mol permette une bonne corrélation pour les densités intermédiaires (figure B.35). Le décalage est mis en évidence par la mesure de l'erreur en fonction de l'énergie d'activation (figure B.35). En effet, l'erreur minimum mesurée ( $\approx 0,047$ ) est supérieure à celle obtenue pour l'alumine alpha pure ( $\approx 0,031$ ). On voit donc apparaître ici la limite de ce modèle.

La comparaison des courbes de densification de  $\alpha_{14.3}^{500}$  et  $\alpha_{19}$  (figure B.36) montre que la densification de la poudre dopée est décalée vers les hautes températures. La plus faible surface spécifique par rapport à la poudre  $\alpha_{19}$  pourrait expliquer ce retard de densification. Nous avons vu également que la présence du MgO augmente l'énergie d'activation apparente de la densification. Cette augmentation pourrait également contribuer à l'augmentation de la température de frittage.

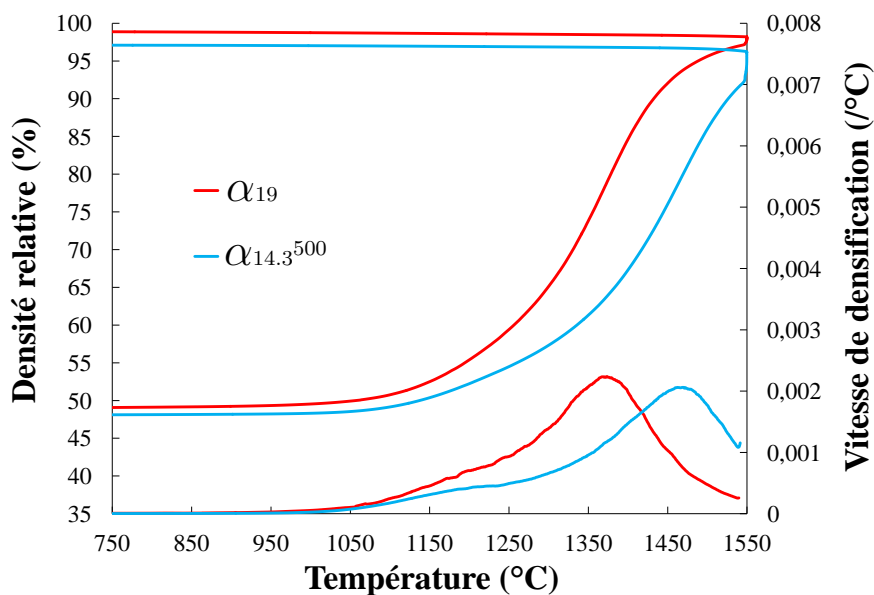


Figure B.36 – Evolution de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température des poudres  $\alpha_{19}$  et  $\alpha_{14.3}^{500}$  frittées à  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  avec un palier de 5 min à  $1550^\circ\text{C}$

## ii. L'alumine $\alpha_6^{500}$

La densification de la poudre  $\alpha_6^{500}$  est comparée à la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  sur la figure B.37.

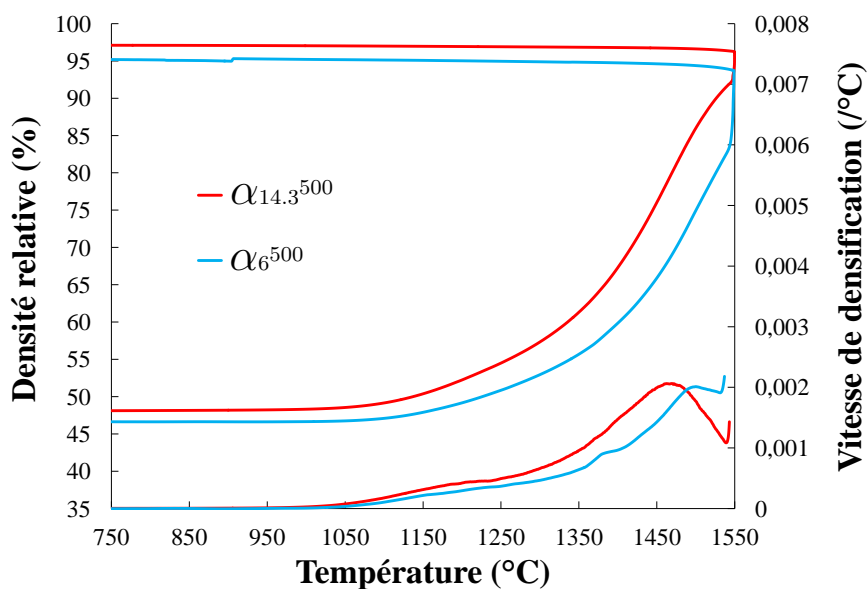


Figure B.37 – Evolution de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température des poudres  $\alpha_{14.3}^{500}$  et  $\alpha_6^{500}$  frittées à  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  avec un palier de 5 min à  $1550^\circ\text{C}$

Les courbes de densification des deux poudres sont décalées en température. La diminution de la surface spécifique augmente la température de densification de  $\alpha_6^{500}$  pour les raisons de force motrice et de taille de grains évoquées pour la comparaison des poudres non dopées  $\alpha_6$  et  $\alpha_{19}$ . La densité finale de 95% obtenue comparée aux 96,8% de  $\alpha_{14.3}^{500}$  s'explique par la différence de densité initiale et l'augmentation de la température de densification. La taille des grains de  $1 \mu\text{m}$  (figure B.38) est inférieure à celle de  $1,34 \mu\text{m}$  mesurée pour la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$ , mais la densité finale est plus faible. La microstructure ne présente pas de zones mal frittées contrairement à celle de la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$ , ce qui suggère que cet effet pourrait être lié à la présence de  $\gamma$  résiduelle dans la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$ .

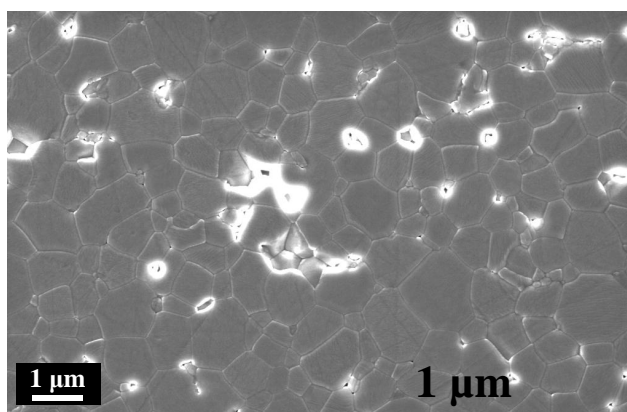


Figure B.38 – Micrographie au cœur de l'échantillon d'alumine  $\alpha_6^{500}$  fritté à  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  avec un palier de 5 min à  $1550^\circ\text{C}$  (la taille des grains correspond à la taille moyenne mesurée sur les différentes zones analysées)

#### e. Frittage de l'alumine $\gamma$

L'analyse des données dilatométriques des alumines de transition est réalisée en comparant l'évolution des masses volumiques  $\rho$  (en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) en fonction de la température. Les densités relatives ne sont pas utilisées dans ce cas car la transformation de phase de l'alumine  $\gamma$  à  $\alpha$  entraîne une modification de la masse volumique théorique de  $3,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  à  $3,987 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  qui empêche une représentation en densité relative. La partie bibliographique du chapitre A sur le frittage des poudres d'alumine de transition a montré l'importance de l'ensemencement et du dopage pour l'obtention de hautes densités sans croissance incontrôlée des grains. Nous ne traiterons donc pas du frittage d'alumine  $\gamma$  pure dans cette étude. Nous nous plaçons ainsi dans les conditions les plus favorables, c'est-à-dire en présence d'ensemencement  $\alpha$  et/ou de dopant, pour obtenir les meilleures propriétés des matériaux frittés et étudier si l'utilisation des micro-ondes peut modifier les propriétés finales.

Afin de comparer les différentes poudres d'alumine de transition à la transformation de phase, on introduit le facteur :

$$\delta = \frac{\Delta\rho_{\gamma\rightarrow\alpha}}{\rho_\alpha - \rho_i} \quad (\text{B.22})$$

avec  $\Delta\rho_{\gamma\rightarrow\alpha}$  le gain de masse volumique à la transformation de phase,  $\rho_\alpha$  la masse volumique théorique de l'alumine  $\alpha$ ,  $\rho_i$  la masse volumique initiale de l'échantillon.

Le gain de masse volumique  $\Delta\rho_{\gamma\rightarrow\alpha}$  représente la variation de volume due au changement de maille cristallographique de l'alumine  $\gamma$  à  $\alpha$  additionné du réarrangement granulaire qui a lieu pendant la transformation. Ce gain est mesuré sur la courbe dilatométrique en traçant les tangentes à la courbe avant et après la transformation de phase comme indiqué sur la figure B.39.

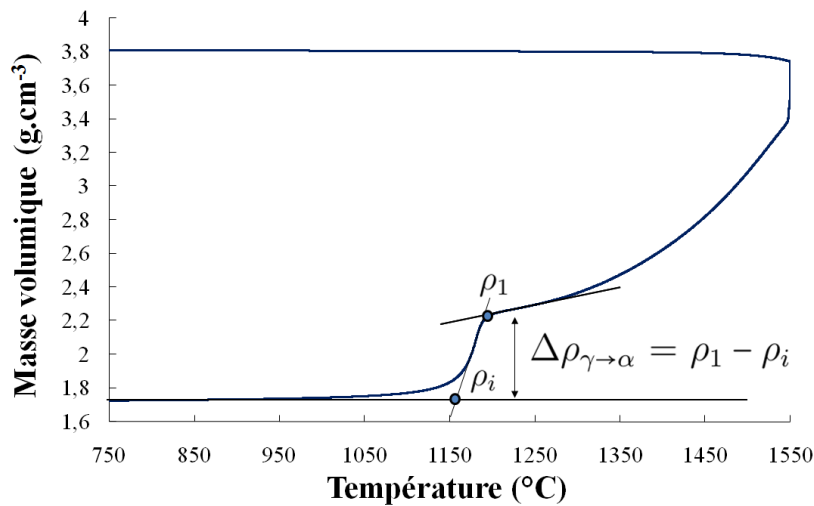


Figure B.39 – Mesure du gain de masse volumique à la transformation de phase

### i. Les aluminés $\gamma_{953,3}$ et $\gamma_{959,4}$

L'influence du taux d'ensemencement en  $\alpha$  sur la cinétique de densification des aluminés de transition non dopées est présentée sur la figure B.40. Le taux d'ensemencement en  $\alpha$  modifie le comportement en densification de l'alumine  $\gamma$ . Diminuer l'ensemencement augmente la température de la transformation de phase et diminue le gain de densité  $\delta$  (tableau B.4). Le gain à la transformation étant fonction du réarrangement, il est plus élevé pour la poudre  $\gamma_{959,4}$  dans laquelle le nombre de sites de germination est supérieur. L'ensemencement a également un effet sur la densité finale des échantillons (tableau B.4). Comme il a été montré dans le chapitre A, augmenter le nombre de sites de germination réduit la taille des colonies monocristallines poreuses et limite la porosité intragranulaire, difficile à éliminer. C'est pourquoi la poudre ensemencée à 9,4% densifie plus et atteint des densités proches des poudres d'alumine  $\alpha$  pour un même cycle thermique.

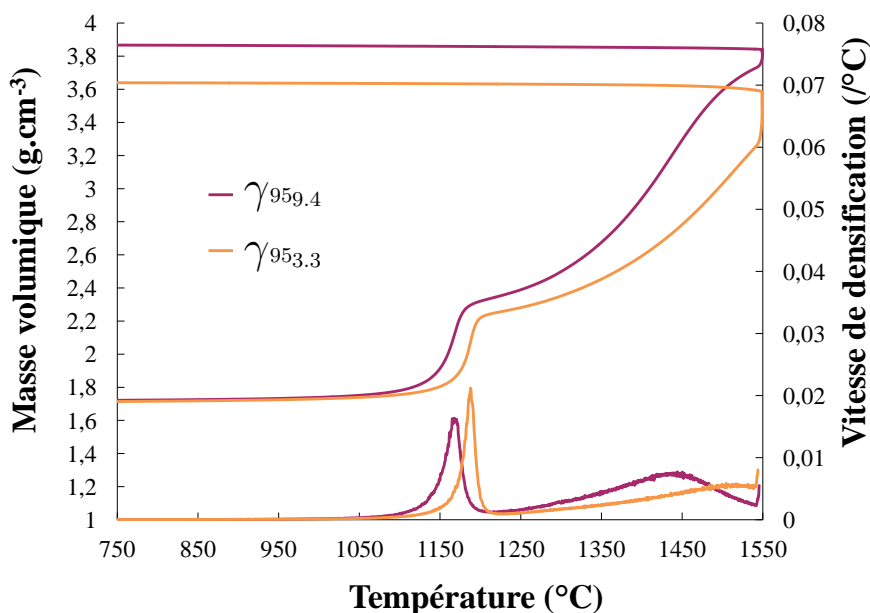


Figure B.40 – Evolution de la masse volumique et de la vitesse de densification en fonction de la température des poudres  $\gamma_{953.3}$  et  $\gamma_{959.4}$  frittées à  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  avec un palier de 5 min à  $1550^{\circ}\text{C}$

La taille des grains de  $1,94 \mu\text{m}$  mesurée pour l'alumine  $\gamma_{959.4}$  (figure B.41) est proche de celle des poudres de type  $\alpha$ . L'utilisation d'alumine de transition, même fortementensemencée, ne permet donc pas d'obtenir une microstructure plus fine à densité égale. Le grossissement granulaire à la transformation de phase et la formation des colonies de phase  $\alpha$  est responsable de cette forte croissance. D'après ces résultats, il n'est pas efficace d'utiliser des poudres d'alumine de transition à la place d'alumine  $\alpha$  de haute surface spécifique pour l'obtention de matériaux denses à grains fins en frittage conventionnel. Il sera intéressant d'étudier si le chauffage par micro-ondes a des effets sur la transformation de phase et peut influencer la densification et le grossissement granulaire.

Tableau B.4 – Gain à la transformation de phase ( $\delta$ ), masse volumique et densités relatives finales correspondantes des échantillons de  $\gamma_{959.4}$  et  $\gamma_{953.3}$  frittés à  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $1550^{\circ}\text{C}$  pendant 5 min

Poudre	$\delta$ (%)	Masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Densité relative (%)
$\gamma_{959.4}$	25,2	3,86	96,9
$\gamma_{953.3}$	21,9	3,63	91,1

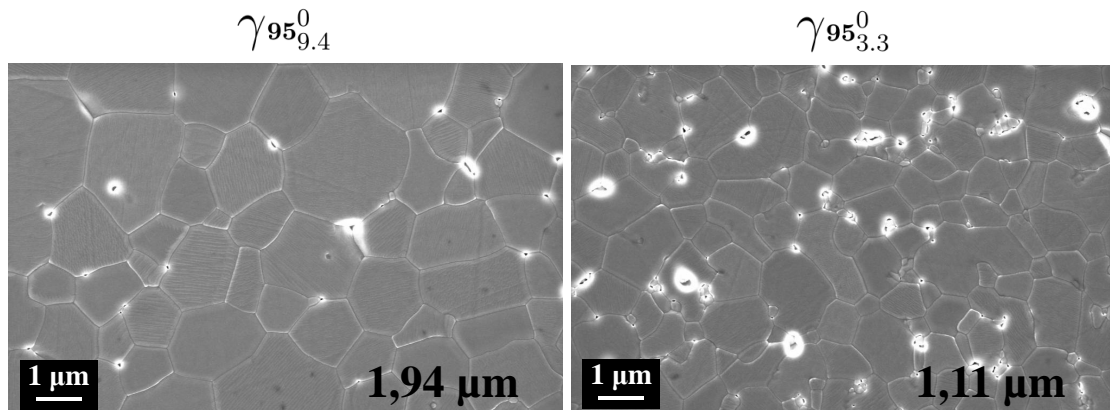


Figure B.41 – Micrographies au cœur des échantillons d'alumine  $\gamma_{953.3}^0$  et  $\gamma_{959.4}^0$  frittés à  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $1550^\circ\text{C}$  pendant 5 min (la taille des grains correspond à la taille moyenne mesurée sur les différentes zones de l'échantillon)

## ii. L'alumine $\gamma_{954}^{500}$

Les poudres d'alumine de transition ne permettent pas d'obtenir des densités aussi élevées qu'avec les poudres  $\alpha$  sans croissance granulaire excessive. L'ajout de MgO dans une alumine de transition pourrait permettre de limiter la croissance granulaire. L'alumine  $\gamma_{954}^{500}$  a donc été dopée avec 500 ppm de MgO et présente un taux d'ensemencement proche de la poudre  $\gamma_{953.3}$ .

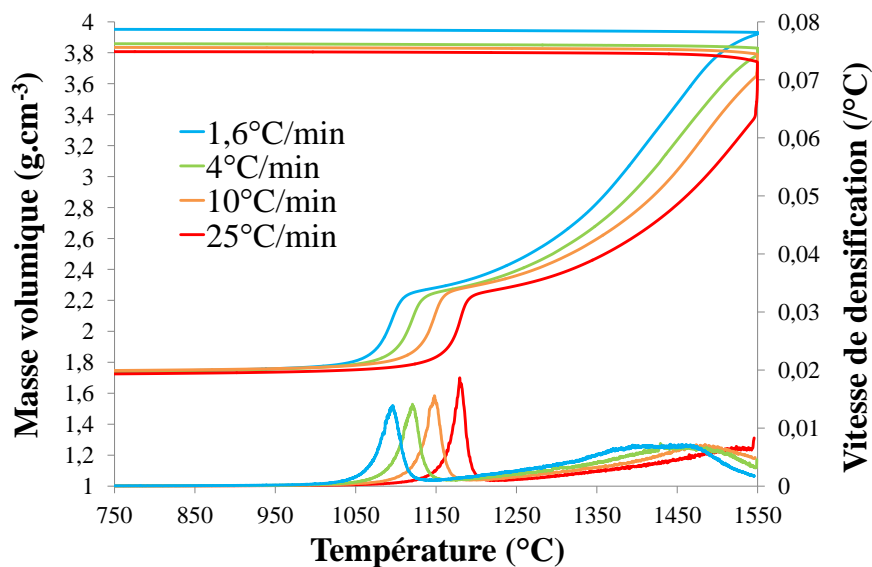


Figure B.42 – Evolution de la masse volumique et de la vitesse de densification en fonction de la température de la poudre  $\gamma_{954}^{500}$  frittée à différentes vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à  $1550^\circ\text{C}$



Les courbes de densification de  $\gamma_{954}^{500}$  (figure B.42) aux quatre vitesses de chauffe de 1,6, 4, 10 et 25°C/min montrent un déplacement de la température de transformation de phase et de la densification en phase  $\alpha$  quand la vitesse augmente. Le gain de densité  $\delta$  à la transformation est le même, quelle que soit la vitesse de chauffe, mais la densité finale diminue quand la vitesse augmente (tableau B.5).

Tableau B.5 – Gain à la transformation de phase ( $\delta$ ), masse volumique et densité relative correspondante des échantillons de  $\gamma_{954}^{500}$  frittés aux quatre vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à 1550°C

Vitesse (°C/min)	1,6°C/min	4°C/min	10°C/min	25°C/min
$\delta$ (%)	23,1	22,6	23,1	23,1
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	3,94	3,85	3,81	3,80
Densité relative (%)	98,8	96,5	95,5	95,2

Les microstructures obtenues aux différentes vitesses de chauffe (figure B.44) montrent une faible augmentation de la taille des grains quand la vitesse de chauffe diminue (figure B.43), pouvant être liée à la présence de MgO, bien qu'un excès de croissance ait eu lieu à 10°C/min. On constate que les microstructures sont homogènes mais qu'elles présentent des pores de grande taille intra et inter-granulaires notamment aux plus grandes vitesses de chauffe. La présence de ces pores difficiles à éliminer expliquerait le fait que les densités finales obtenues soient plus faibles qu'avec les alumines de type  $\alpha$ .

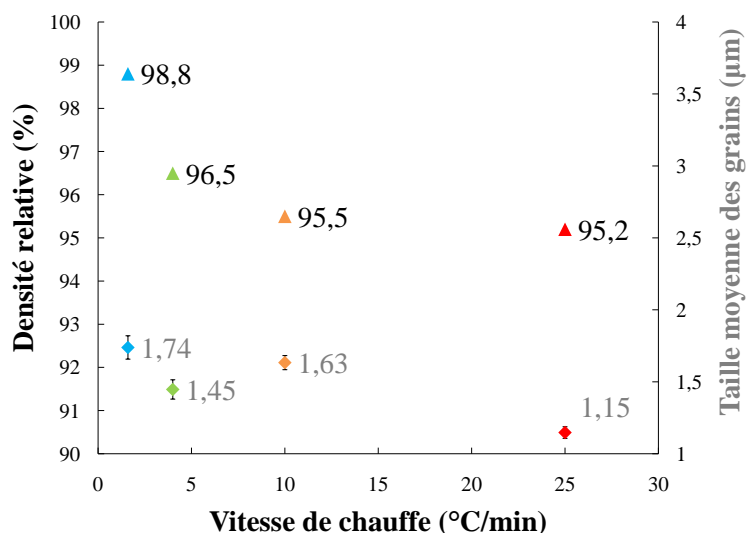


Figure B.43 – Densité relative et taille moyenne des grains des échantillons de la poudre  $\gamma_{954}^{500}$  frittés aux quatre vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à 1550°C

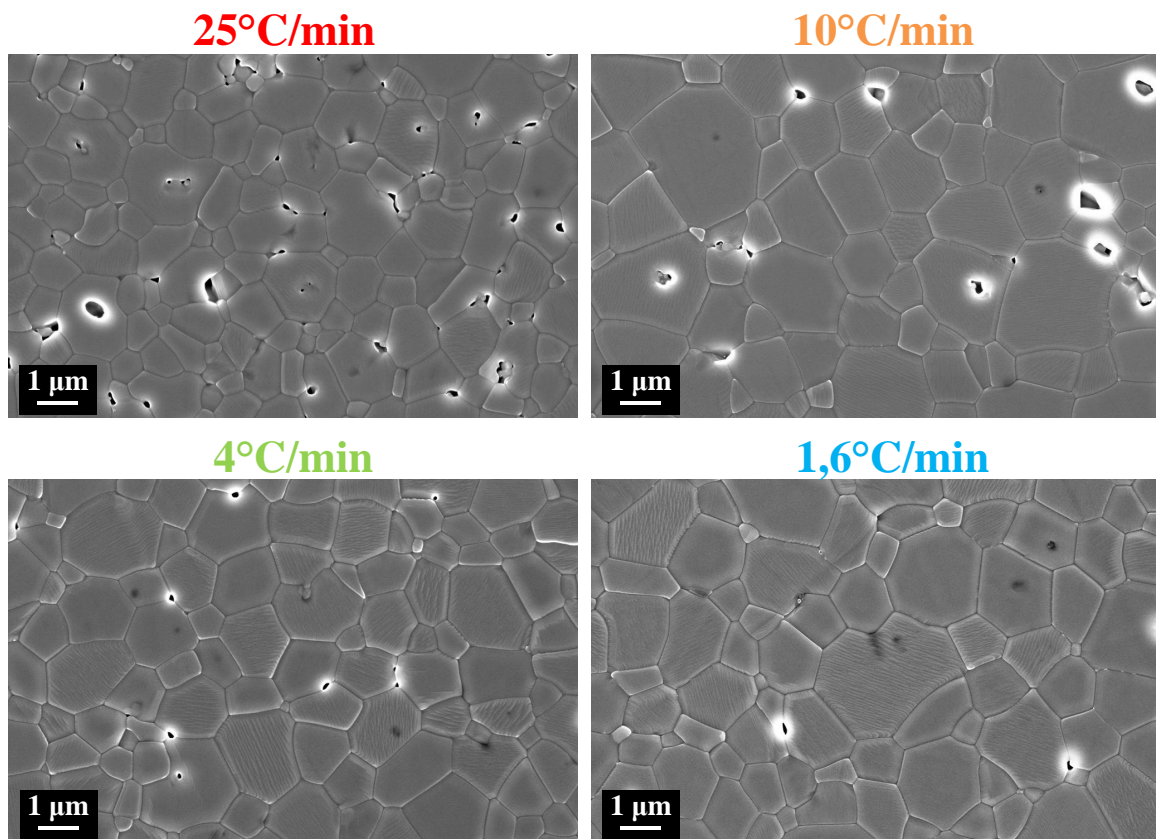


Figure B.44 – Micrographies au cœur des échantillons d'alumine  $\alpha_{95_4^{500}}$  frittés aux quatre vitesses de chauffe avec un palier de 5 min à 1550°C

La figure B.45 présente la courbe de densification de la poudre  $\gamma_{95_4^{500}}$  à 25°C/min comparée avec celles des poudres  $\gamma_{959,4}$  et  $\gamma_{953,3}$  à la même vitesse de chauffe. La courbe de densification est très proche de celle de la poudre  $\gamma_{953,3}$  qui n'est pas dopée mais qui présente un taux d'ensemencement similaire. On remarque seulement une diminution de quelques degrés de la température de transformation de phase et une augmentation de la densité finale de 4%.

Les différences entre les deux poudres au niveau de la transformation de phase peuvent être liées au taux d'ensemencement légèrement plus élevé de  $\gamma_{95_4^{500}}$ . Il ne semble donc pas y avoir d'impact significatif du dopant sur les mécanismes de transformation. L'écart de densité finale pourrait être lié à la présence de MgO. La densité finale de la poudre  $\gamma_{95_4^{500}}$  est plus faible que celle de la poudre  $\gamma_{959,4}$ .

La comparaison des microstructures et des tailles de grains de  $\gamma_{959,4}$  et  $\gamma_{953,3}$  (figure B.41) avec celles de  $\gamma_{95_4^{500}}$  (figure B.43 et B.44) met en évidence une diminution de la taille des grains avec la poudre dopée. A 1,6°C/min, des grains de 1,74  $\mu\text{m}$  sont mesurés pour une densité de 98,8% avec la poudre  $\gamma_{95_4^{500}}$  alors que les grains de  $\gamma_{959,4}$  ont une

taille de  $1,94 \mu\text{m}$  à 96,9%. La croissance granulaire étant diminuée, la densification serait accélérée, ce qui peut expliquer le gain de densité final par rapport à la poudre  $\gamma_{953,3}$ , mais ne suffit pas pour obtenir la même densité que  $\gamma_{959,4}$ .

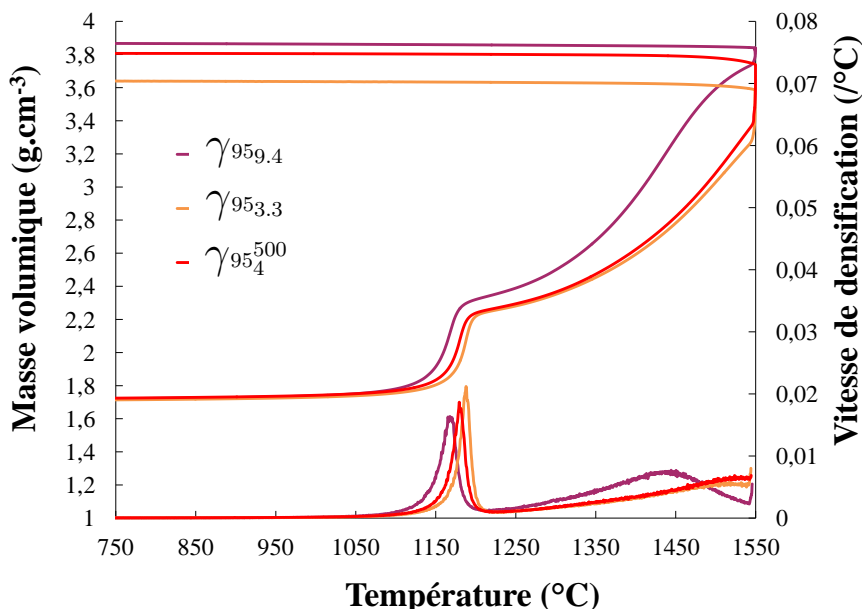


Figure B.45 – Evolution de la masse volumique et de la vitesse de densification en fonction de la température des poudres  $\gamma_{953,3}$ ,  $\gamma_{959,4}$  et  $\gamma_{954}^{500}$  frittée à  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  avec un palier de 5 min à  $1550^\circ\text{C}$

La présence de MgO permet donc de limiter la croissance granulaire. Cependant, la taille des grains reste supérieure au micron pour des densités inférieures à celles obtenues avec les poudres  $\alpha$  ou la poudre  $\gamma_{959,4}$ . Le gain obtenu avec cette poudre n'est pas suffisant à cause des températures de densification plus élevées. La poudre étant à plus haute température pour une même densité par rapport à  $\gamma_{959,4}$ , la croissance granulaire est favorisée et ne permet pas d'obtenir un gain significatif même avec le dopant. De plus, à  $25^\circ\text{C}/\text{min}$ , la densité diminue fortement et il serait nécessaire de chauffer à plus haute température ou avec un palier plus long pour augmenter la densité, au détriment de la taille de grains. L'utilisation du MgO permet de limiter la croissance mais pas d'obtenir des matériaux denses à grains très fins avec des alumines de transition présentant un taux d'ensemencement de l'ordre de 4wt%. Il serait donc intéressant de coupler le dopage avec des taux d'ensemencement de l'ordre de 10% comme dans la poudre  $\gamma_{959,4}$ .

La méthode de Wang et Raj [47] a permis de mesurer l'énergie d'activation apparente à la transformation de phase et pendant la densification en phase  $\alpha$ . La figure B.46 montre que pendant la transformation, l' $E_a$  augmente entre 500 kJ/mol et 600 kJ/mol. Elle est ensuite stable autour de 620 kJ/mol jusqu'à  $3,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (soit environ 75% de densité relative) où elle augmente à nouveau. On distingue donc deux régimes, la transformation de phase et

la densification en phase  $\alpha$ , pour lesquels l'énergie d'activation est différente. On explique cela par le fait que les mécanismes de densification pendant la transformation de phase et en phase  $\alpha$  sont à priori de nature différentes.

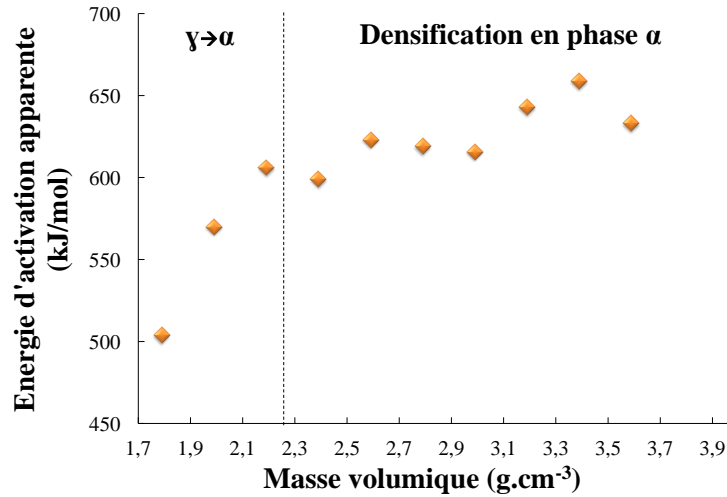


Figure B.46 – Energie d'activation apparente en fonction de la densité mesurée pour l'alumine  $\gamma_{95}^{500}$  avec la méthode de Wang et Raj

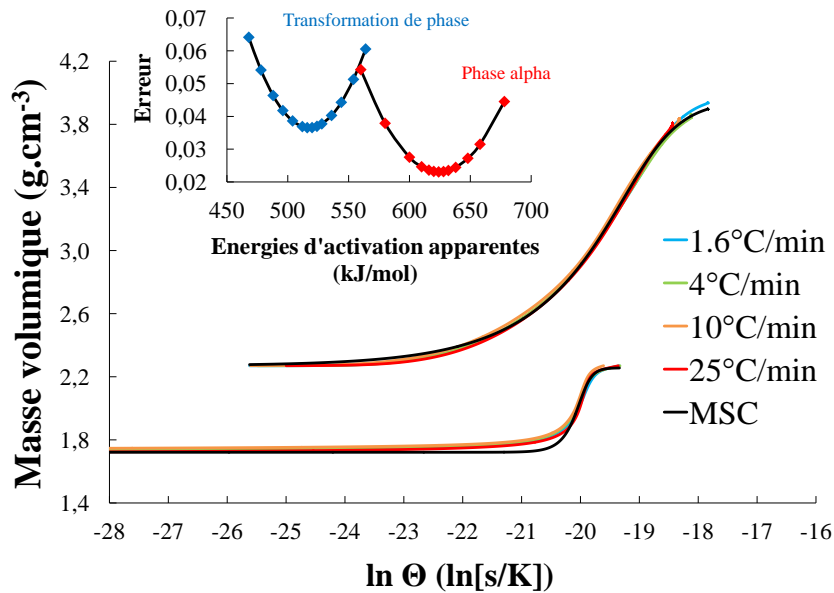


Figure B.47 – Energies d'activation permettant la superposition des courbes  $\rho = f(\ln \Theta)$  pour l'alumine  $\gamma_{95}^{500}$  à la transformation de phase et en phase  $\alpha$  avec la méthode de la MSC

On peut tenter d'établir deux MSC distinctes pour ces deux régimes. Les courbes expérimentales ont été tracées en deux parties, la première s'arrêtant après la transformation de

phase et la seconde allant jusqu'à la fin du frittage. L'utilisation de cette méthode a permis de calculer deux énergies d'activation apparentes. La figure B.47 montre que dans le cas de la transformation de phase une énergie de 520 kJ/mol a été mesurée contre 624 kJ/mol en phase  $\alpha$ . Contrairement à la méthode de Wang et Raj qui montre une variation de  $E_a$  pendant la transformation de phase, une énergie unique permet de superposer les courbes avec la méthode de la MSC. Cependant, les valeurs sont cohérentes avec celles de Wang et Raj pour la seconde partie en phase  $\alpha$  pour laquelle la même énergie de 620 kJ/mol a été mesurée.

# Chapitre C

## Développement du dispositif de frittage micro-ondes monomode

## Sommaire

---

<b>I.</b>	<b>Contexte . . . . .</b>	<b>124</b>
<b>II.</b>	<b>Dispositif expérimental initial . . . . .</b>	<b>125</b>
<b>III.</b>	<b>Modélisation du frittage micro-ondes d'alumine en cavité monomode . . . . .</b>	<b>131</b>
1.	Les bases du modèles . . . . .	131
a.	Equations . . . . .	131
b.	Géométrie du modèle . . . . .	132
c.	Données et paramètres . . . . .	132
2.	Simulations à température ambiante . . . . .	133
a.	Répartition du champ $\vec{E}$ dans la cavité vide . . . . .	133
b.	Cavité contenant un échantillon d'alumine . . . . .	135
c.	Influence du suscepteur . . . . .	137
3.	Simulations à haute température . . . . .	140
a.	Sans suscepteur . . . . .	140
b.	Avec suscepteur . . . . .	141
<b>IV.</b>	<b>Améliorations apportées à la cavité . . . . .</b>	<b>142</b>
1.	Cheminées et système d'introduction des échantillons . . . . .	142
2.	Adaptateur d'impédance . . . . .	143
3.	Piston motorisé . . . . .	144
<b>V.</b>	<b>Cellules de frittage direct et de frittage hybride . . . . .</b>	<b>145</b>
1.	Choix de l'isolant thermique . . . . .	145
2.	Choix du suscepteur . . . . .	146
3.	Configuration de la cellule en frittage hybride . . . . .	147
4.	Configuration de la cellule en frittage direct . . . . .	148
<b>VI.</b>	<b>Suivi du frittage par dilatométrie optique . . . . .</b>	<b>150</b>
1.	Intérêt de la dilatométrie optique . . . . .	150
2.	Système de dilatométrie optique . . . . .	151
3.	Méthode de mesure du retrait . . . . .	152
<b>VII.</b>	<b>Mesure de la température . . . . .</b>	<b>153</b>
1.	Mesure de température par pyrométrie infrarouge (IR) . . . . .	153
a.	Choix de la méthode de mesure par pyrométrie . . . . .	153
b.	Principe de la mesure par pyrométrie . . . . .	154
c.	Caractéristiques du pyromètre utilisé . . . . .	156
d.	Choix du mode de mesure . . . . .	159
2.	Protocoles de calibration . . . . .	161

---

a.	Calibration pour une configuration de chauffage micro-ondes direct . . . . .	161
b.	Calibration pour une configuration de chauffage micro-ondes hybride . . . . .	162
<b>VIII. Contrôle de la vitesse de chauffage et enregistrement des données . . . . .</b>		<b>164</b>

---



## I. Contexte

Le dispositif de frittage micro-ondes utilisé pour cette étude est une cavité monomode mise en place pendant la thèse de Sylvain Charmond [92]. A cette occasion, des modifications avaient été réalisées sur cette cavité par rapport au dispositif original fourni par l'entreprise SAIREM (France) pour l'adapter à l'étude visée. Le banc expérimental développé a été utilisé pour fritter de la zircone et du nickel sous champ électrique ou magnétique. Les résultats ont montré qu'une diminution des températures de frittage était observée pour la zircone et que le frittage de poudre de nickel pouvait être réalisé sous champ électrique. Ces résultats encourageants ont débouché sur une seconde thèse préparée par Audrey Guyon [93] pour fritter par micro-ondes des composites alumine-zircone. Pour ces composites une réduction des températures de densification, dépendant du taux de zircone, a été observée. Pour les deux thèses, les expériences ont mis en évidence un gain sur la densification des matériaux grâce au chauffage micro-ondes. Cependant, de nombreux phénomènes mentionnés dans la littérature, tels que l'apparition d'arcs électriques, la formation de plasmas, des emballements thermiques, des puissances de chauffe élevées ou encore des problèmes de mesure de température ont été observés par ces deux doctorants. Ces phénomènes doivent être maîtrisés pour réussir à chauffer l'alumine pure (matériau à faibles pertes diélectriques), assurer la reproductibilité du procédé et diminuer les incertitudes sur les mesures. La maîtrise de ces phénomènes permettra alors de montrer sans ambiguïté comment les micro-ondes agissent sur les mécanismes du frittage.

Le but de notre étude étant d'obtenir une comparaison directe et précise du comportement au frittage de l'alumine en chauffage micro-ondes et chauffage conventionnel, il est nécessaire d'assurer la stabilité du dispositif et de contrôler tous les paramètres du procédé. Nous allons donc présenter le dispositif mis en place et développé par Sylvain Charmond, exposer les problèmes rencontrés ces dernières années, et en définir l'origine. Afin de déterminer les conditions expérimentales optimales de frittage (nature et géométrie des isolants et suscepteurs constituant la cellule de frittage, réglages de la cavité...) pour notre étude, des simulations par éléments finis ont été réalisées. Les actions correctives réalisées sur le montage initial seront décrites. Des outils de mesure (dilatométrie optique, capteurs...) ont été utilisés pour enregistrer un maximum de paramètres pendant les essais et assurer une comparaison directe de la densification avec le frittage conventionnel .

## II. Dispositif expérimental initial

La cavité monomode utilisée, fabriquée par l'entreprise SAIREM, permet de travailler à une fréquence de 2,45 GHz. A cette fréquence, le guide d'onde standard pour le mode de propagation  $TE_{10}$  est le guide WR 340, de section interne  $a \times b$  avec  $a = 86,36$  mm et  $b = 43,18$  mm. Le guide d'onde constituant la cavité, en laiton pour limiter les pertes ohmiques, est constitué de trois éléments (figure C.1) :

- **La pièce centrale** : d'une longueur de 160 mm, elle dispose de deux petites ouvertures (cylindrique et oblong) sur les faces latérales et de deux ouvertures circulaires de 52 mm de diamètre centrées sur les faces parallèles à  $x$ . Des cheminées (en laiton) de 91 mm prolongent ces dernières pour éviter les fuites électromagnétiques. L'échantillon à chauffer est placé au milieu de la pièce centrale qui est refroidie par une circulation d'eau froide.
- **Le porte piston "court-circuit"** : il ferme la cavité par un piston constitué d'une paroi conductrice (aluminium) réfléchissant l'onde incidente. La position du piston peut être ajustée manuellement sur une distance de 130 mm pour modifier la longueur de la cavité et donc la position des maxima et des minima du champ électrique ou magnétique.
- **Le porte iris** : d'une longueur de 215 mm, il maintient un iris en cuivre (pour limiter les pertes ohmiques) d'une ouverture de 3 cm. L'iris permet de réfléchir tout ou partie de l'onde réfléchi par le piston mobile tout en laissant rentrer dans la cavité l'onde arrivant du générateur. Il peut se déplacer selon  $z$  sur une longueur de 79 mm grâce à des fentes dans les parois de la cavité parallèles à  $x$ .

La production d'ondes électromagnétiques à la fréquence de 2,45 GHz est assurée par un générateur à haute tension associé à un magnétron. Le générateur de micro-ondes GMP 20KSM peut délivrer une puissance de sortie variable de 0 à 2 kW par pas de 10 W. Le magnétron est équipé d'une antenne plongée dans une bride de sortie aux dimensions du guide d'onde pour générer les ondes dans la cavité (figure C.3). L'orientation verticale de l'antenne permet de transmettre une onde de type TE dans le guide d'onde vers l'applicateur.

Un isolateur est installé entre le magnétron et la cavité (figure C.3) pour dévier les ondes revenant vers le générateur (réfléchies sur l'iris ou repassant à travers) vers une charge (eau) qui absorbe l'énergie électromagnétique. Il est équipé d'un détecteur qui mesure la puissance réfléchi ( $P_r$ ). Connaissant la puissance incidente ( $P_i$ ) on est ainsi capable de connaître la puissance absorbée  $P_a = P_i - P_r$  dans l'applicateur.

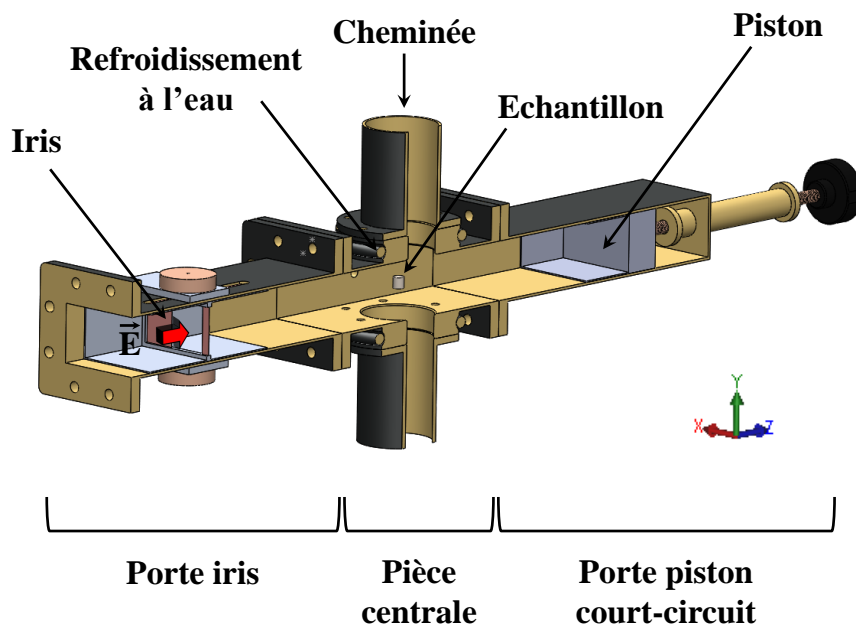


Figure C.1 – Représentation 3D en coupe de la cavité initiale fournie par l’entreprise SAIREM

La configuration du champ électromagnétique et le mode de résonance dans les cavités monomodes dépendent des dimensions du guide d’onde et de l’applicateur (position de l’iris et du piston). Il est possible d’ajuster la longueur de l’applicateur pour positionner le maximum du champ  $\vec{E}$  ou  $\vec{H}$  au centre de la pièce centrale. Sachant que la cavité utilisée permet un mode de propagation de type  $TE_{10}$  (Cf. Chapitre A), la longueur d’onde guidée, obtenue d’après l’équation A.31, vaut :

$$\lambda_g = 173,37 \text{ mm} \quad (C.1)$$

Connaissant la valeur de  $\frac{\lambda_g}{2} = 86,69 \text{ mm}$ , on peut calculer les valeurs possibles de l’indice  $p$  du mode de propagation guidée  $TE_{10p}$  :

Tableau C.1 – Longueur L (mm) de l’applicateur pour différentes valeurs de l’indice  $p$  pour les modes  $TE_{10p}$

Indice $p$	3	4	5	6
L(mm)	260,07	346,76	433,45	520,14

La valeur de  $L = p \frac{\lambda_g}{2}$  (distance entre l’iris et le piston) pour différentes valeurs de  $p$  est donnée dans le tableau C.1. Les amplitudes de déplacement de l’iris et du piston ainsi que leur distance par rapport au centre de la pièce centrale imposent que la longueur de

l'applicateur varie entre  $L_{min} = 294$  mm et  $L_{max} = 505$  mm. Selon le tableau C.1, seuls les modes  $TE_{104}$  et  $TE_{105}$  sont donc autorisés dans notre cavité.

D'après la figure C.2, pour ces deux indices  $p$ , si l'on place l'iris et le piston à égale distance du centre de la pièce centrale (soit 173,38 mm pour  $p=4$  et 216,13 mm pour  $p=5$ ), alors le champ  $\vec{E}$  est minimum au centre pour le mode  $TE_{104}$  et maximum pour le mode  $TE_{105}$  (et inversement pour le champ  $\vec{H}$ ). Pour chauffer un échantillon placé au centre de la pièce centrale et au maximum du champ électrique il faudrait donc positionner l'iris et le piston à une distance de 216,13 mm du centre de la cavité centrale. Ces calculs analytiques correspondent au cas d'un iris "idéal", qui ne perturbe pas l'onde (telle une cavité fermée), mais aussi au cas d'une cavité sans pertes.

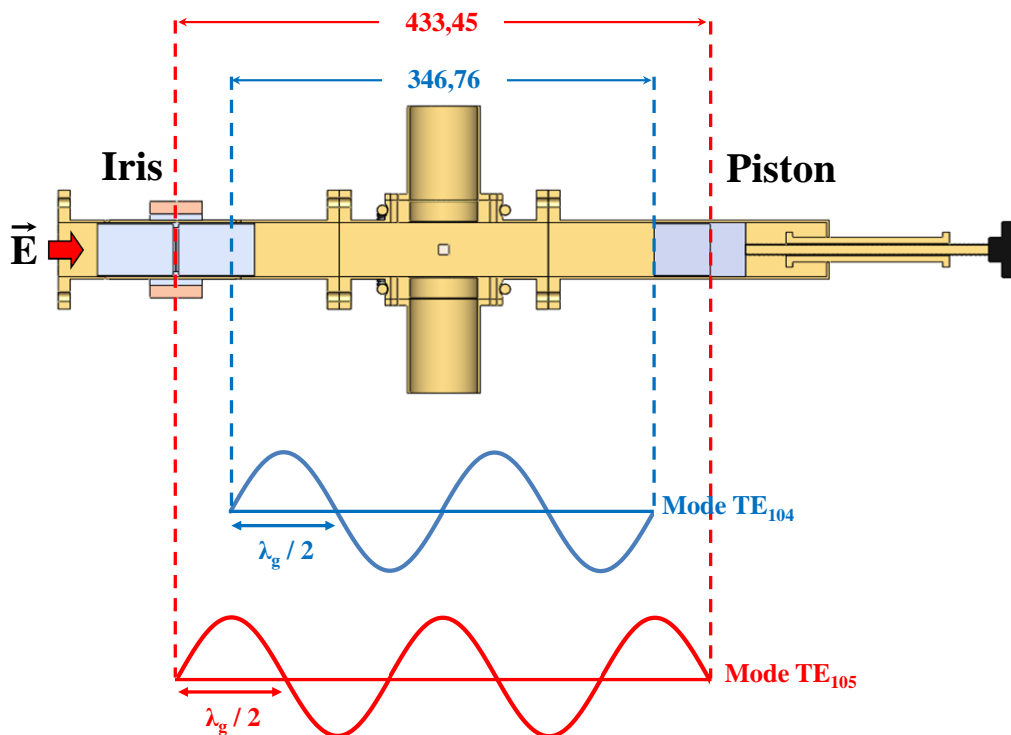


Figure C.2 – Position des maxima et minima du champ électrique dans l'applicateur pour les modes  $TE_{104}$  et  $TE_{105}$  (cavité vide)

Cependant, comme nous le verrons dans la section III.2. sur la modélisation du champ dans la cavité, l'introduction d'éléments dans l'applicateur (échantillon, support, isolant...) perturbe le champ électromagnétique. La longueur  $L$  de l'applicateur à la résonance et donc les positions optimales de l'iris et du piston peuvent être modifiées. D'autres éléments peuvent également agir sur la perturbation du système comme les pertes par rayonnement des cheminées ou les pertes par conduction dans les parois.

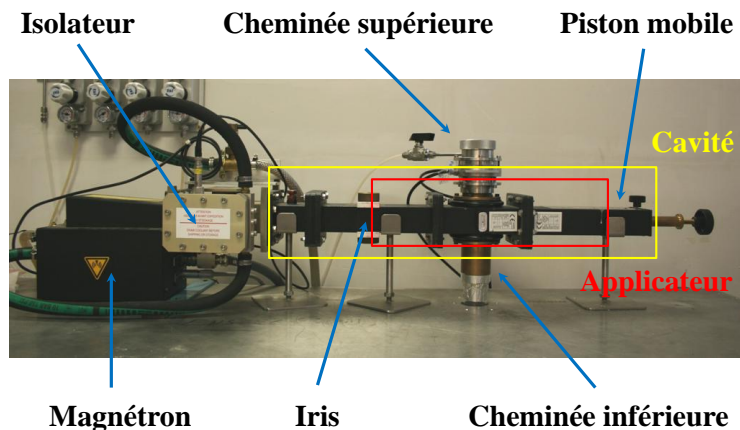


Figure C.3 – Photographie du dispositif de frittage micro-ondes mis en place par Sylvain Charmond [92]

Les cheminées ont été modifiées (figure C.3) par Sylvain Charmond pour placer un tube en quartz au milieu de la partie centrale dans lequel l'échantillon est positionné pour les expériences (figure C.4). Le tube est maintenu par des brides en acier inoxydable et fermé aux extrémités. Le montage est assez étanche pour maintenir un vide primaire ou travailler sous atmosphère contrôlée (pour fritter des métaux). Il permet également de protéger le reste de la cavité d'éventuels dégagements gazeux, d'arcs électriques entre l'échantillon et les parois ou de plasmas. Le tube et le support de l'échantillon sont en quartz, matériau quasi transparent aux micro-ondes. Dans le cas des matériaux céramiques à faibles pertes diélectriques, un suscepteur cylindrique en SiC (variété allotropique 6H) dense peut être disposé autour de l'échantillon et maintenu par un tube en alumine amovible. Un isolant fibreux (alumine/silice) est inséré dans la cavité pour isoler le tube. Ce même isolant est utilisé pour remplacer le suscepteur dans les expériences de frittage direct afin d'isoler l'échantillon. Une caméra thermique IR (FLIR Systems, A40M) permet de visualiser et mesurer la température de la surface supérieure de l'échantillon à travers une fenêtre de séléniure de zinc (filtre passe bande pour la mesure de température avec la caméra) fermant l'extrémité du tube de quartz.

Ce montage a été utilisé par Sylvain Charmond et Audrey Guyon pendant leur thèse. Cependant, de nombreux phénomènes ont été observés lors d'expériences de frittage : la formation d'arcs électriques ou de plasmas (figure C.5), l'inflammation des isolants thermiques ou encore l'explosion d'échantillons. Ces phénomènes étaient particulièrement présents pour le frittage des céramiques à faibles pertes diélectriques qui nécessitent des puissances élevées. Audrey Guyon a montré que la puissance incidente nécessaire pour réaliser le frittage direct de composites alumine/zircone augmente de 500 W à 1000 W quand le taux de zircone passe de 40% à 3%. Il était donc difficile avec ce montage de chauffer l'alumine sans suscepteur, et les fortes puissances incidentes favorisaient la formation d'arcs électriques et de plasmas. Sylvain Charmond a également eu des difficultés

pour chauffer de la zircone avec une puissance inférieure à 500 W alors que ce matériau a des pertes diélectriques plus élevées que l'alumine.

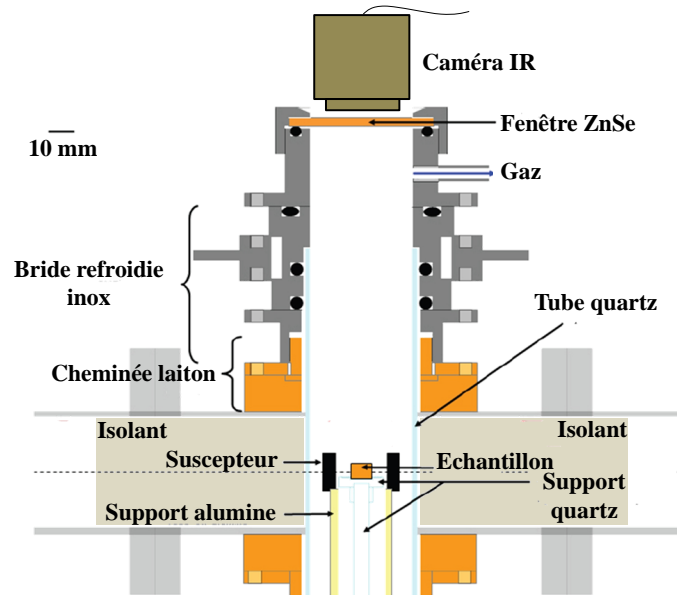


Figure C.4 – Schéma de la pièce centrale de la cavité utilisée par Sylvain Charmond [92]

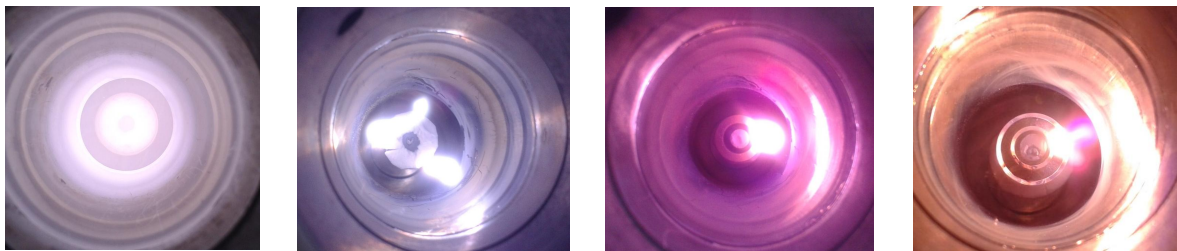


Figure C.5 – Photographies de plasmas et d'arcs électriques formés lors du frittage d'alumine dans différentes conditions (hybride, direct, atmosphère réductrice)

Avec ces puissances élevées on observe la formation d'arcs électriques et de plasmas, néfastes pour les échantillons (explosion, surchauffe locale...), mais également pour les isolants, les suscepteurs et le tube en quartz. La figure C.6 montre par exemple un suscepteur développé par Audrey Guyon, en poudre de SiC (variété allotropique 6H) de haute pureté, dans lequel des arcs électriques et des plasmas se sont formés. On remarque la présence de zones frittées et de fonte du creuset en quartz. La dégradation rapide du suscepteur, qui modifie la propagation du champ dans la cavité, nécessitait son remplacement régulier et limitait la reproductibilité des expériences. D'autres phénomènes comme l'apparition de plasmas dans la cavité à l'extérieur du tube en quartz ont également été constatés. L'isolant ajouté dans la cavité se dégradait fortement (figure C.6) modifiant la propagation du champ dans l'applicateur. Il fallait alors ajuster les réglages du piston, de

l'iris et des puissances incidentes pour réussir à chauffer les échantillons, avec un effet sur la reproductibilité des expériences. De plus, l'isolant utilisé n'était pas totalement transparent aux micro-ondes, absorbait une partie du champ et chauffait. Une part de l'énergie dans la cavité était donc utilisée par l'isolant, ce qui explique l'utilisation de puissances élevées pour le chauffage.



Figure C.6 – Photographies d'un suscepteur SiC en poudre (à gauche) et de l'isolant thermique utilisé dans la cavité (à droite)

Tous les facteurs décrits précédemment sont rédhibitoires pour l'étude à réaliser dans cette thèse car le système doit être reproductible pour obtenir des conditions de frittage similaires des différentes poudres, permettre une comparaison optimale avec le conventionnel et s'assurer que de potentiels effets des micro-ondes ne soient pas des artefacts. De plus, le montage ne semble pas permettre de chauffer l'alumine en direct à moins d'utiliser une puissance de l'ordre de 1000 W, qui provoque la formation des arcs et des plasmas.

D'autres points sont également controversés comme la mesure de température des échantillons qui est réalisée avec une caméra thermique. Le protocole de calibration utilisé pour la caméra est discutable et peut être amélioré. De plus, la caméra ne peut être utilisée pour réaliser des mesures optiques (dilatométrie) à cause de sa faible résolution (800×680) et du montage (cellule de frittage) qui ne permet pas de visualiser l'échantillon. Un autre problème lié au dispositif de frittage, mis en évidence par Sylvain Charmond, est la présence de gradients thermiques de 50-80°C dans ses échantillons de zircone en configuration de frittage direct. Cela peut être dû à une mauvaise isolation et donc à une cellule de frittage inadaptée.

Pour réaliser les expériences visées dans cette étude, il a fallu résoudre les différents problèmes rencontrés avec ce montage et le modifier pour obtenir un procédé reproductible et contrôlé. Pour améliorer la compréhension des problèmes, des simulations numériques ont été réalisées.

### III. Modélisation du frittage micro-ondes d'alumine en cavité monomode

Comme nous avons pu le voir, la géométrie, la nature et le volume des matériaux introduits dans la cavité modifient la propagation et la répartition du champ, l'homogénéité du chauffage et influencent l'apparition de phénomènes incontrôlés (arcs, plasmas). La configuration de la cavité dont nous disposons favorise ces artefacts et le dispositif doit donc être modifié pour répondre aux exigences de notre étude. Afin d'améliorer la compréhension et la contribution des différents facteurs précédemment décrits sur les problèmes rencontrés, des simulations par éléments finis ont été réalisées.

#### 1. Les bases du modèles

##### a. Equations

Les modélisations ont été réalisées en 3D avec COMSOL Multiphysics, un logiciel basé sur la méthode des éléments finis qui permet de simuler tout particulièrement les phénomènes couplés (simulation multi-physiques). Il est divisé en différents modules correspondant chacun à une physique et pouvant être couplés entre eux. Dans cette thèse nous avons utilisé le module "Electromagnetic Waves, frequency domain (emw)" pour modéliser le champ électromagnétique dans la cavité monomode.

COMSOL fournit la distribution du champ électrique et magnétique dans les éléments modélisés (cavité, échantillon, suscepteur...) ainsi que l'énergie dissipée dans les matériaux par couplage avec ces champs. Dans cette étude, nous nous intéresserons à la distribution et à la dissipation d'énergie liée uniquement au champ électrique  $\vec{E}$ . Le champ électrique calculé dans les différents domaines du modèle (cavité, échantillon...) est obtenu par la résolution de l'équation d'onde :

$$\nabla \times \mu_r^{-1} (\nabla \times E) - k_0^2 (\epsilon_r - \frac{j\sigma}{\omega\epsilon_0}) E = 0 \quad (\text{C.2})$$

dont les paramètres ont été définis au chapitre A.

La puissance électromagnétique dissipée dans les matériaux, notamment fonction de l'amplitude du champ électrique et de la permittivité diélectrique complexe des matériaux, est définie dans COMSOL comme la densité de pertes électromagnétiques (emw.Qe) exprimée par :

$$Q_e = \sigma E^2 + 2\pi f (\epsilon'' E^2 + \mu'' H^2) \quad (\text{C.3})$$



La perméabilité relative  $\mu_r$  des matériaux a été fixée à 1 et les pertes calculées seront uniquement dues aux pertes résistives (Cf. équation A.13) :

$$Q_{RH} = \sigma E^2 + 2\pi f \varepsilon'' E^2 \quad (\text{C.4})$$

### b. Géométrie du modèle

Notre cavité micro-ondes monomode a été modélisée sous COMSOL. Les dimensions réelles du guide d'onde WR 340 ont été utilisées pour réaliser l'étude à la fréquence de 2,45 GHz. L'iris, dont la position est fixe pour toutes les simulations, est à 216,13 mm du milieu de la pièce centrale (Cf. tableau C.1). Cette position théorique de l'iris a été calculée dans le cas d'un iris "idéal" (qui ne perturbe pas le champ). L'iris modélisé dans les simulations se comportera comme un iris "réel", ce qui peut influencer sur les valeurs théoriques calculées pour la résonance. La position  $p$  du piston (distance entre le centre de la pièce centrale et le piston) peut varier autour de la position  $p = 216,13$  mm. Des calculs à différentes positions autour de la position de référence (pour le mode  $TE_{105}$ ) peuvent ainsi être réalisés. Les cheminées présentes sur la cavité initiale ont également été modélisées pour étudier leur influence sur la propagation du champ  $\vec{E}$  dans l'applicateur.

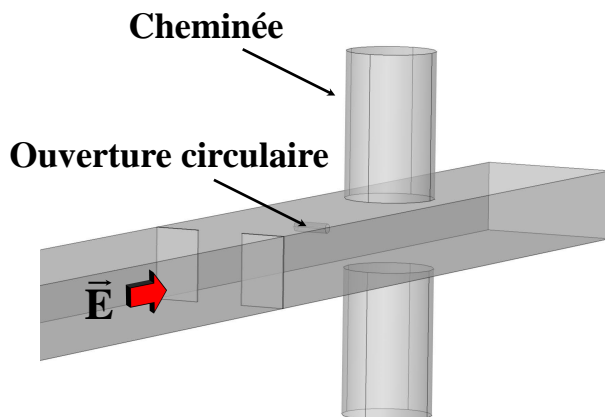


Figure C.7 – Géométrie 3D de la cavité modélisée sous COMSOL

### c. Données et paramètres

Pour réaliser les simulations, des paramètres matériaux doivent être définis comme données d'entrée. Les permittivités relatives complexes de l'alumine à basse température (BT) et à haute température (HT) ont été obtenues à partir des travaux de Arai *et al.* [41] (Cf. figure A.27), qui a réalisé des mesures des propriétés diélectriques de ce matériau en fonction de

la température. Les permittivités du SiC ont été extrapolées des données de Hutcheon *et al.* [94]. Les conductivités électriques des deux matériaux sont supposées nulles pour que l'on étudie seulement l'effet des propriétés diélectriques.

**Paramètres de l'étude :**

- Permittivité relative de l'air dans la cavité : 1
- Permittivité relative de l'iris en cuivre : 1
- Permittivité relative de l'alumine : 5 - 0,05i (à 20°C) et 10 - i (à 1200°C)
- Permittivité relative du SiC : 40 - 3i (à 20°C) et 40 - 30i (à 1200°C)
- Conductivité électrique de l'alumine : 0 S/m
- Conductivité électrique du carbure de silicium : 0 S/m (à BT et HT)
- Conditions limites : parois de la cavité = conducteur électrique parfait

Les valeurs choisies de permittivité ne correspondent pas exactement à nos matériaux car les mesures de Hutcheon *et al.* et Arai *et al.* n'ont pas été faites sur les mêmes poudres, pour une même densité du compact ou encore à la fréquence de 2,45 GHz. Cependant, peu de données existent ou correspondent à notre cas. Le choix fait est donc discutable mais il permet cependant d'analyser le comportement général du système. Les différentes valeurs (intensité du champ, puissance dissipée...) obtenues dans les simulations peuvent donc être comparées entre elles mais ne reflètent pas parfaitement les valeurs réelles.

## 2. Simulations à température ambiante

Les simulations ont été réalisées dans un premier temps à température ambiante (20°C). Celles à haute température seront ensuite utilisées pour montrer l'influence des paramètres diélectriques (qui varient avec la température) sur la répartition du champ et l'énergie absorbée/dissipée dans un échantillon d'alumine seul (sans suscepteur).

### a. Répartition du champ $\vec{E}$ dans la cavité vide

Nous avons vu que pour obtenir le maximum de champ au niveau du centre de la pièce centrale dans une cavité vide, il faut positionner l'iris et le piston à 216,13 mm de cette position. Lors des expériences micro-ondes on fixe généralement la position de l'iris afin de n'avoir que le piston à régler. En faisant varier la position du piston on modifie l'intensité du champ dans la cavité. Les simulations ont donc été réalisées avec l'iris fixe et pour différentes positions p (distance du centre de la pièce centrale au piston) du piston entre 205 et 230 mm. On peut ainsi étudier l'influence de cette position sur la résonance et analyser, par la suite, les changements induits par l'introduction d'un échantillon et d'un suscepteur.

La figure C.8 présente la répartition du champ électrique dans l'applicateur, équipé des cheminées, pour une puissance incidente de 500 W et deux positions du piston. La figure a) montre la répartition du champ pour la position de  $p = 216,13$  mm et la figure b) pour la position de  $p = 229$  mm correspondant au champ électrique maximum obtenu dans l'applicateur.

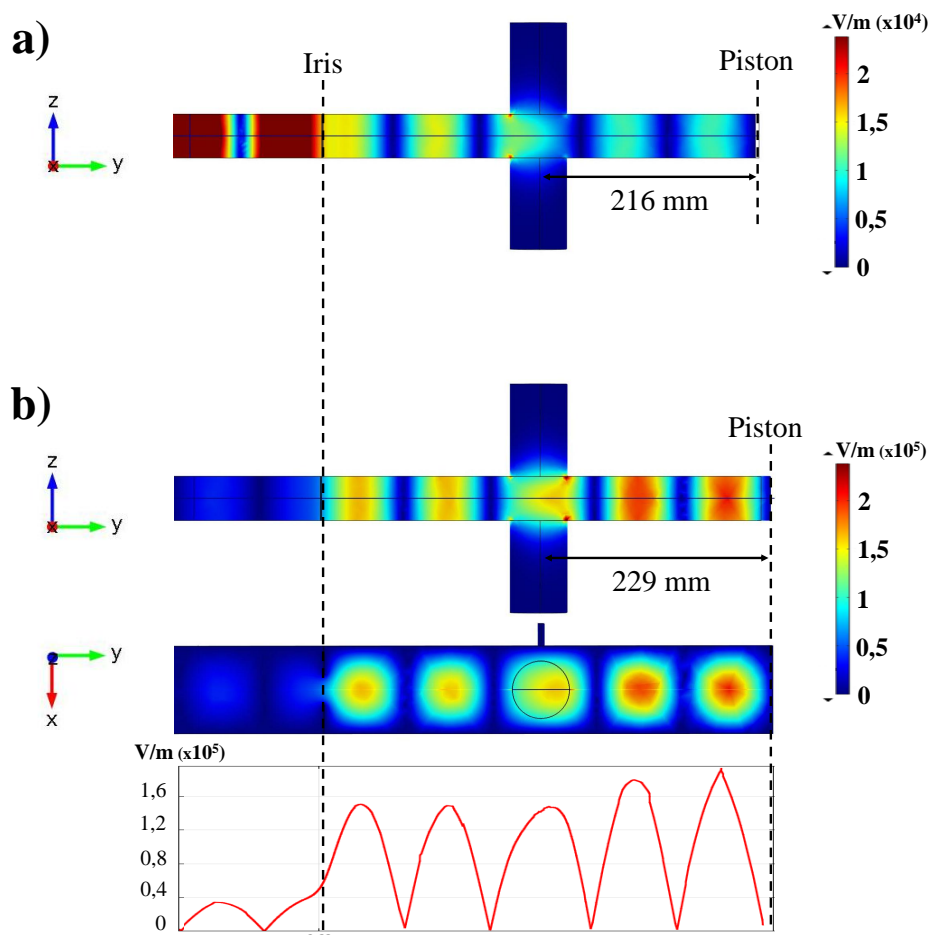


Figure C.8 – Champ  $\vec{E}$  dans la cavité vide : a) position du piston de 216 mm et b) position du piston de 229 mm avec mesure du champ sur une ligne au centre de la cavité

Pour les deux positions du piston, il existe dans l'applicateur des maxima (ventres) et des minima (nœuds) du champ électrique irrégulièrement espacés. La mesure du champ sur une ligne au centre de la cavité pour la position de 229 mm (figure C.8.b) montre que les maxima du champ n'ont pas la même valeur s'ils se trouvent avant ou après les cheminées. Au niveau de l'iris, une perturbation du champ est également constatée (iris réel et non idéal). Contrairement aux autres ventres pour lesquels le champ est constant sur toute la hauteur de la cavité (à une position  $y$  donnée), au niveau des cheminées le champ présente une variation qui pourrait entraîner le chauffage non uniforme d'un échantillon. De plus, on remarque que le champ se concentre aux intersections de la cavité avec les cheminées. Pour une position  $p$  du piston de 216,13 mm, le champ est plus élevé

avant l'iris que dans l'applicateur contrairement à ce que l'on attend du phénomène de résonance. Cependant, à 229 mm on observe bien un champ plus élevé dans l'applicateur, donc la position théorique pour obtenir la résonance est décalée de 13 mm. Ce décalage significatif, plus grand que la taille des échantillons à fritter, est probablement lié à la perturbation des cheminées. Ces facteurs (concentrations et inhomogénéités du champ) pourraient donc être à la base des problèmes rencontrés, tels que la formation d'arcs électriques (et de plasmas) ou d'hétérogénéités du chauffage (gradients thermiques).

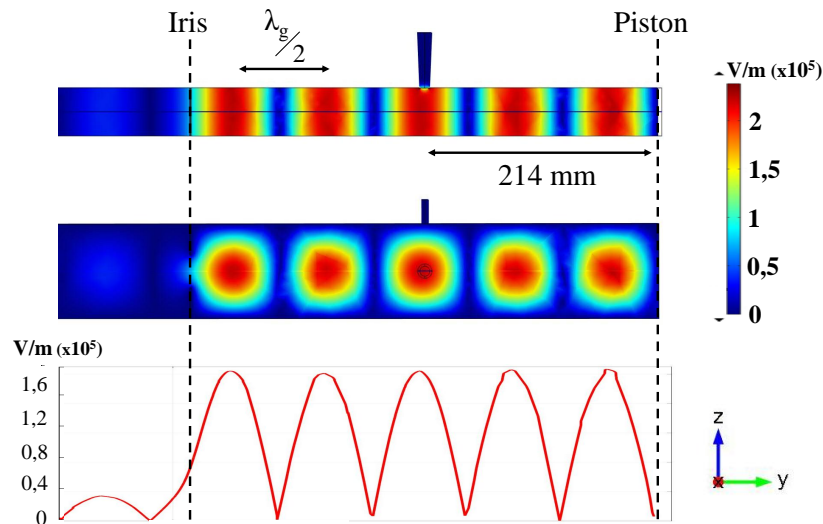


Figure C.9 – Champ  $\vec{E}$  dans la cavité avec la cheminée conique et sur une ligne située au centre de la cavité

Afin de confirmer l'influence des cheminées et d'obtenir un champ moins perturbé, des simulations ont été réalisées en modifiant la géométrie du dispositif. La cheminée inférieure a été supprimée et la cheminée supérieure remplacée par une autre, plus étroite et conique ( $\varnothing 9 \text{ mm} \rightarrow 12 \text{ mm}$ ,  $h = 56 \text{ mm}$ ), qui devrait permettre d'observer un échantillon de 8 mm de diamètre dans la cavité. La figure C.9 montre que la position pour laquelle le champ est maximum dans la cavité (résonance maximale) est de 214 mm, position proche de celle calculée théoriquement, avec des ventres quasi-régulièrement espacés d'environ  $\lambda_g/2$ . Au niveau de la cheminée, on remarque qu'il n'existe plus de perturbation sur le champ et que les maxima de l'onde ont la même intensité dans l'applicateur. Cette configuration semble donc optimale pour un chauffage micro-ondes avec un champ homogène et sans concentration risquant d'initier des arcs et des plasmas.

### b. Cavité contenant un échantillon d'alumine

La configuration précédente de la cavité avec la petite cheminée est conservée pour la suite de l'étude, qui consiste à étudier la répartition du champ dans un échantillon placé dans la cavité. Un échantillon cylindrique d'alumine de 8 mm de hauteur et 8 mm de

diamètre (comme les comprimés de cette étude) a été inséré au centre de la pièce centrale. Un échantillon de 4 mm de hauteur a également été testé pour étudier l'influence de la hauteur sur la répartition du champ. Une densité de l'alumine de 48% a été utilisée pour les simulations, également conduites pour une puissance incidente de 500 W.

La figure C.10 montre la répartition du champ dans l'applicateur en présence de cet échantillon. La position du piston pour laquelle le maximum de champ (champ moyen) est obtenu dans l'échantillon est de 213 mm (figure C.11). On observe un décalage de 1 mm par rapport à la position (214 mm) qui optimise la résonance dans la cavité vide. L'échantillon perturbe donc très peu le champ dans l'applicateur. Cependant, on peut voir que le champ se concentre au dessus et en dessous de l'échantillon. La figure C.11 montre, à une autre échelle, la distribution du champ à l'intérieur de l'échantillon (coupe médiane). Sous les surfaces supérieures et inférieures le champ est plus faible que dans le reste de l'échantillon où son intensité est uniforme.

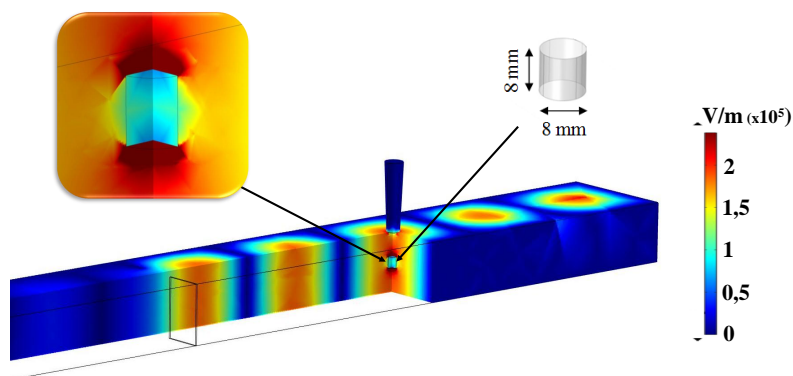


Figure C.10 – Répartition du champ électrique dans la cavité et dans l'échantillon

Le champ n'étant pas uniforme dans l'échantillon, des gradients thermiques pourraient donc apparaître au sein de celui-ci. De plus, la concentration du champ près de l'échantillon, couplée à celle observée au niveau des grandes cheminées, peut expliquer l'apparition d'arcs électriques. En effet, la présence de deux zones proches très conductrices favorise la formation d'un arc électrique (effet de condensateur plan) qui peut conduire à un plasma par ionisation de l'air.

La figure C.11 montre également la distribution du champ dans un échantillon de 4 mm de hauteur. La distribution du champ est similaire à celle dans l'échantillon de 8 mm. Le champ électrique moyen calculé est cependant plus faible dans un échantillon de 4 mm de hauteur (environ 60000 V/m) que dans un de 8 mm (100000 V/m) (moins de matière donc moins d'absorption). La position du piston pour laquelle la résonance est obtenue est à 214 mm pour l'échantillon de 4 mm, comme dans le cas de la cavité vide (figure C.11). Diminuer la hauteur de l'échantillon diminue la perturbation du champ dans l'applicateur.

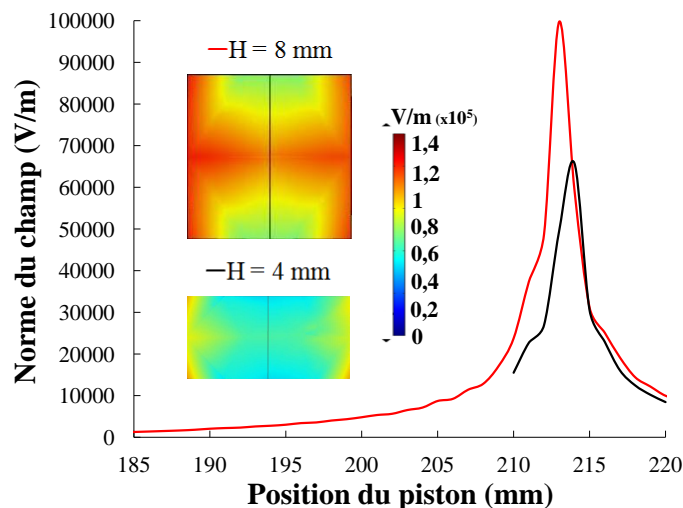


Figure C.11 – Distribution du champ dans un échantillon de 8 mm et 4 mm de hauteur et champ électrique moyen calculé dans ces deux échantillons en fonction de la position du piston

### c. Influence du suscepteur

Bien que l'échantillon d'alumine absorbe du champ, il ne dissipe que très peu d'énergie à cause de ses faibles pertes diélectriques à basse température. Pour cette raison, la plupart des expériences dans la littérature ont été conduites à l'aide de suscepteurs pour initier le chauffage de l'alumine. On trouve cependant peu d'études montrant l'influence du suscepteur (géométrie, nature) sur la propagation du champ et sur la distribution induite dans les échantillons en cavité monomode [95]. Comme il n'y a qu'un seul mode de propagation dans une seule direction (contrairement à une cavité multimodes), le suscepteur pourrait écranter le champ. Or, il est intéressant de savoir dans quelle mesure la géométrie ou la nature du suscepteur écrantent le champ, c'est à dire si l'on réalise un frittage hybride ou indirect.

Des simulations ont été réalisées avec des suscepteurs en carbure de silicium (matériau le plus couramment utilisé dans la littérature) de différentes géométries. La densité choisie du SiC pour les simulations est de 84% pour correspondre au SiC utilisé expérimentalement dans notre étude (*Cf.* C.V.2.) (un matériau poreux écranter moins le champ). La figure C.12 montre la distribution du champ dans l'échantillon (dans le plan médian de la cavité) pour les différentes géométries de suscepteurs, aux positions  $p$  du piston pour lesquelles la résonance est obtenue pour chaque géométrie. Les résultats montrent que la distribution du champ dans l'échantillon dépend de la géométrie du suscepteur. Plus l'échantillon est "entouré" de SiC, plus le champ est faible, et plus il est homogène. Le champ électrique moyen calculé dans l'échantillon et le suscepteur rend compte des modifications induites par les différentes géométries sur l'intensité du champ dans l'échantillon (figure C.13.a).

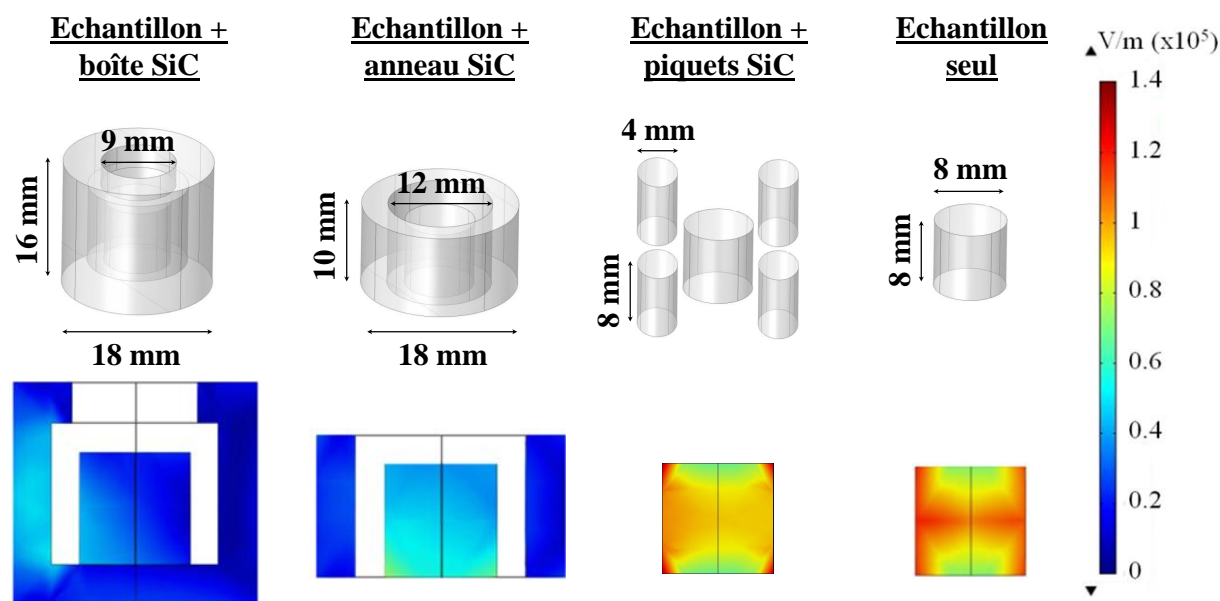


Figure C.12 – Influence de la géométrie des suscepteurs sur le champ électrique absorbé dans l'échantillon

L'utilisation de piquets de SiC ne modifie pas significativement la distribution du champ dans l'échantillon par rapport au chauffage direct et le champ moyen calculé dans les deux configurations est proche. Ce type de géométrie est donc intéressante pour obtenir un chauffage hybride. Dans le cas de l'anneau, le champ est divisé par deux par rapport au chauffage direct, mais il reste plus élevé que celui obtenu dans le SiC. Cette configuration pourrait donc également conduire à un chauffage hybride. Avec la boîte, le champ est divisé par quatre et est équivalent dans l'échantillon et le suscepteur. Cette configuration conduirait donc plutôt à un chauffage indirect de l'échantillon. En fonction de sa géométrie, un suscepteur SiC peut donc considérablement diminuer le champ électromagnétique dans l'échantillon et la puissance dissipée (figure C.13.b). L'utilisation des suscepteurs semble cependant permettre d'homogénéiser le champ dans l'échantillon, ce qui est bénéfique pour minimiser les gradients thermiques par rapport au frittage direct.

La figure C.13.a montre également que la position du piston à laquelle le maximum de champ est obtenu diminue quand la géométrie du SiC est de moins en moins ouverte. Les conditions de résonance sont donc modifiées par la présence du suscepteur. La figure C.14 montre l'inhomogénéité du champ entre la partie du suscepteur orientée vers le générateur et celle orientée vers le piston. La partie orientée vers le générateur absorbe plus de champ. On remarque également une forte concentration du champ au dessus des arêtes du suscepteur. Cette inhomogénéité provoque un chauffage hétérogène des pièces et notamment du suscepteur comme le montre la distribution du champ sur la figure C.12.

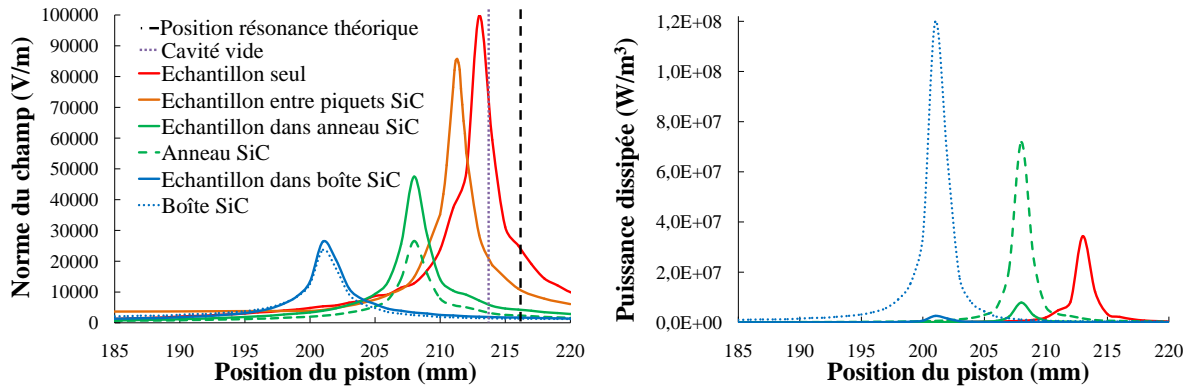


Figure C.13 – Champ électrique moyen dans l'échantillon et le suscepteur en fonction de la géométrie du suscepteur (à gauche) et puissance moyenne dissipée dans l'échantillon et le suscepteur en fonction de la géométrie du suscepteur (à droite)

Ces simulations montrent bien l'intérêt de développer une cavité monomode permettant de chauffer en direct l'alumine, sans suscepteur. Cependant, il faut prendre en compte le fait que le champ est moins homogène dans l'échantillon en direct et que ce phénomène peut créer des gradients thermiques. Il est possible d'utiliser d'autres matériaux en tant que suscepteur comme Heuguet *et al.* [95] qui ont mis en forme des suscepteurs à partir de zircone. Cependant, même si ce matériau écranne beaucoup moins le champ, il le perturbe toujours. De plus, ses propriétés diélectriques changent rapidement avec la température et rendent difficile le contrôle d'un cycle thermique à vitesse constante.

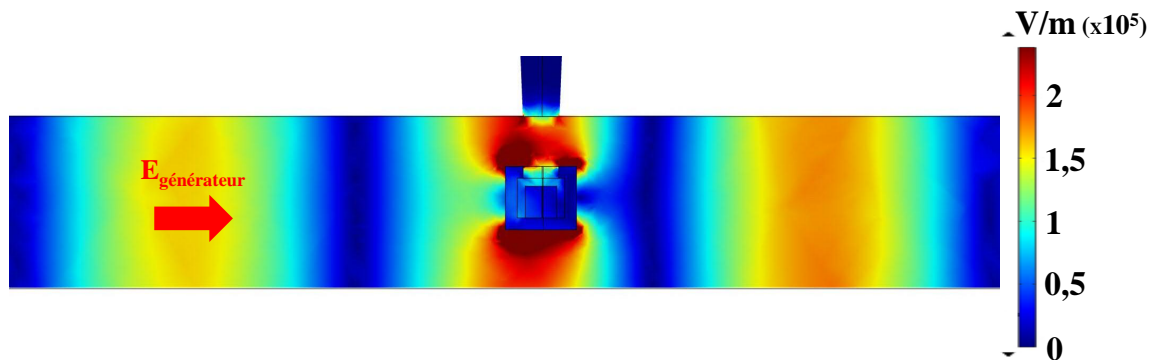


Figure C.14 – Perturbation du champ électrique en présence d'un suscepteur type boîte en SiC pour une position  $p = 201$  mm du piston



### 3. Simulations à haute température

#### a. Sans suscepteur

Les propriétés diélectriques de l'alumine évoluent avec la température et le comportement au chauffage de l'échantillon en est dépendant. Il est donc intéressant de voir si les perturbations et la distribution du champ, en chauffage direct, est modifiée quand la permittivité évolue. La partie réelle et imaginaire de la permittivité complexe de l'alumine ont donc été modifiées pour correspondre à celles obtenues à haute température. En accord avec la littérature, une permittivité relative complexe de  $\epsilon_r = 10 - i$  a été appliquée à l'échantillon d'alumine.

La figure C.15 montre que le champ moyen mesuré dans l'échantillon diminue à haute température alors que la puissance moyenne dissipée est dix fois supérieure. Cette évolution est cohérente avec l'augmentation de la partie réelle et imaginaire. En effet,  $\epsilon'$  représente la résistance à la pénétration du champ dans le matériau et comme sa valeur augmente le champ moyen calculé diminue. A l'inverse, la puissance dissipée est supérieure car l'augmentation relative de la partie imaginaire par rapport à la partie réelle est plus importante. La tangente de pertes  $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$  qui vaut  $\tan \delta = \frac{0,05}{5} = 0,01$  à basse température vaut alors 0,1 à haute température. La puissance dissipée, proportionnelle à  $\tan \delta$  est donc bien dix fois supérieure à haute température.

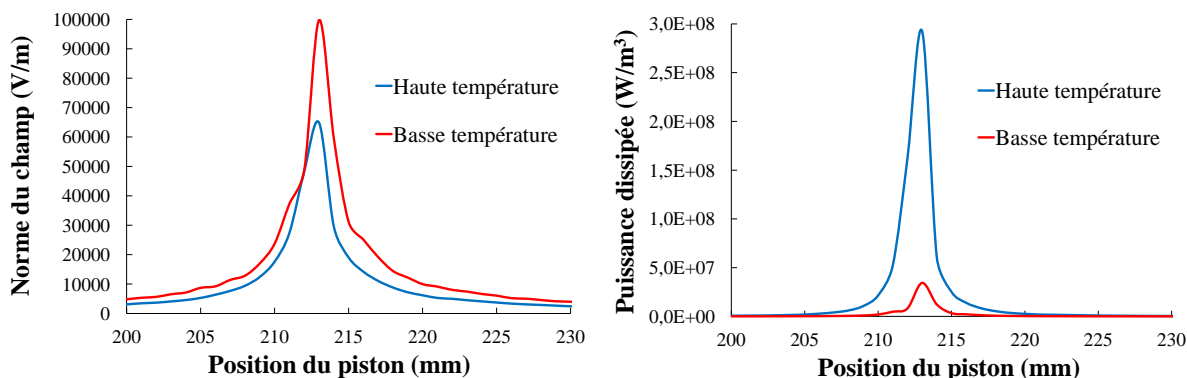


Figure C.15 – Champ électrique moyen dans l'échantillon à basse et haute température (à gauche) et puissance moyenne dissipée dans l'échantillon à basse et haute température (à droite)

Les distributions du champ dans l'échantillon à basse et haute température sont visibles sur la figure C.16. Même si les propriétés diélectriques changent, elles restent proches, bien qu'elles soient plus localisées à cœur à haute température et que l'intensité du champ diminue. Les perturbations du champ par l'échantillon sont inchangées et sa distribution

dans la cavité et l'échantillon ne devrait donc pas être modifiée pendant le cycle de chauffe. Cependant, ces résultats ne prennent pas en compte la variation de conductivité électrique de l'alumine.

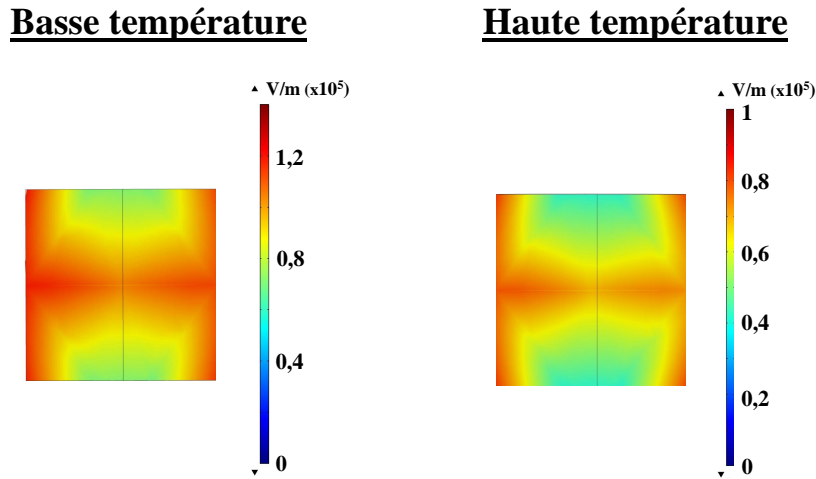


Figure C.16 – Distribution du champ électrique dans l'échantillon à basse et haute température

#### b. Avec suscepteur

Les propriétés diélectriques du SiC, et notamment sa conductivité électrique, augmentent avec la température [96]. Le changement de cette propriété sur un matériau à fortes pertes diélectriques tel que le SiC peut modifier et perturber la propagation du champ. Heuguet *et al.* [95] ont réalisé des modélisations par éléments finis sur une configuration proche de celle de la boîte utilisée dans nos simulations. Ils ont montré qu'avec l'augmentation de la conductivité  $\sigma$  du SiC ( $10^{-5}$  à  $10^5$  S/m entre 0 et  $1300^\circ\text{C}$ ), le suscepteur écranne complètement le champ qui n'arrive alors plus dans l'échantillon (figure C.17). Dans ce cas, peu de puissance est dissipée dans l'échantillon et son chauffage est principalement dû au suscepteur, donc radiatif (plus de la conduction sur les zones en contact). Avec une telle géométrie du suscepteur en SiC, le chauffage serait bien indirect et ne permettrait pas de mettre en évidence d'éventuels effets micro-ondes sur le frittage. La figure C.13.b montre effectivement que la puissance moyenne dissipée dans l'échantillon mis dans la boîte ou entouré de l'anneau est très faible comparé au chauffage direct. Avec l'anneau, le chauffage devrait être hybride à basse température car plus de puissance est dissipée par rapport à la boîte, même si à haute température l'augmentation de la conductivité du SiC risque d'écranter fortement le champ.

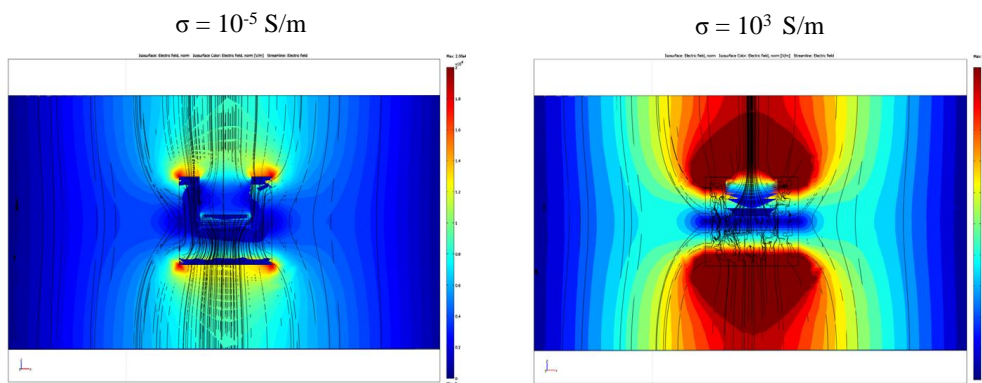


Figure C.17 – Simulation de l'influence de  $\sigma$  sur la distribution du champ électrique dans un échantillon d'alumine entouré d'un suscepteur SiC selon Heuguet *et al.* [95]

## IV. Améliorations apportées à la cavité

### 1. Cheminées et système d'introduction des échantillons

Suite aux problèmes rencontrés lors des premières expériences et grâce aux simulations réalisées, nous avons conclu que les cheminées perturbaient de façon notable le champ électromagnétique dans l'applicateur. Afin de diminuer voir d'éliminer ces perturbations, les cheminées ont été remplacées par des bouchons (figure C.18), vissés sur la cavité. Ces bouchons ont été fabriqués en laiton, matériau composant la cavité, pour avoir les mêmes propriétés diélectriques que le reste de l'applicateur. Le système de fixation à six vis permet de retirer facilement ces bouchons et d'introduire les échantillons dans la cavité.



Figure C.18 – Photographies et représentation 3D de la cavité équipée des bouchons en laiton

Une "cheminée d'observation" a été percée dans le bouchon supérieur pour visualiser la surface plane des échantillons au cours du frittage. Les dimensions de cette cheminée correspondent à celles utilisées pour les simulations : perçage conique de diamètre 9 mm sur la face du bouchon à l'intérieur de la cavité et de diamètre 12 mm à l'extérieur.

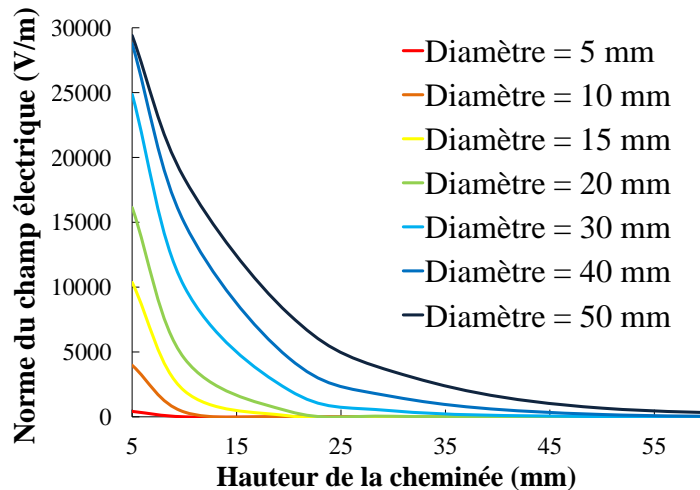


Figure C.19 – Champ électrique calculé à la sortie de la cheminée en fonction de sa hauteur pour différents diamètres

Ce perçage a été choisi pour minimiser les perturbations et permettre l'observation d'échantillons de diamètre 8 mm. La hauteur de la cheminée a été définie par simulation avec COMSOL, en calculant la hauteur nécessaire de la cheminée en fonction de son diamètre pour ne pas avoir de pertes micro-ondes (champ sortant par la cheminée). La figure C.19 montre le champ moyen calculé à la sortie de la cheminée pour différents diamètres et différentes hauteurs dans le cas d'une cavité vide. On peut voir que pour un diamètre de 10 mm (supérieur au diamètre des échantillons), une hauteur de 15 mm suffit pour obtenir un champ quasi nul et ne pas avoir de pertes micro-ondes. Cependant, une hauteur de 50 mm a été choisie au cas où le diamètre du trou devrait être modifié par la suite et pour faciliter les manipulations du bouchon (prise en main). La forme conique (angle d'ouverture d'environ  $3^\circ$ ) permet d'utiliser plusieurs appareils (caméra, pyromètre, lumière...) les uns à côté des autres en jouant sur l'angle de visée.

## 2. Adaptateur d'impédance

Les propriétés diélectriques de l'alumine étant faibles, surtout à basse température, nous avons vu qu'il est difficile de dissiper de l'énergie dans ce matériau. Cependant, la puissance dissipée dans un matériau est directement liée à l'amplitude du champ dans l'applicateur (Cf. équation C.4). A la résonance, le champ devrait en théorie être infini mais en réalité il est limité à cause des différentes pertes dans la cavité.

Une des pertes principales est la puissance réfléchie qui sort de l'applicateur à travers l'iris. Cette perte est importante et contribue fortement à limiter le champ dans l'applicateur. Afin de la diminuer, il est possible d'utiliser un adaptateur d'impédance (AI 3S M WR340,

SAIREM (France)), section d'un guide équipé de trois stubs (pistons) mobiles (figure C.20), placé entre le générateur micro-ondes et l'applicateur. Il permet d'optimiser le transfert d'énergie depuis la source (générateur) vers l'applicateur.

Si la source et la charge ont des impédances  $Z$  différentes, on peut utiliser un réseau d'adaptation d'impédance (de résistance caractéristique  $R$ ) qui permet d'adapter l'impédance de la charge  $Z_c$  à celle de la source  $Z_s$  afin de transmettre le maximum de puissance. Dans notre cas, les stubs servent de résistance variable pour adapter l'impédance entre la source et la charge, ce qui a pour but de diminuer les perturbations des ondes incidentes par les ondes réfléchies (d'amplitude et de fréquence différentes).

L'amplitude du champ dans l'applicateur peut ainsi être augmentée localement pour dissiper d'avantage d'énergie dans l'échantillon. L'adaptateur est réglé en jouant sur la position de deux stubs (les stubs utilisés et leurs positions peuvent varier en fonction des configurations de la cavité) afin d'obtenir une puissance réfléchie nulle. Son intérêt est fort dans le cas du frittage direct pour réussir à chauffer l'alumine, avec de faibles puissances (quelques centaines de watts).



Figure C.20 – Adaptateur d'impédance consistant en trois stubs ajouté en avant de l'applicateur sur la cavité micro-ondes monomode

### 3. Piston motorisé

En gardant la puissance incidente et la position de l'iris (et des stubs) constantes, il est possible de décaler la position des ventres du champ électrique en modifiant la position du piston. On peut ainsi modifier le champ présent dans l'échantillon et contrôler la puissance dissipée pour suivre une consigne de chauffe. Sur la cavité mise en place par Sylvain Charmond [92] les mouvements du piston étaient réglés manuellement, en fonction de la température de l'échantillon, afin de suivre une consigne de chauffe. Nous avons installé un piston automatisé sur la cavité pour remplacer le piston manuel. Il permet à l'utilisateur de ne pas avoir à réguler manuellement la chauffe mais également

d'avoir une reproductibilité des expériences idéale pour la comparaison avec les résultats en frittage conventionnel.

Ce piston est équipé d'un moteur pas à pas, contrôlé par un PID grâce à un programme développé sous le logiciel LABVIEW. La régulation est faite à partir de la température, mesurée par pyrométrie sur la surface de l'échantillon (qui sera décrite par la suite).

## V. Cellules de frittage direct et de frittage hybride

La cellule de frittage utilisée dans le micro-ondes joue un rôle important sur la distribution du champ, l'homogénéité du chauffage et la reproductibilité des expériences. Elle est composée d'un isolant thermique et d'un suscepteur dans le cas du frittage indirect ou hybride. Les matériaux utilisés doivent être les plus "transparents" possible aux micro-ondes pour minimiser les perturbations du champ et l'énergie qu'ils absorbent. Ils doivent également avoir une bonne tenue à haute température (d'environ 1600°C) pour ne pas se dégrader (reproductibilité du système). Nous allons expliquer le choix des matériaux fait dans cette étude et la géométrie adoptée pour réaliser les cellules de frittage direct et hybride.

### 1. Choix de l'isolant thermique

La plupart des isolants sont fabriqués à partir d'alumine et de silicates car ces matériaux ont une bonne tenue en température. Cependant, selon la nature, les proportions des constituants et la structure de l'isolant, la transparence aux micro-ondes varie fortement. Celui utilisé par Sylvain Charmond et Audrey Guyon se présentait sous la forme de nappes de silicate d'alumine (avec divers additifs), d'un centimètre d'épaisseur, ayant une tenue en température limitée au dessus de 1500°C. Outre ces caractéristiques, inadaptées à notre étude, nous avons vu que cet isolant perturbait le champ et se dégradait rapidement. Il a donc été décidé de le remplacer et différents isolants ont été testés. L'isolant qui a été choisi est la "Fiberfrax", utilisé par Brosnan *et al.* [59], qui est stable à haute température et perturbe très peu le champ.

L'avantage du Fiberfrax Duraboard (type 1600, Unifrax Corp, Niagara Falls, USA) vient de sa structure. Le matériau est constitué de longues fibres aiguilletées (figure C.21) de silice et d'alumine qui offrent une très bonne résistance thermique jusqu'à 1600°C, une conductivité et inertie thermique faible ainsi qu'une excellente résistance aux chocs thermiques (intéressant pour les hautes vitesses de frittage et de refroidissement). Sa structure lui confère une très faible densité (200 kg.m<sup>-3</sup>) ce qui contribue à rendre ce

produit quasiment transparent aux micro-ondes. Cet isolant a été acheté sous forme de plaques de 40 mm d'épaisseur (équivalent à la hauteur de la cavité) qui sont facilement usinables pour créer toutes sortes de géométrie.

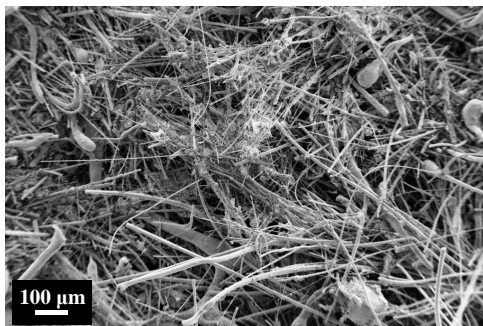


Figure C.21 – Photographie MEB de l'isolant Fiberfrax Duraboard 1600

## 2. Choix du suscepteur

Une cellule de frittage hybride a également été développée pour comparer le frittage hybride et le frittage direct en cavité monomode. Le carbure de silicium a été retenu pour notre étude car c'est le matériau le plus employé en tant que suscepteur. Cela nous permettra de faire des comparaisons et d'avoir un regard critique par rapport aux résultats de la littérature.

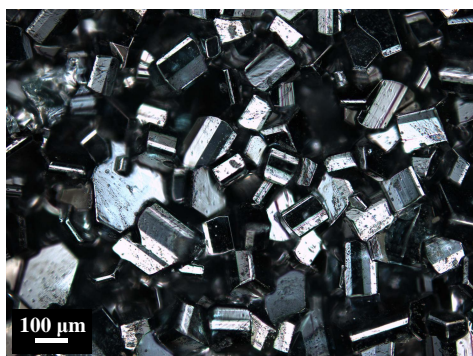


Figure C.22 – Photographie au microscope optique de la microstructure du carbure de silicium RSiC

Différents SiC ont été testés, en analysant la puissance nécessaire pour chauffer, la perturbation du champ et la tenue en température... Celui qui a été retenu est un carbure de silicium recristallisé pur (RSiC 99,5%) fabriqué par Anderman Céramiques. Il est constitué de grains de quelques centaines de microns (figure C.22) et présente une densité de 84% qui permet de diminuer les perturbations du champ par rapport à du SiC dense. Ce matériau a une température d'utilisation maximum de 1600°C et nécessite peu de

puissance pour chauffer, ce qui évite la formation d'arcs électriques. Il est fourni sous la forme de plaques (plusieurs millimètres d'épaisseur) pouvant être usinées pour fabriquer différentes géométries de suscepteurs.

### 3. Configuration de la cellule en frittage hybride

Les simulations réalisées avec les différentes géométries de suscepteur ont montré que l'utilisation de piquets de SiC est la configuration la plus adaptée au chauffage hybride de l'échantillon. Cependant, cette géométrie n'a été utilisée que dans des cavités multimodes [68] et des essais réalisés dans la cavité monomode ont montré la formation d'arcs électriques au niveau des piquets (effets de pointe dus au petit diamètre des piquets). La configuration choisie du suscepteur a donc été celle de l'anneau qui d'après les simulations doit permettre un chauffage hybride. Ses dimensions correspondent exactement à celles définies dans les simulations (Cf. C.2.c.).

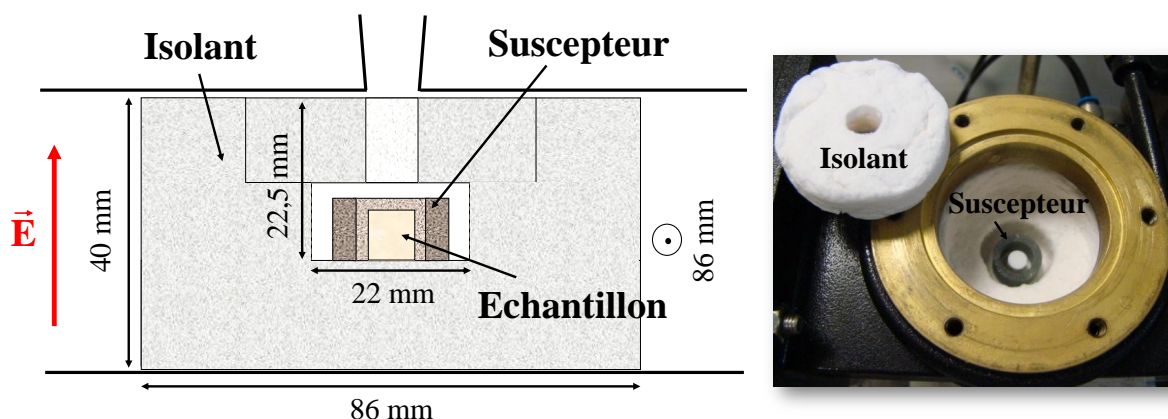


Figure C.23 – Représentation schématique (coupe médiane) et photographie de la cellule de frittage hybride disposée dans la cavité micro-ondes

La forme donnée à l'isolant (Fiberfrax) est celle d'une boîte carrée de 40 mm d'épaisseur taillée aux dimensions de la cavité (figure C.23). Cette forme permet de maximiser l'isolation et d'avoir une perturbation identique du champ dans tout le plan de propagation de l'onde si l'isolant n'est pas totalement transparent aux micro-ondes. Le suscepteur et l'échantillon sont disposés dans un trou de 22 mm de diamètre et de 22,5 mm de profondeur percé au centre de la boîte. L'échantillon et le suscepteur sont ainsi au centre de l'applicateur et un bouchon en fiberfrax est utilisé pour fermer la cellule. La boîte est également percée d'un trou de 9 mm de diamètre pour visualiser la surface de l'échantillon pendant le frittage. L'ouverture de 9 mm pour l'observation de la surface de l'échantillon et la mesure de température, est cependant une source de pertes thermiques, notamment avec cette configuration verticale. La surface supérieure de l'échantillon étant la plus exposée, les pertes par convection et rayonnement sont plus élevées à travers cette surface à



cet endroit que par le reste de la surface de l'échantillon. Un suscepteur avec une hauteur supérieure au compact peut chauffer sa surface supérieure et limiter les pertes afin d'éviter que la température de l'échantillon, mesurée à cet endroit, soit sous-estimée par rapport à sa température à cœur.

#### 4. Configuration de la cellule en frittage direct

En chauffage direct les gradients thermiques peuvent être élevés, car contrairement au chauffage hybride, aucune source de chaleur externe n'est présente autour de l'échantillon. Il faut donc minimiser les pertes par rayonnement et convection dans la cellule de frittage direct, en isolant au maximum l'échantillon. La cellule utilisée est décrite sur la figure C.24. La boîte est percée en son centre d'un trou de 10 mm de diamètre, également sur une profondeur de 22,5 mm pour que l'échantillon soit disposé au centre de l'applicateur. L'isolant est à seulement 1 mm de l'échantillon. Le trou est fermé par une plaque de saphir de 2 mm d'épaisseur, transparente aux micro-ondes, pour limiter les phénomènes de convection et les pertes de chaleur sur la surface supérieure de l'échantillon.

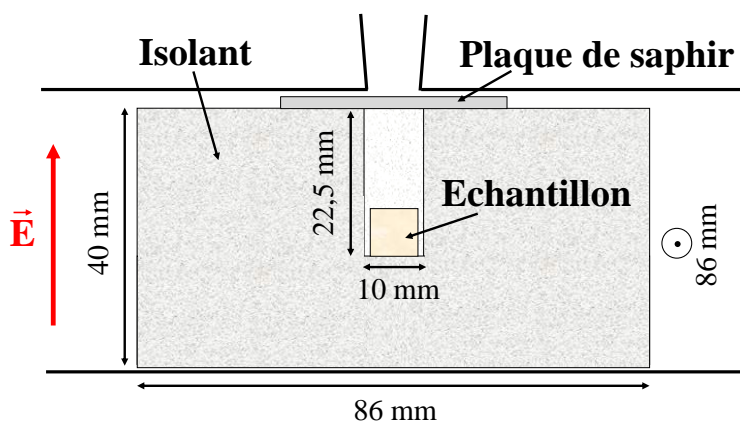


Figure C.24 – Représentation schématique (coupe médiane) de la cellule de frittage direct disposée dans la cavité micro-ondes

Malgré ces précautions, les expériences de frittage direct réalisées avec cette cellule ont montré un frittage hétérogène des échantillons. Des essais interrompus à 1200°C sur des échantillons d'alumine  $\alpha$  pure (8 mm de diamètre, 8 mm de hauteur) ont montré que le retrait de la face inférieure de l'échantillon était de l'ordre de 5% tandis que celui de la face supérieure était de 0,5%. Par comparaison avec les courbes de retrait obtenues en frittage conventionnel, nous estimons qu'il y a une différence de température de l'ordre de 130°C entre le bas et le haut de l'échantillon. Cette configuration n'est donc pas optimale et on retrouve la difficulté énoncée dans la littérature, d'obtenir un chauffage homogène des échantillons dans une configuration de chauffage micro-ondes direct.

Afin de diminuer ou d'éliminer les gradients thermiques qui modifient les cinétiques de frittage [97], des modifications ont été apportées au procédé de frittage direct. En configuration verticale, il existe un fort gradient de température entre la surface froide (au niveau du saphir) et la surface chaude de l'échantillon. Ce gradient étant vertical les phénomènes de convection sont alors très forts (l'air chaud monte et le froid descend). La configuration verticale de l'échantillon et de la cellule joue donc un rôle majeur dans les phénomènes observés. Il a alors été décidé d'orienter horizontalement l'échantillon et le trou de la cellule de frittage pour que le gradient soit horizontal, afin de réduire la convection. Pour ne pas modifier l'orientation du champ par rapport à l'échantillon, c'est la cavité micro-ondes toute entière qui a subi une rotation axiale de  $90^\circ$  (figure C.25). Dans cette configuration, les pertes par rayonnement sont équivalentes mais les phénomènes de convection sont réduits.

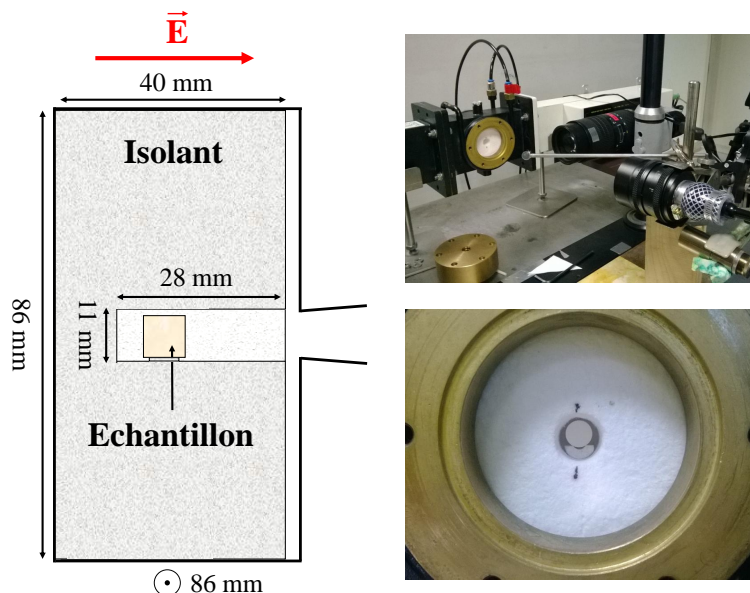


Figure C.25 – Représentation schématique (coupe transverse) et photographies de la cavité et de la disposition de l'échantillon après rotation axiale de  $90^\circ$ .

La hauteur des échantillons a été réduite de 8 mm à 4 mm pour diminuer la distance entre le cœur (qui chauffe) et la surface afin d'homogénéiser plus rapidement la température. Cette hauteur réduite limite ainsi les gradients, sans qu'il n'y ait d'influence notable sur la répartition du champ dans l'échantillon (Cf. figure C.11). L'échantillon est posé sur la tranche et sur un support n'ayant que deux points de contact avec lui pour limiter la conduction.

La figure C.26 montre la comparaison, à  $1200^\circ\text{C}$ , d'un échantillon de hauteur 8 mm en configuration verticale avec celle d'un échantillon de 4 mm en configuration horizontale. On peut voir que la surface de l'échantillon vertical est beaucoup plus froide que le reste de la cellule (en comparant les niveaux de gris) alors qu'en horizontal il est difficile de

distinguer les deux. Cette configuration permet donc d'homogénéiser considérablement la température dans l'échantillon et dans la cellule. Pour confirmer ce résultat, des essais interrompus réalisés également à 1200°C ont montré un retrait quasi isotrope de l'échantillon d'alumine  $\alpha$  pure. La faible différence de retrait observée (0,1%) correspondrait à un gradient entre la face arrière et avant de l'échantillon d'environ une dizaine de degrés seulement. Grâce à cette disposition de la cellule et de l'échantillon il est possible de réaliser un chauffage direct quasi homogène de l'échantillon.

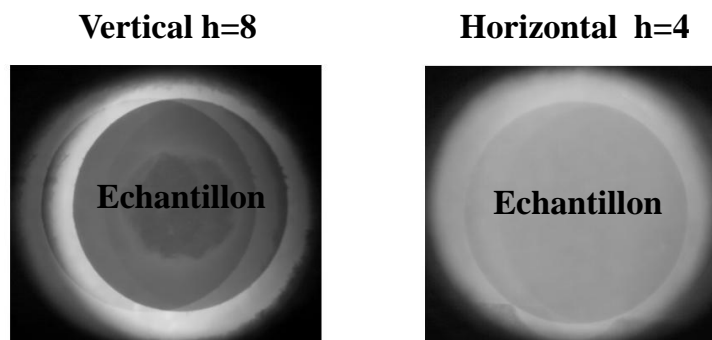


Figure C.26 – Photographie d'un échantillon de 8 mm de hauteur en configuration verticale (à gauche) et d'un échantillon de 4 mm de hauteur en configuration horizontale (à droite)

## VI. Suivi du frittage par dilatométrie optique

### 1. Intérêt de la dilatométrie optique

Le frittage par micro-ondes a été étudié par de nombreux chercheurs qui ont caractérisé et comparé des échantillons frittés en micro-ondes et en frittage conventionnel. Certains chercheurs ont ainsi montré des avantages liés au chauffage micro-ondes comme la réduction des températures de frittage, le gain de densité et l'affinement des microstructures. Les courbes de densification, utilisées pour les calculs d'énergie d'activation ou l'identification des mécanismes de croissance granulaire, ont toujours été obtenues en réalisant des essais interrompus et en mesurant les densités des matériaux à température ambiante. Cependant, ce type d'étude ne permet pas de suivre le processus complet de la densification et des modifications de la microstructure peuvent intervenir lors du refroidissement (croissance de grains résiduelle, ségrégation des impuretés ou dopants...) des échantillons utilisés pour les essais interrompus. De plus, il est très difficile d'étudier des mécanismes de transformation de phase si l'on ne dispose pas des courbes dilatométriques comme en conventionnel. Ce type d'étude ne facilite pas la mise en évidence des effets éventuels liés aux micro-ondes. D'autre part, il nécessite un grand nombre d'échantillons. La dila-

tométrie est une technique qui est cependant difficile à mettre en œuvre dans les fours micro-ondes et c'est ce qui a freiné son développement. Quelques recherches ont cependant vu le jour ces dernières années sur des cavités multimodes utilisant un système de dilatométrie optique [77] [57]. Elles ont montré l'intérêt d'un tel dispositif pour la quantification des effets micro-ondes. C'est pourquoi il a été décidé d'adapter un tel système sur notre cavité monomode.

## 2. Système de dilatométrie optique

Le système développé est donc basé sur l'enregistrement des images d'une surface de l'échantillon tout au long du cycle thermique. Une caméra CCD 8 bits (1280×1024 pixels) équipée d'un objectif de 180 mm est utilisée pour prendre des photos de la surface supérieure de l'échantillon par la cheminée conique percée dans le bouchon en laiton.

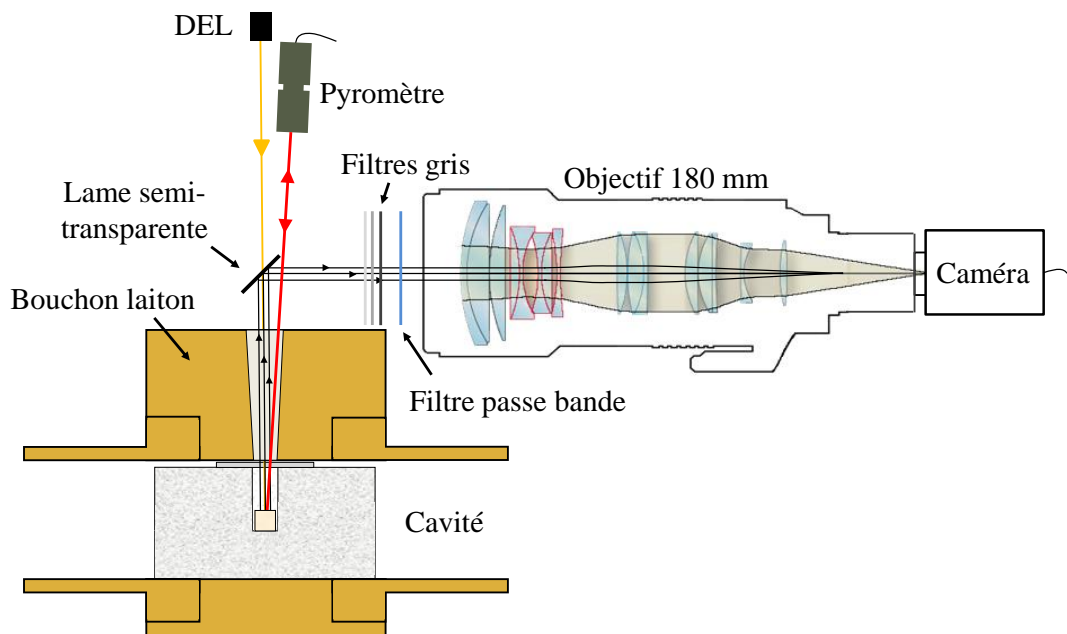


Figure C.27 – Représentation schématique (coupe médiane) du montage réalisé pour la dilatométrie optique

La visualisation des images avec la caméra se fait par l'intermédiaire d'une lame semi-transparente orientée à  $45^\circ$ . La caméra est déportée et orientée à  $90^\circ$  par rapport à l'axe de l'échantillon pour utiliser une source de lumière (composée d'une diode et d'un objectif pour focaliser la lumière) qui permet d'éclairer en incidence directe la surface de l'échantillon, à travers la lame semi-transparente (figure C.27). L'échantillon peut ainsi être éclairé à basse température pour régler la caméra. Cette disposition permet également d'avoir de la place pour installer d'autres instruments de mesure (pyromètre) en incidence directe ( $\pm 3^\circ$ ) grâce au trou conique.

Pendant le chauffage, des filtres gris de différentes densités (0,2 à 2) sont ajoutés pour diminuer l'intensité du rayonnement émis par l'échantillon. De cette façon la caméra n'est pas saturée et il n'y a pas besoin de toucher l'ouverture du diaphragme de l'objectif, source d'aberrations géométriques (déformation de l'image), pendant les mesures. Un filtre passe bande (500-800 nm) est également utilisé car pendant le chauffage la longueur d'onde d'émission se décale progressivement du visible vers l'infra-rouge. Or, l'indice de réfraction du matériau composant les lentilles de l'objectif varie en fonction de la longueur d'onde de la lumière qui les traverse. La distance focale (mise au point fixée à basse température) peut alors changer, entraînant des aberrations chromatiques (image floue) néfastes pour la détection du bord de l'échantillon.

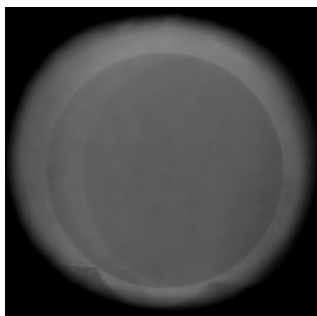


Figure C.28 – Exemple d'image d'un échantillon à 1500°C acquise par la caméra

Le pilotage de la caméra (luminosité, réglage des gamma, période d'acquisition...) et l'enregistrement des images (figure C.28) sont assurés par la même interface Labview que celle utilisée pour le piston motorisé (Cf. C.VIII.). Un algorithme de détection de bord (développé par National Instruments et amélioré par l'Ecole des Mines de Saint Etienne (Cf. C.VI.3.)) est appliqué, en post-traitement, à chaque image enregistrée pour mesurer le rayon de l'échantillon. On obtient ainsi le retrait diamétral au cours du frittage, qui est utilisé pour obtenir la courbe de densification.

### 3. Méthode de mesure du retrait

La mesure du retrait à partir des images est similaire à celle utilisée sur les images prises sur le four micro-ondes multimodes de l'Ecole des Mines de Saint Etienne [98]. Un algorithme de détection de bord développé par National Instruments (Labview) est appliqué aux images acquises. Il recherche une variation de contraste, correspondant au bord de l'échantillon, sur des lignes entre deux cercles concentriques tracés de part et d'autre du bord. Les points correspondant au saut de contraste sont ensuite reliés pour former un cercle correspondant au diamètre de l'échantillon. On connaît ainsi le diamètre de l'échantillon pour chaque image, qui est utilisé pour obtenir la déformation radiale au cours du frittage.

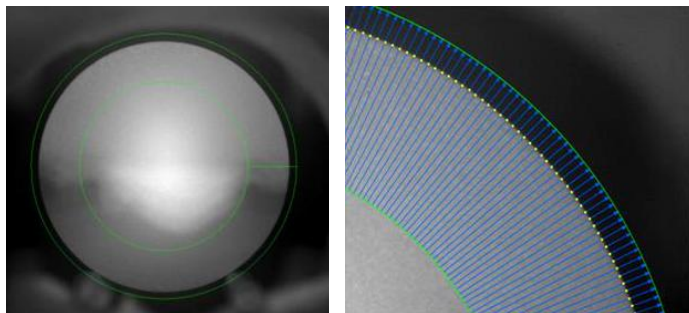


Figure C.29 – Images du fonctionnement du programme de détection de bords appliqué à un échantillon : cercles concentriques (à gauche) et lignes de recherche de la variation de contraste pour la détection du bord en points jaunes (à droite) [99]

## VII. Mesure de la température

### 1. Mesure de température par pyrométrie infrarouge (IR)

#### a. Choix de la méthode de mesure par pyrométrie

La technique de la pyrométrie a été choisie pour mesurer la température des échantillons au sein du micro-ondes. C'est une mesure sans contact dont le dispositif peut être positionné à l'extérieur de la cavité contrairement à un thermocouple qui doit être en contact direct avec l'objet. On évite ainsi l'introduction d'éléments métalliques dans la cavité qui perturberaient la répartition du champ électromagnétique. En effet, Pert *et al.* [76] ont montré que la présence d'un thermocouple provoquait une distorsion et une augmentation locale du champ à l'origine de perturbations locales dans l'échantillon. Ces perturbations conduisent à des gradients de densité dans l'échantillon et favorisent les effets d'emballement thermique. Il est donc préférable d'éviter toute mesure par contact dans le cas du frittage par micro-ondes. L'utilisation de la caméra thermique IR, employée par Sylvain Charmond a également été envisagée mais l'encombrement d'un tel dispositif limite l'utilisation d'une caméra CCD pour la dilatométrie optique. Le pyromètre dont nous disposons est à fibre optique. Sa tête de mesure est très petite et peu encombrante ce qui facilite son utilisation et son positionnement à l'extérieur de la cavité (figure C.27) et le système d'acquisition peut être déporté.

Cependant, la mesure de température sans contact telle que la pyrométrie est difficile à mettre œuvre car elle nécessite une calibration. Comme nous l'avons vu au chapitre A, de nombreuses études mettant en évidence des effets micro-ondes sont discutables à cause

d'une mesure de température douteuse. Il convient donc de s'assurer de la fiabilité des mesures en développant des procédés de calibration spécifiques. Pour cela, il est nécessaire de comprendre le principe de la mesure pyrométrique.

### b. Principe de la mesure par pyrométrie

Tous les corps portés à une température supérieure à 0K (-273°C) rayonnent de l'énergie et en échangent entre eux sous la forme de rayonnement infrarouge. L'air entre le corps et le système de mesure n'absorbe généralement pas d'énergie sauf si l'on travaille dans des milieux à forte concentration de vapeur d'eau (absorption à 2,5 et 5,5  $\mu\text{m}$ ) ou en  $\text{CO}_2$  (absorption à 4,5  $\mu\text{m}$ ).

Afin de mieux comprendre les mesures réalisées par pyrométrie, il est utile de décrire certains principes fondamentaux du transfert de chaleur par rayonnement.

Pour utiliser ces principes, il est nécessaire de définir la notion de "corps noir". Un corps noir désigne un objet dont le spectre électromagnétique ne dépend que de sa température. Il absorbe le rayonnement qu'il reçoit, indifféremment de sa longueur d'onde et de son angle d'incidence et réémet la totalité de son énergie à toutes les longueurs d'ondes.

La loi fondamentale, appelée **loi de Planck**, décrit la répartition spectrale de l'énergie émise par un corps noir, porté à une température  $T$  sous la forme :

$$L_{\lambda}^{cn}(T) = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1} \quad (\text{C.5})$$

avec  $L_{\lambda}^{cn}$  la luminance spectrale à la longueur d'onde  $\lambda$  d'un corps noir ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{sr}^{-1}$ ),  $C_1 = 2hc^2 = 1,19 \cdot 10^{-16}$  ( $\text{W}\cdot\text{m}^2\cdot\text{sr}^{-1}$ ) et  $C_2 = \frac{hc}{k} = 1,44 \cdot 10^{-2}$  ( $\text{m}\cdot\text{K}$ ) (avec  $h$  la constante de Planck,  $k$  la constante de Boltzmann et  $c$  la célérité de la lumière) deux constantes,  $\lambda$  la longueur d'onde ( $\mu\text{m}$ ) et  $T$  la température (K).

La luminance spectrale d'un corps noir à différentes températures, calculée avec la loi de Planck, est représentée sur la figure C.30. Pour chaque température il existe un maximum à une longueur d'onde  $\lambda_{max}$  donnée, qui se déplace vers les longueurs d'ondes courtes quand la température augmente. Ce déplacement est décrit par la **loi de Wien**, obtenue en différenciant la formule de Planck par rapport à  $\lambda$  et en cherchant le maximum :

$$\lambda_{max} = \frac{2898}{T} \quad (\text{C.6})$$

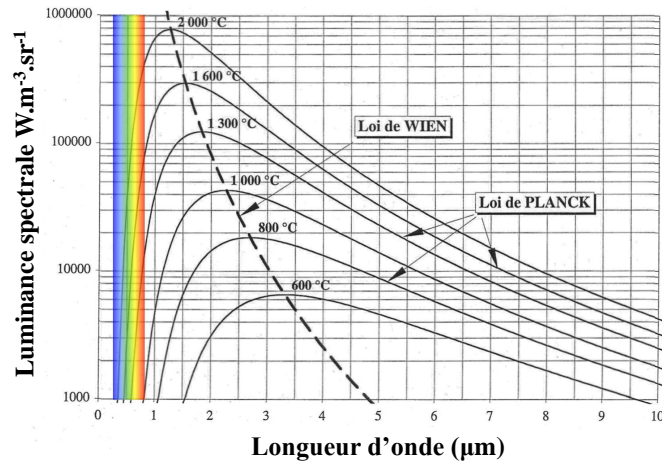


Figure C.30 – Luminance spectrale en fonction de la longueur d’onde d’un corps noir pour différentes températures

Lorsque  $\lambda T \ll C_2$ , la relation de Planck peut être approximée par la relation de Wien :

$$L_{\lambda}^{cn}(T) = C_1 \lambda^{-5} \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T}\right) \quad (\text{C.7})$$

Cette approximation est couramment utilisée dans le domaine de la pyrométrie optique bien qu’il faille être prudent à très haute température ( $T > 1700 \text{ K}$ ) pour des longueurs d’onde supérieures à  $2 \mu\text{m}$ .

Toutes les lois présentées précédemment sont valables pour un corps noir, mais dans la plupart des cas les objets réels réémettent une quantité radiative inférieure à celle du corps noir. En effet, une fraction du rayonnement peut être absorbée par celui-ci, réfléchi et/ou transmise. On peut définir les facteurs spectraux d’absorption  $\alpha_{\lambda}$ , de réflexion  $\rho_{\lambda}$  et de transmission  $\tau_{\lambda}$  dont la somme est égale à 1 :

$$\alpha_{\lambda} + \rho_{\lambda} + \tau_{\lambda} = 1 \quad (\text{C.8})$$

Pour décrire la quantité radiative émise par un objet par rapport au corps noir on introduit l’émissivité  $\varepsilon_{\lambda}$ , représentant la capacité d’un corps à émettre par rapport à un corps noir à la même température pour une longueur d’onde donnée :

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{L_{\lambda}(T)}{L_{\lambda}^{cn}(T)} \quad (\text{C.9})$$

L’émissivité est donc une grandeur comprise entre 0 et 1. Si un matériau a une émissivité indépendante de la longueur d’onde, il est dit ”gris” ( $\varepsilon_{\lambda} = \varepsilon$ ).



Il est important de prendre en compte l'émissivité dans le calcul de la température car les conditions de corps noir sont rarement respectées. La mesure de température avec un pyromètre intègre donc cette notion. Il existe différents types de pyromètres dont les plus utilisés sont :

- Pyromètre à une seule longueur d'onde (monochromatique)
- Pyromètre à deux longueurs d'ondes (bi-chromatique)

Les pyromètres monochromatiques mesurent le flux lumineux (luminance) émis par un objet et utilisent les lois du rayonnement thermique pour en déduire une température. La température de luminance  $T_\lambda$  d'une source est la température du corps noir ayant pour la longueur d'onde  $\lambda$  la même luminance spectrale  $L_\lambda$  que cette source (Cf. équation C.5). Si la source a une émissivité  $\varepsilon_\lambda$ , sa température  $T$  peut se déduire de  $T_\lambda$  en utilisant l'approximation de Wien :

$$\frac{1}{T_\lambda} - \frac{1}{T} = -\frac{\lambda}{C_2} \text{Ln}(\varepsilon_\lambda) \quad (\text{C.10})$$

L'équation C.10 permet ainsi de calculer la température  $T$  "vraie" d'un objet à partir de son émissivité et de sa luminance.

Pour les pyromètres bi-chromatiques, la mesure de température est réalisée à partir de la température de couleur  $T_c$  obtenue en mesurant le rapport de deux luminances à deux longueurs d'ondes  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  :

$$\frac{L_{\lambda_2}(T)}{L_{\lambda_1}(T)} = \frac{\varepsilon_{\lambda_2} L_{\lambda_2}^{cn}(T)}{\varepsilon_{\lambda_1} L_{\lambda_1}^{cn}(T)} \quad (\text{C.11})$$

La température vraie  $T$  peut être obtenue avec la même approximation de Wien :

$$\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T} = -\frac{\lambda_1 \lambda_2}{C_2(\lambda_1 - \lambda_2)} \text{Ln} \frac{\varepsilon_{\lambda_1}}{\varepsilon_{\lambda_2}} \quad (\text{C.12})$$

qui nécessite la connaissance du rapport  $\frac{\varepsilon_{\lambda_1}}{\varepsilon_{\lambda_2}}$  qui n'est en général pas strictement égal à 1.

### c. Caractéristiques du pyromètre utilisé

Dans cette étude, nous avons utilisé un pyromètre à fibre optique capable de travailler en mode monochromatique ou bi-chromatique et dont les caractéristiques sont répertoriées dans le tableau C.2. Ce pyromètre dispose d'une optique, de petite taille, reliée à une fibre optique qui transmet le signal à un boîtier de contrôle déporté. Il est donc utile sur des montages avec peu d'espace, ce qui est le cas avec la cavité monomode.

Tableau C.2 – Caractéristiques techniques du pyromètre

Modèle	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Précision	Acquisition (ms)
IGAR 12 LO	1,52 - 1,64	450 - 1700	0,7% valeur mesurée	2

Chaque mode de fonctionnement a ses spécificités et il a fallu choisir lequel utiliser dans cette étude. En mode monochromatique, il est nécessaire de connaître la valeur de l'émissivité  $\varepsilon_{\lambda}$  de la cible pour que le pyromètre mesure la température vraie. Cependant, l'émissivité varie avec la température et l'état de surface de l'objet (porosité, rugosité...), il faut donc réaliser un étalonnage. De plus, la luminance mesurée est impactée par l'ensemble des radiations autres que celles émises par l'objet (réfléchies et transmises) et reçues par le pyromètre comme illustré sur la figure C.31. La calibration du pyromètre doit donc être faite dans les conditions environnementales correspondantes à celles utilisées pendant le frittage.

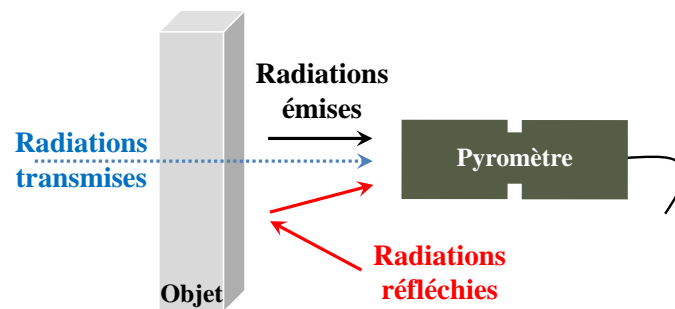


Figure C.31 – Radiations reçues par un pyromètre

Un inconvénient du mode monochromatique à une seule longueur d'onde est que le flux lumineux peut être atténué par des poussières, fumées... sur la trajectoire de mesure, sources d'erreurs potentielles et de dérive des mesures.

L'utilisation du pyromètre en mode bi-chromatique permet de s'affranchir de ces problèmes d'encrassement mais également des changements d'émissivité de la cible (avec la température, la densité...). Même s'il est basé sur le rapport d'émissivité  $k = \frac{\varepsilon_{\lambda_1}}{\varepsilon_{\lambda_2}}$ , il nécessite un étalonnage. En effet,  $k$  peut être sensiblement différent de 1 si l'émissivité de la cible varie en fonction de la longueur d'onde, comme dans le cas des oxydes métalliques (figure C.32). De plus, la sensibilité au facteur  $k$  d'un tel pyromètre est d'autant plus grande que la différence de longueur d'onde est faible (Cf. équation C.12). Une faible variation de  $k$  peut donc induire une variation de température significative dans notre cas, car les longueurs d'onde utilisées sont proches.

Pour un pyromètre monochromatique il est possible, si on connaît l'incertitude sur la calibration de  $\varepsilon_{\lambda}$ , d'estimer l'erreur commise sur la mesure de température.

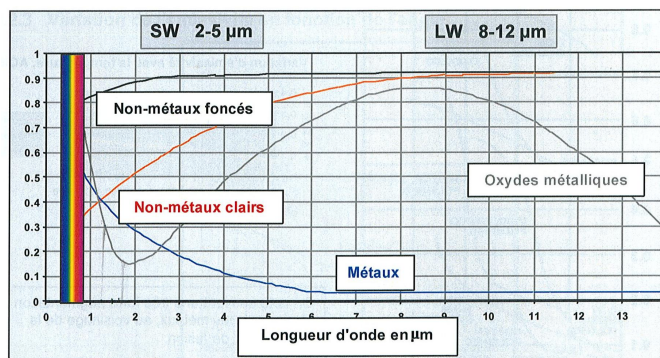


Figure C.32 – Courbes typiques d’émissivité en fonction de la longueur d’onde à température ambiante pour différents matériaux [100]

En effet, la figure C.33 représente la variation de température en fonction de l’émissivité, à partir d’une température de 1230°C pour  $\varepsilon_\lambda = 1$ , obtenue par calcul avec l’équation C.10. Si lors de la calibration on a obtenu une valeur d’émissivité de 0,35 à la température de 1550°C, et que l’incertitude vaut  $\pm 0,03$ , la figure C.33 montre que l’incertitude sur la température est d’environ  $\pm 30^\circ\text{C}$ . Pour une même émissivité mais à 1000°C l’incertitude n’est plus que de  $\pm 16^\circ\text{C}$ . On comprend donc que plus la température augmente et plus une erreur d’étalonnage augmente l’incertitude de température.

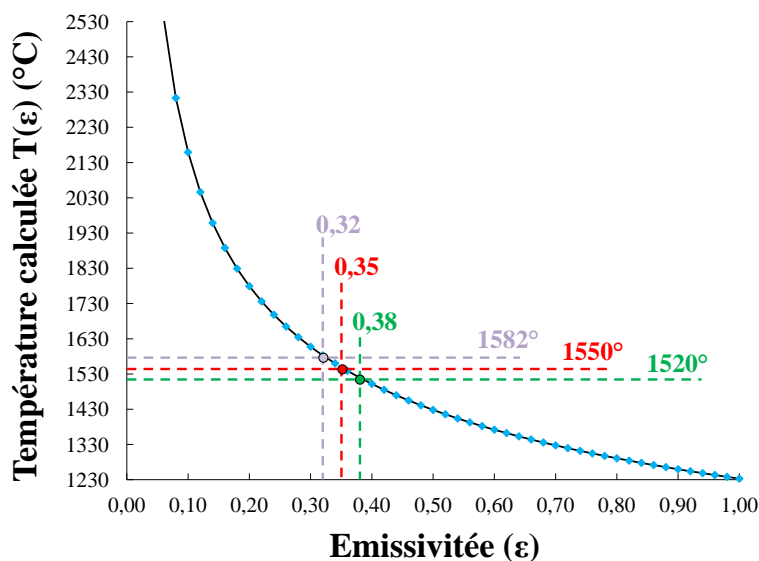


Figure C.33 – Température  $T(\varepsilon)$  calculée en faisant varier l’émissivité à partir d’une température de 1230°C obtenue pour  $\varepsilon = 1$  (corps noir)

Le même procédé peut être appliqué au cas d’un pyromètre bi-chromatique avec l’équation C.12. La figure C.34 montre la variation de température en fonction de  $k$ , à partir d’une température de 1550°C obtenue pour  $k = 1$ . On voit, que si lors de la calibration l’incertitude sur  $k$  est de  $\pm 0,01$ , alors l’incertitude sur la température est environ de  $\pm 50^\circ\text{C}$ . A 1000°C l’incertitude n’est plus que de  $\pm 23^\circ\text{C}$ .

En mode monochromatique (ou respectivement bi-chromatique), on peut voir qu'une petite erreur sur la valeur de  $\varepsilon_\lambda$  (ou respectivement de  $k$ ) peut engendrer une forte incertitude sur la mesure à haute température. Cependant, lorsqu'on est à plus basse température les mêmes incertitudes sur  $\varepsilon_\lambda$  ou  $k$  entraînent une incertitude sur la température plus faible. Bien que le pyromètre bi-chromatique présente certains avantages, il n'est cependant pas plus précis qu'un monochromatique. Il est donc important d'avoir des protocoles de calibration adaptés pour les deux modes d'utilisation du pyromètre.

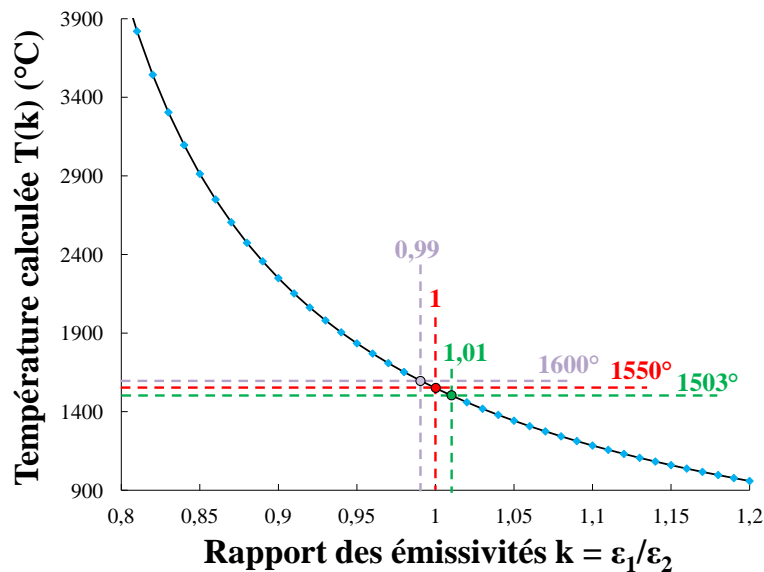


Figure C.34 – Température  $T(k)$  calculée en faisant varier le rapport d'émissivité  $k$  pour une température de  $1550^\circ\text{C}$  d'un corps noir ( $k = 1$ )

#### d. Choix du mode de mesure

Afin de réaliser les mesures de température pendant les essais de frittage il était nécessaire de définir quel mode de fonctionnement, monochromatique ou bi-chromatique, il est préférable d'utiliser. Comme les calculs précédents montrent une précision équivalente pour les deux modes de mesure, le choix d'utilisation du pyromètre en bi-chromatique a été fait dans un premier temps car il permet de s'affranchir des problèmes d'encrassement ou de présence de fumées.

Cependant, un problème est survenu avec l'utilisation du bi-chromatique pendant des essais de frittage micro-ondes direct. La figure C.35.a montre que le signal du pyromètre est perdu à basse température ( $700$  à  $850^\circ\text{C}$  selon les matériaux) et qu'il est récupéré à haute température ( $1250$  à  $1400^\circ\text{C}$ ). Entre les deux, il est impossible de contrôler la vitesse de chauffe et donc d'avoir une reproductibilité des mesures. Plusieurs tests de frittage ont été réalisés en utilisant différents matériaux pour identifier la nature du problème. Ces tests ont montré qu'en fonction du matériau (composite alumine/zircone, alumine pure....)

la perte de signal n'est pas systématique ou se produit à des températures différentes. Le pyromètre a également été testé sur un four conventionnel avec les mêmes matériaux et aucune perte de signal n'a été constatée. Le problème vient donc de la configuration de frittage micro-ondes direct.

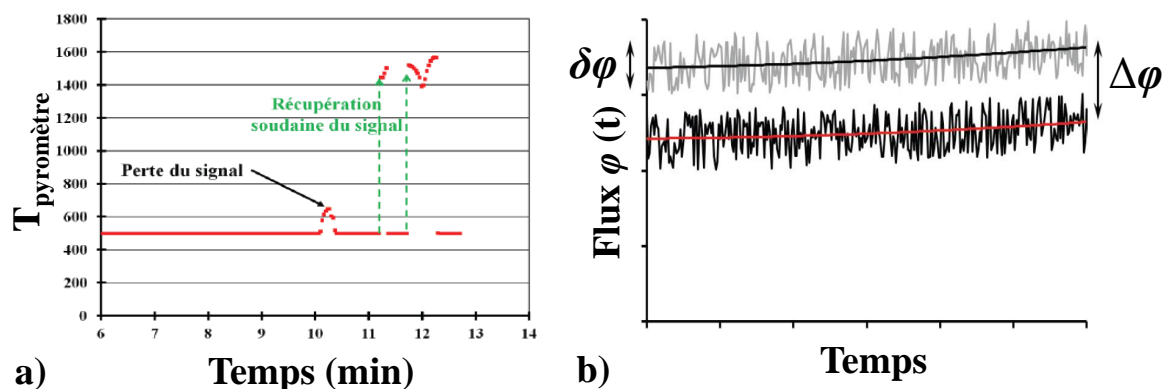


Figure C.35 – Illustration des problèmes rencontrés avec le pyromètre lors d'expériences de frittage direct : a) pertes de signal au cours d'expériences de frittage micro-ondes direct, b) fluctuations temporelles de flux  $\delta\varphi$  et écart de flux  $\Delta\varphi$  entre les deux longueurs d'onde au cours du frittage [93]

Audrey Guyon [93] a proposé une explication pour décrire ce phénomène. Le calcul de T par le pyromètre bi-chromatique est basé sur l'écart de flux  $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$  entre les deux longueurs d'onde, qui par construction ( $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  proches) est petit devant  $\varphi$ . Le pyromètre n'affiche donc une valeur que si l'amplitude des fluctuations de mesure  $\delta\varphi$  est assez faible devant  $\Delta\varphi$  (figure C.35.b).

Le programme du pyromètre inclut donc un seuil de coupure (ajustable dans certaines limites par un paramètre) pour le rapport  $\frac{\delta\varphi}{\Delta\varphi}$  au-delà duquel la température n'est pas affichée. C'est ce seuil qui aurait été atteint dans nos expériences. Les fluctuations de  $\varphi$  susceptibles de produire les pertes d'affichage de température observées peuvent être dues aux phénomènes de convection générés localement au niveau de la surface sur laquelle la mesure est faite. Les variations locales (dans le temps et l'espace) d'indice de réfraction dans le gaz perturbent les trajectoires du rayonnement infrarouge et font fluctuer le flux reçu par le pyromètre.

Pour éviter ces pertes de signal, il est nécessaire de travailler avec le pyromètre en mode monochromatique car les mesures sont basées sur la valeur absolue  $\varphi$  du flux et non sur la différence  $\Delta\varphi$ . C'est ce qui a été fait en frittage micro-ondes direct. Cependant, la configuration bi-chromatique peut être utilisée pour les expériences de frittage hybride pour lesquelles aucune perte de la mesure n'a été constatée.

## 2. Protocoles de calibration

Etant donné que le mode monochromatique est utilisé pour mesurer la température en configuration de chauffage direct et le mode bi-chromatique en chauffage hybride, il a été nécessaire de développer un protocole de calibration pour chacun des deux modes de mesure. Nous allons présenter ces protocoles et définir les incertitudes sur les mesures de température.

### a. Calibration pour une configuration de chauffage micro-ondes direct

Un protocole d'étalonnage utilisant l'induction électromagnétique (technique de chauffage pour les matériaux conducteurs d'électricité) a été développé pour mesurer l'émissivité de l'alumine dans le même environnement que celui du four micro-ondes

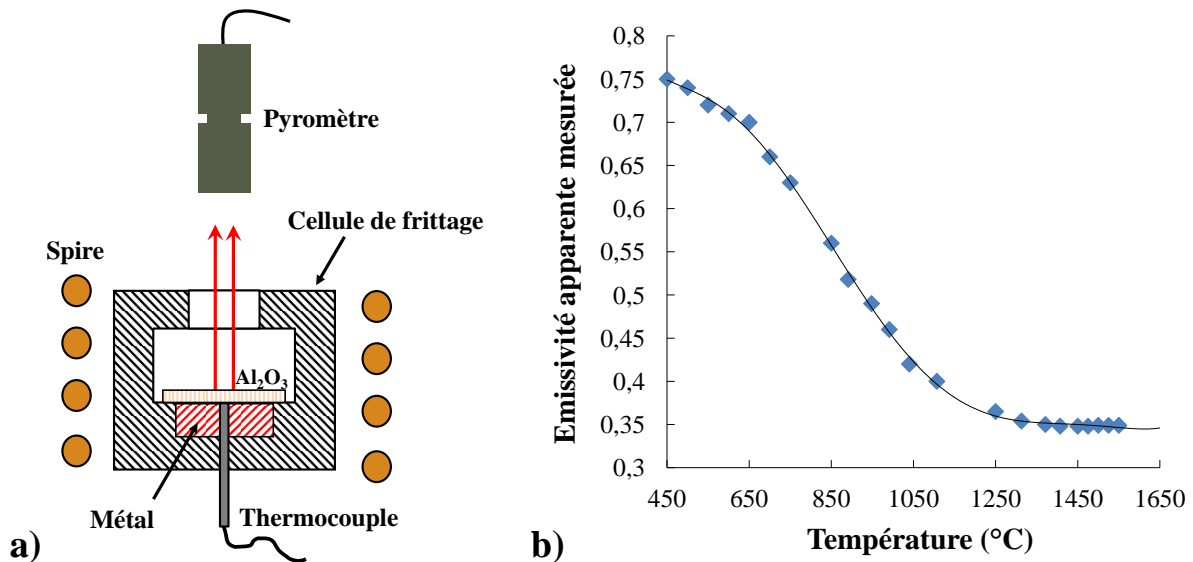


Figure C.36 – a) configuration du procédé de calibration par chauffage induction, b) courbe de calibration de l'émissivité en fonction de la température mesurée

La cellule de frittage direct est placée au centre d'une spire en cuivre. A l'intérieur de la cellule, une pièce métallique est encastrée dans l'isolant sous un comprimé d'alumine de faible épaisseur (0,5 mm) et de même densité à vert que les échantillons à fritter. La spire, reliée à une générateur, est traversée par un courant et un champ magnétique variable est créé perpendiculairement à la direction de propagation du courant. La pièce métallique (conductrice d'électricité), disposée sous l'échantillon, est le siège de courants électriques induits (courants de Foucault) sous l'effet du champ magnétique variable. Ces courants dissipent de la chaleur par effet Joule dans le métal. Le métal chauffe alors par conduction l'alumine sans que son rayonnement ne perturbe l'émissivité apparente du système.

L'alumine est ainsi chauffée dans les mêmes conditions (cellule identique) que dans la cavité micro-ondes. Un thermocouple (type S) est inséré au centre de la pièce métallique en contact avec l'alumine pour mesurer sa température (le thermocouple ne réagit pas au champ magnétique et n'est pas chauffé directement par lui). La mesure pyrométrique est faite sur la surface supérieure de l'alumine et l'émissivité du pyromètre est ajustée pour qu'elle corresponde à la valeur de température fournie par le thermocouple. Il est ainsi possible d'obtenir l'émissivité apparente en fonction de la température et de la variation de l'état de surface liée à la densification, comme le montre la figure C.36.

L'émissivité apparente de l'alumine dans le système étudié décroît avec la température jusqu'à environ 1200°C. Elle vaut 0,75 à 450°C et 0,4 à 1050°C. A plus haute température, elle varie peu et se stabilise à une valeur d'environ 0,35. Cette variation d'émissivité apparente a été introduite dans le programme Labview, développé pour le contrôle des cycles thermiques, afin que l'émissivité soit automatiquement ajustée en fonction de la température. Les essais de calibration ont montré une dispersion de l'émissivité de  $\pm 0,03$  autour de sa valeur moyenne (pour les différentes températures). Cette dispersion correspond, d'après la figure C.33, à une incertitude sur la température de  $\pm 30^\circ\text{C}$  à 1550°C et de  $\pm 16^\circ\text{C}$  à 1000°C. Cette technique permet donc d'obtenir une précision acceptable sur les mesures de température.

### **b. Calibration pour une configuration de chauffage micro-ondes hybride**

Dans la configuration de chauffage hybride, le pyromètre est utilisé en mode bi-chromatique et il faut déterminer la valeur de  $k$  correspondant aux conditions de frittage. Pour cela, une technique basée sur le point de fusion d'un métal a été utilisée [65]. Ce protocole d'étalonnage est réalisé directement au sein du micro-ondes dans les conditions réelles de frittage. Une petite quantité d'un métal (environ 1 mm<sup>3</sup>) est placée à l'intérieur d'un trou percé dans un échantillon d'alumine à fritter (même densité à vert que les échantillons utilisés dans l'étude) (figure C.37). L'échantillon est placé dans la cellule de frittage hybride et le pyromètre vise la surface de l'alumine près du métal (1 à 2 mm).

De cette façon, on mesure  $k$  à partir des émissivités apparentes aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  de l'échantillon placé dans le même environnement que celui utilisé lors du frittage. L'échantillon est chauffé normalement par micro-ondes et à la fusion du métal observée avec la caméra CCD (le métal se met sous forme de boule car il ne mouille pas la surface de l'alumine), la température est fournie au pyromètre pour qu'il calcule la valeur du  $k$  apparent correspondant à ces conditions de frittage.

Cette technique requiert des métaux s'oxydant peu car l'étalonnage doit être réalisé à haute température et sous air, atmosphère utilisée pour le frittage de l'alumine. Le palladium a été choisi car il s'oxyde très peu (diagramme d'Ellingham) et sa température de fusion ( $1554^{\circ}\text{C}$ ) est proche de la température de frittage choisie ( $1550^{\circ}\text{C}$ ) pour l'alumine. A sa fusion, la température de  $1554^{\circ}\text{C}$  a été imposée au pyromètre pour qu'il calcule le coefficient  $k$  correspondant.

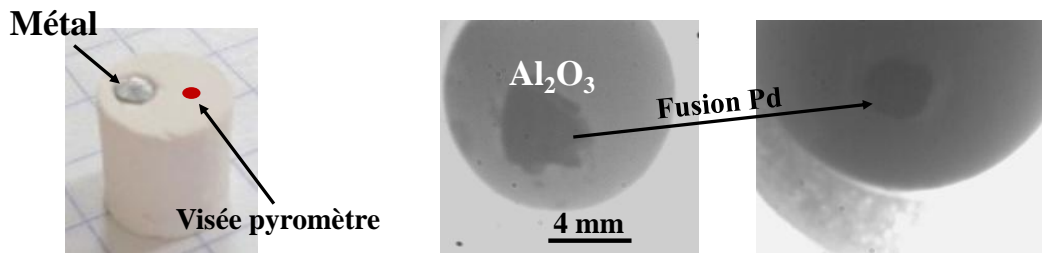


Figure C.37 – Configuration pour la calibration du pyromètre par fusion du palladium et photographie du métal avant et après fusion

Une dizaine d'essais d'étalonnage ont été nécessaires pour avoir une répartition statistique représentative. Nous avons trouvé une valeur moyenne de  $k$  de 0,993. L'écart type vaut 0,01 et correspond à une incertitude de température de  $\pm 50^{\circ}\text{C}$  à  $1550^{\circ}\text{C}$  (Cf. figure C.34).

Il faut signaler qu'on mesure une émissivité apparente de l'alumine (incluant le rayonnement du susceptible sur l'échantillon...). On obtient donc un  $k$  apparent qui peut être utilisé uniquement dans ces conditions spécifiques de frittage. Des étalonnages à plus basse température sont également possibles, avec l'argent à  $968^{\circ}\text{C}$  ou le germanium à  $938^{\circ}\text{C}$ . L'inconvénient de cette technique comparé à celle utilisée dans le cas du frittage direct est qu'on ne connaît pas les variations de  $k$  entre les différents points d'étalonnage et des erreurs peuvent être introduites pour les températures intermédiaires.

Nos partenaires de l'ENSMSE ont utilisé le même protocole d'étalonnage avec le palladium et le germanium, pour mesurer  $k$  dans des conditions de frittage similaires (cellule de frittage semblable) sur le même matériau. Ils ont vu que la valeur de  $k$  varie faiblement entre la température de  $938^{\circ}\text{C}$  et celle de  $1554^{\circ}\text{C}$ . D'après leurs mesures, si la valeur de  $k$  obtenue à  $1554^{\circ}\text{C}$  est utilisée tout au long du cycle thermique, la température pourrait alors être surestimée d'une vingtaine de degrés à  $938^{\circ}\text{C}$ . Cette erreur est du même ordre de grandeur que l'incertitude sur la mesure de température à  $1000^{\circ}\text{C}$  que nous avons estimée à  $\pm 23^{\circ}\text{C}$  pour l'écart type de 0,01 obtenu sur nos mesures (Cf. C.VII.1.c.). Cette erreur étant comprise dans l'incertitude de mesure, la calibration à basse température n'a pas été réalisée et la valeur de  $k = 0,993$  a été utilisée pour tout le cycle thermique.



## VIII. Contrôle de la vitesse de chauffage et enregistrement des données

Un programme créé avec le logiciel Labview (National Instruments) a été développé pour le contrôle des cycles de chauffe en frittage micro-ondes. Comme il a été indiqué précédemment, l'ajustement de la longueur de l'applicateur avec le piston motorisé (l'iris étant fixe) est utilisé pour contrôler la vitesse de chauffe à puissance incidente constante. La position du piston est automatiquement ajustée grâce à un PID, basé sur la mesure de température réalisée avec le pyromètre, afin de suivre une consigne préalablement définie dans le programme.

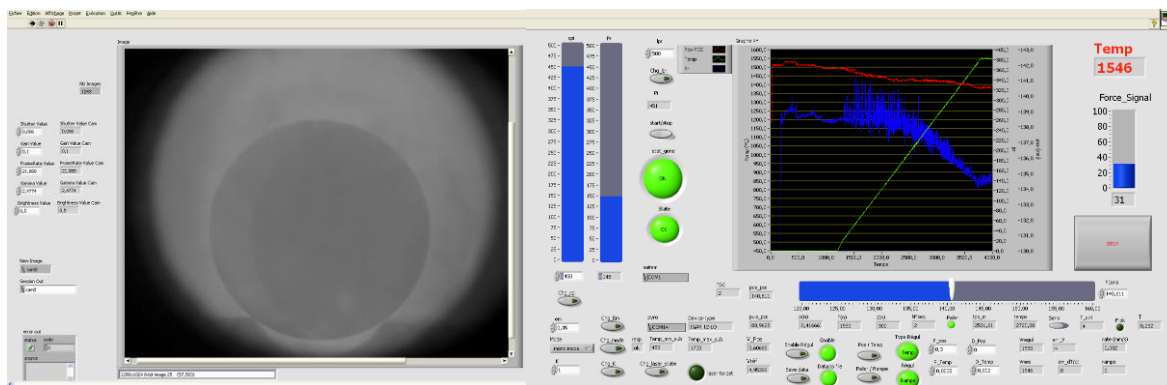


Figure C.38 – Interface de contrôle des divers instruments composant le système de frittage micro-ondes lors d'une expérience de frittage micro-ondes d'alumine

Une interface de contrôle (figure C.38) a été mise en place pour ajuster les paramètres du PID, visualiser les déplacements du piston (voir l'ajuster manuellement) et la valeur de la température. Pour les expériences de frittage direct, le programme modifie automatiquement l'émissivité du pyromètre en fonction de la température en suivant la courbe d'étalonnage obtenue. En frittage hybride, le coefficient  $k$  peut être manuellement réglé. Le signal délivré par deux capteurs de puissance, l'un mesurant la puissance réfléchie  $P_r$  revenant au générateur et l'autre la puissance  $P_{ap}$  au sein de l'applicateur (au niveau du piston), est affiché et permet de suivre l'évolution de la puissance absorbée par la charge dans l'applicateur. L'image fournie par la caméra est directement visualisable pendant les expériences et les différents paramètres de l'image peuvent être modifiés en temps réel. Enfin, l'interface permet de contrôler le générateur micro-ondes et d'adapter la puissance incidente en fonction des matériaux à chauffer. Au début de chaque expérience, un pas de temps (allant de 0,5 à 10 secondes) est défini pour l'enregistrement des images prises par la caméra, de la température et du signal délivré par les autres appareils (générateur, piston) ou capteurs utilisés. L'organigramme présenté en annexe I résume le fonctionnement et les

paramètres ajustables avec l'interface développée. La figure C.39 montre un exemple de post-traitement des données enregistrées pendant une expérience de frittage micro-ondes direct d'alumine. La courbe linéaire du cycle thermique montre la capacité du système à contrôler un cycle de chauffe, ici à  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  avec un palier de 5 min, notamment grâce aux vitesses élevées de déplacement du piston (jusqu'à  $5\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  par pas de  $0,01\text{ mm}$ ) et à l'ajustement des paramètres du PID. De même, la courbe de retrait, sans artefact, montre la qualité des images et la capacité du programme de détection de bords utilisé pour le post-traitement. Le système permet de contrôler des vitesses de chauffe jusqu'à environ  $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

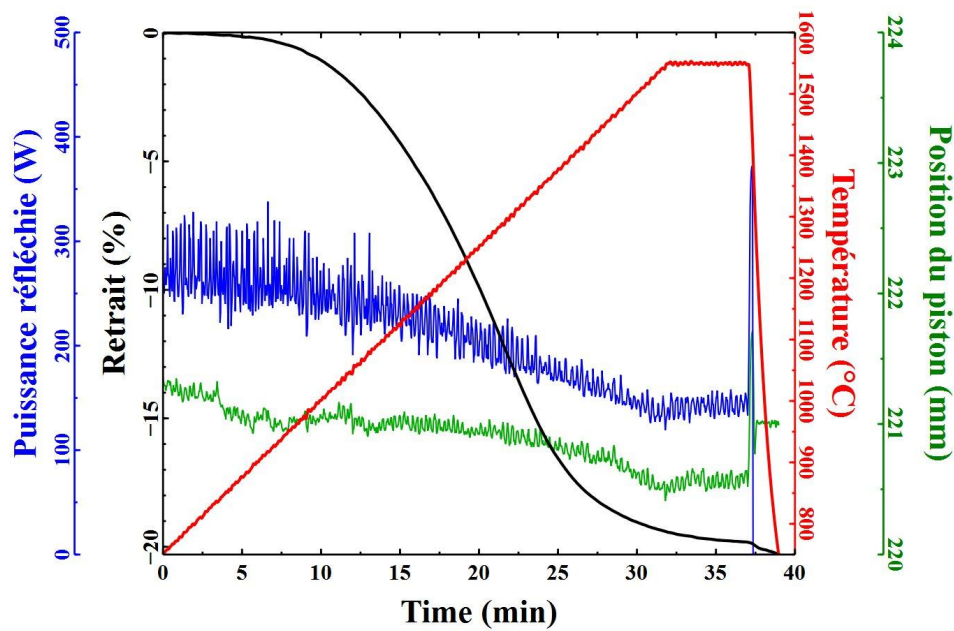


Figure C.39 – Post-traitement des données enregistrées pendant une expérience de frittage micro-ondes direct et courbe de retrait obtenue à partir du traitement des images acquises avec le système de dilatométrie



# Chapitre D

## Frittage micro-ondes d'alumines alpha et gamma

## Sommaire

---

<b>I.</b>	<b>Choix du mode de frittage</b>	<b>169</b>
<b>II.</b>	<b>Frittage micro-ondes direct d'alumines <math>\alpha</math> et <math>\gamma</math> non dopées</b>	<b>174</b>
1.	Frittage de la poudre $\alpha_{19}$	174
a.	Densification	174
b.	Microstructures	179
2.	Frittage de la poudre $\alpha_6$ : effet de la surface spécifique	182
3.	Frittage des poudres $\gamma_{959,4}$ et $\gamma_{953,3}$	184
4.	Discussion des résultats de frittage micro-ondes direct sur l'alumine pure	188
a.	Impact des micro-ondes sur les mécanismes de densification	189
b.	Diminution de l'effet micro-ondes au cours de la densification	193
c.	Evolution de la microstructure au cours du frittage FMD	194
d.	Bilan sur le frittage direct de l'alumine $\alpha$ et $\gamma$ pure	195
<b>III.</b>	<b>Frittage micro-ondes direct d'alumines <math>\alpha</math> et <math>\gamma</math> dopées en MgO</b>	<b>197</b>
1.	Frittage des poudres $\alpha_{14,3}^{500}$ et $\alpha_6^{500}$ dopées à 500 ppm de MgO	197
a.	Densification	197
b.	Microstructures	200
2.	Frittage de la poudre $\gamma_{95_4}^{500}$ dopée à 500 ppm de MgO	201
3.	Discussion des résultats de frittage des alumines dopées à 500 ppm de MgO	204
<b>IV.</b>	<b>Comparaison du frittage micro-ondes hybride en cavité multimodes et direct en cavité monomode des alumines <math>\alpha</math> et <math>\gamma</math></b>	<b>206</b>
1.	Frittage des poudres $\alpha_{19}$ et $\alpha_6$ non dopées	206
2.	Frittage des poudres $\alpha_{14,3}^{500}$ et $\alpha_6^{500}$ dopées à 500 ppm de MgO	211
3.	Frittage de la poudre $\gamma_{95_4}^{500}$ dopée à 500 ppm de MgO	213
4.	Conclusion sur la comparaison du frittage micro-ondes hybride en cavité multimodes et direct en cavité monomode	217

---

Dans ce chapitre, une comparaison du frittage direct et du frittage hybride de l'alumine dans la cavité monomode sera tout d'abord présentée pour confronter les résultats de certaines des simulations réalisées avec COMSOL avec ceux des expériences. La comparaison permettra de choisir le mode de frittage (direct ou hybride) qui sera utilisé pour les expériences suivantes. Les résultats de frittage micro-ondes des différentes alumines étudiées seront alors comparés à ceux obtenus en chauffage conventionnel (*Cf.* Chapitre B).

Les travaux réalisés dans cette thèse s'inscrivant dans le cadre du projet ANR Furnace, nous avons mené les campagnes de frittage de l'alumine gamma dopée et ensemencée ( $\gamma_{95}_4^{500}$ ) à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne (ENSMSE) pour comparer le frittage en cavité monomode et en cavité multimodes. Le frittage des poudres  $\alpha$  utilisées dans cette thèse a également été réalisé par nos partenaires de l'ENSMSE en cavité multimodes. Nous comparerons les résultats qu'ils ont obtenus avec ceux issus de nos essais en cavité monomode dans la perspective de valider les effets micro-ondes observés et les hypothèses qui ont été faites.

## I. Choix du mode de frittage

Les simulations numériques sur la répartition du champ en cavité monomode (Chapitre C) ont montré une influence notable de la présence d'un suscepteur sur la distribution du champ dans la cavité et au sein d'un échantillon d'alumine. D'après ces résultats, l'utilisation d'un anneau de SiC limiterait le niveau du champ dans l'échantillon. A haute température, l'augmentation des pertes diélectriques et de la conductivité d'un tel suscepteur pourrait même complètement écranter le champ. La configuration de frittage micro-ondes supposée hybride (FMH) en cavité monomode conduirait alors à un chauffage indirect, ce qui empêcherait l'identification d'un éventuel effet micro-ondes sur le frittage de l'alumine.

Afin d'éviter cet éventuel problème et de mettre en évidence de possibles effets micro-ondes, les développements réalisés sur le procédé de frittage ont été orientés et optimisés pour permettre un frittage micro-ondes direct (FMD) de l'alumine. Une comparaison des modes FMD et FMH peut donc être menée pour analyser les comportements en densification de l'alumine avec ces deux modes, les confronter aux simulations numériques et choisir le plus adapté à notre étude.

Pour réaliser cette comparaison, la poudre d'alumine  $\alpha_{19}$  a été choisie. Les dimensions de l'échantillon en FMH sont les mêmes qu'en chauffage conventionnel (diamètre et hauteur de 8 mm). En FMD, l'échantillon a le même diamètre mais une hauteur de 4 mm (*Cf.* Chapitre C). Les conditions de frittage (cellule de frittage, mesure de température...)

optimisées pour chacun des modes ont été utilisées. Une vitesse de chauffe de  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  avec un palier de 5 min à  $1550^{\circ}\text{C}$  a été choisie pour pouvoir comparer les courbes de densification dans les mêmes conditions qu'en chauffage conventionnel (*Cf.* Chapitre B).

Les réglages de la cavité et de la puissance micro-ondes décrits par la suite ont été optimisés pour chacun des modes en réalisant des essais préliminaires. Dans les deux cas, l'iris a été positionné à 216 mm du centre de la pièce centrale de l'applicateur. Pour le mode FMH, la puissance incidente a été réglée à  $P_i = 350$  W et le piston a été positionné initialement à la distance  $p_i = 218$  mm du centre de la pièce centrale, soit 10 mm de plus que la position calculée avec les simulations pour obtenir la résonance (208 mm) (*Cf.* figure C.13). Ce réglage de  $p$  permet à la fois de dissiper assez d'énergie dans la cellule de frittage pour amorcer le chauffage, d'être assez loin de la résonance pour éviter un emballement thermique ou entraîner des contraintes internes (concentrations du champ, points chauds), et de faciliter la régulation de la température. Pour le mode FMD, la puissance incidente est de 500 W avec une position initiale du piston  $p_i = 222$  mm. L'écart par rapport à la position calculée pour la résonance (de 214 mm) est de 8 mm.

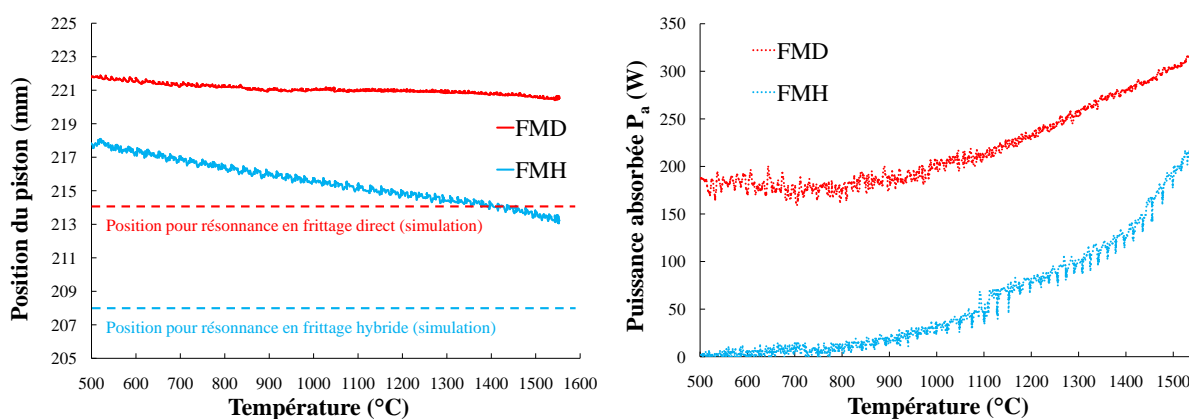


Figure D.1 – a) variation de la position  $p$  du piston mobile pendant le frittage direct et hybride de l'alumine  $\alpha_{19}$  à  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et b) variation de la puissance absorbée  $P_a$  pendant le frittage direct et hybride de l'alumine  $\alpha_{19}$  à  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

La figure D.1.a présente les variations de la position  $p$  du piston obtenues avec la régulation de montée en température dans les deux modes de frittage. On constate que  $p$  diminue quand la température augmente pour les deux modes, et dans les deux cas la diminution de  $p$  rapproche le piston de la position de résonance calculée avec COMSOL. Une diminution de 5 mm en FMH et de moins de 2 mm en FMD est constatée. Le déplacement mesuré en FMD est plus petit qu'en FMH pour maintenir la vitesse de chauffe de  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . La position  $p$  dans le cas de l'échantillon seul est supérieure à celle en présence du suscepteur pendant toute l'expérience. Ce comportement est cohérent avec les simulations qui montrent que la position de la résonance est supérieure en FMD mais aussi qu'à partir

des positions initiales choisies, il faut diminuer  $p$  pour s'en rapprocher (Cf. figure C.13). Les positions du piston mesurées et les différences entre les deux modes de frittage sont proches de celles qui ont été calculées dans les simulations. Bien que nous n'ayons pas pris en compte dans les simulations certaines sources de pertes (isolant, cavité imparfaite...) ou que les permittivités choisies ne représentent pas tout à fait celles des matériaux. Les résultats des simulations sont proches de la réalité. Cette comparaison prouve la qualité des simulations réalisées et leur intérêt pour améliorer notre compréhension du frittage micro-ondes.

La figure D.1.b montre qu'une puissance absorbée  $P_a = P_r - P_i$  de 180 W (avec  $P_r$  la puissance réfléchie revenant au générateur) dans l'applicateur est nécessaire pour atteindre 500°C en FMD, contre une dizaine de watts en FMH. A partir de 500°C,  $P_a$  augmente de façon quasi-parallèle avec la température pour les deux modes. La puissance totale absorbée dans l'applicateur pour que la température de l'échantillon atteigne 1550°C est de 320 W en FMD et de 220 W en FMH. Dans un cas, seul l'échantillon doit être chauffé, tandis que dans l'autre il y a le suscepteur en plus. Comment expliquer alors que la puissance absorbée dans l'applicateur pour atteindre 1550°C soit plus forte en FMD qu'en FMH? En effet, la puissance qu'il faudrait pour chauffer juste l'échantillon devrait être plus faible que celle nécessaire pour chauffer l'échantillon plus le suscepteur.

Deux facteurs doivent cependant être pris en compte : les pertes diélectriques et les pertes dans la cavité. On sait que la puissance dissipée dans les matériaux est proportionnelle à  $\varepsilon''E^2$  et que  $\varepsilon''$  du SiC est beaucoup plus élevée que celle de l'alumine. Pour un champ donné, la puissance dissipée dans le SiC est donc supérieure à celle dans l'alumine comme le montre les simulations (Cf. figure C.13). C'est pourquoi en FMH, pour chauffer le suscepteur et indirectement l'échantillon, un champ plus faible est suffisant par rapport au cas de l'échantillon seul. Dans l'énergie consommée dans la cavité il y a également les diverses pertes (fuites, parois non parfaites, isolant...). Or le champ étant faible pour chauffer le SiC, les pertes sont alors limitées. Dans le cas du FMD, il faut augmenter le champ pour chauffer l'échantillon car  $\varepsilon''$  est faible. En augmentant  $\vec{E}$ , on augmente également les pertes dans la cavité. Plus d'énergie étant perdue à cause des pertes en FMD, il faut alors augmenter  $P_a$  pour chauffer l'alumine. Ce phénomène explique que la puissance appliquée dans l'applicateur doit être fortement augmentée pour chauffer en direct l'échantillon. D'après l'analyse de la figure D.1.b, le frittage hybride nécessite moins d'énergie et donc est plus intéressant. D'autre part, le champ dans l'applicateur est plus faible qu'en FMD, ce qui limite les risques d'apparition d'arcs électriques ou de plasmas.



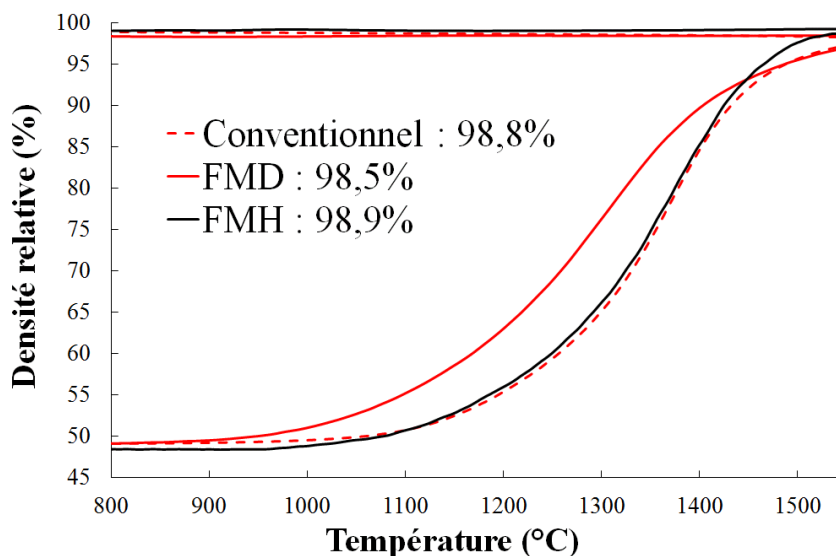


Figure D.2 – Evolution de la densité relative en fonction de la température pour l'alumine  $\alpha_{19}$  en frittage conventionnel, FMH et FMD lors d'un chauffage à 25°C/min avec un palier de 5 min à 1550°C

La figure D.2 compare les courbes de densification de l'alumine  $\alpha_{19}$  obtenues en chauffage conventionnel, micro-ondes hybride et micro-ondes direct. La densification en FMH est identique à celle en frittage conventionnel. Les températures du début de frittage sont égales et les courbes évoluent de façon semblable avec la température. Cependant, au-dessus de 1400°C, les courbes se séparent et l'échantillon en FMH atteint une densité plus élevée avant le palier. En FMD, la densification débute à plus basse température qu'en chauffage conventionnel et FMH. Cet écart de température est conservé jusqu'à environ 1300°C. Au delà, l'écart diminue et la courbe de densification finit par se superposer avec celle en conventionnel. Les densités finales des échantillons pour le même cycle thermique sont identiques (les écarts étant de l'ordre de l'incertitude de 0,5%, estimée pour la méthode de mesure de densité par Archimède).

La comparaison du frittage FMH et FMD de l'alumine  $\alpha_{19}$  montre des différences de comportement entre les deux modes. L'utilisation du FMD met en évidence des effets micro-ondes sur la densification qui n'apparaissent pas dans le cas du FMH. Seul un gain est observé à la fin du frittage en FMH et cet effet pourrait être dû à la mesure de température réalisée sur la face supérieure de l'échantillon, qui peut être plus froide que le reste de l'échantillon (forte convection en surface avec la configuration verticale). L'utilisation d'un anneau de SiC est préférable à celle d'une boîte, mais il limite aussi le champ dans l'échantillon d'alumine. Bien que les simulations montrent qu'à basse température un champ significatif est présent dans l'échantillon, celui-ci n'est pas suffisant

pour conduire à des effets micro-ondes importants et le chauffage est principalement dû au rayonnement du suscepteur. A haute température où l'alumine couple plus fortement avec les micro-ondes, l'augmentation de la conductivité et des propriétés diélectriques du SiC limite la pénétration du champ dans l'échantillon (*Cf.* figure C.17). Ainsi, bien que le FMH permette de limiter l'intensité du champ dans l'applicateur pour atteindre une température donnée, donc de diminuer l'énergie utilisée (puissance incidente plus faible donc gain énergétique) et d'éviter la formation d'arcs électriques, il est préférable d'utiliser par la suite le mode FMD pour exacerber les effets micro-ondes.

## II. Frittage micro-ondes direct d'alumines $\alpha$ et $\gamma$ non dopées

### 1. Frittage de la poudre $\alpha_{19}$

#### a. Densification

La figure D.3 présente l'évolution de la densité relative et de la vitesse de densification de l'alumine  $\alpha_{19}$  en chauffage conventionnel et en micro-ondes direct. On observe que le frittage en chauffage conventionnel commence à une température d'environ 1000°C alors qu'il débute vers 900°C en FMD. Cet écart d'une centaine de degrés est conservé jusqu'à environ 1300°C. Au delà, il diminue et les courbes de densification se superposent vers 1450°C. La densité en FMD est donc plus élevée qu'en chauffage conventionnel jusqu'à cette température. Entre le début du frittage et 1300°C, la vitesse de densification est supérieure en FMD bien que la densité soit augmentée. Ensuite, elle diminue et la vitesse de densification en chauffage conventionnel devient supérieure. A partir de 1500°C, les vitesses sont similaires pour les deux procédés et le gain de densité pendant la fin du frittage est identique. Les densités finales des échantillons sont alors égales (les écarts étant de l'ordre de l'incertitude de 0,5%, estimée pour la méthode de mesure de densité par Archimède) et proches de la densité théorique.

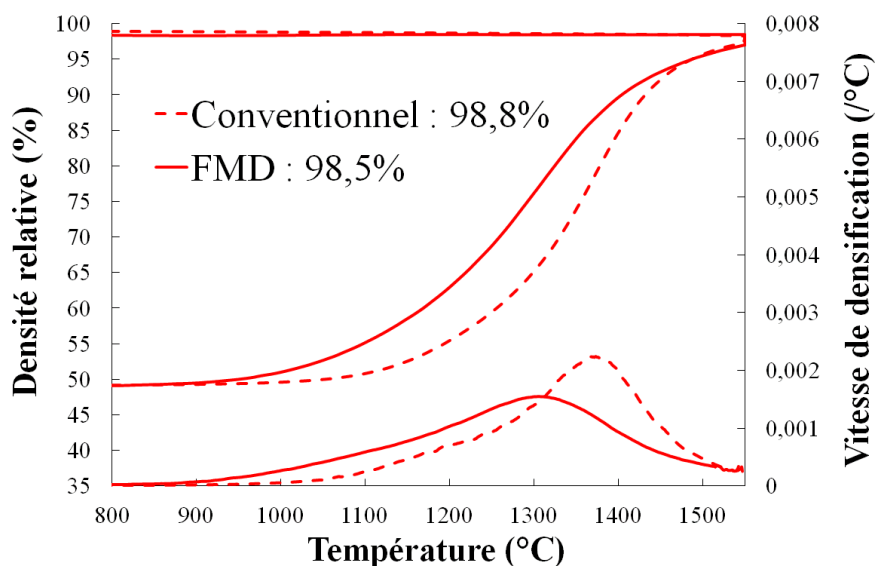


Figure D.3 – Evolution de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température de la poudre  $\alpha_{19}$  en frittage conventionnel et FMD lors d'un chauffage à 25°C/min avec un palier de 5 min à 1550°C

Ces expériences mettent en évidence un effet des micro-ondes sur le frittage de l'alumine  $\alpha_{19}$ . Cet effet est plus prononcé au début du frittage et disparaît en fin de densification. L'utilisation des micro-ondes présente donc un effet bénéfique en termes de densification principalement au stade initial et intermédiaire du frittage de l'alumine.

La figure D.4 présente le frittage micro-ondes de cette même poudre à quatre vitesses de chauffe de 10, 25, 56 et 158°C/min. Les courbes de densification à 10 et 25°C/min sont directement comparées à celles obtenues en chauffage conventionnel. Pour les autres vitesses, l'évolution de la densité en conventionnel a été calculée à partir de l'équation de la Master Sintering Curve (MSC) (équation B.21) avec les paramètres (a, b, c et  $\ln\Theta_0$ ) obtenus pour  $\alpha_{19}$  (Cf. Chapitre B). Le palier en température de 5 min réalisé en FMD est effectué à 1550°C pour la vitesse de 25°C/min et à 1510°C<sup>1</sup> pour les trois autres vitesses. La position initiale du piston  $p_i = 222$  mm et la puissance incidente constante  $P_i = 500$  W sont les mêmes pour les quatre vitesses et le reste des essais réalisés dans cette étude. Seuls les paramètres du PID ont été ajustés pour améliorer la régulation en température aux grandes vitesses de chauffe.

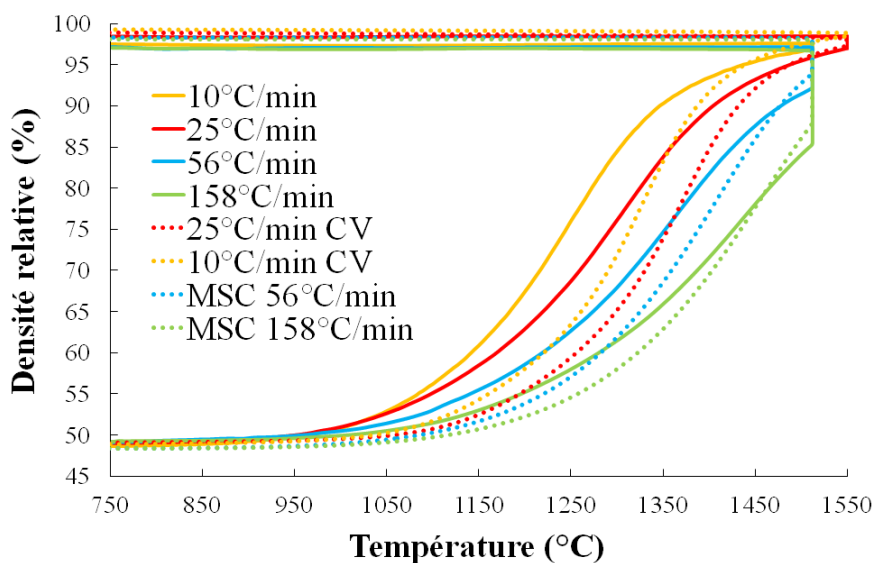


Figure D.4 – Evolution de la variation de la densité relative en fonction de la température de la poudre  $\alpha_{19}$  pour différentes vitesses de chauffe en frittage conventionnel et FMD

Comme en conventionnel, un décalage vers les hautes températures de la densification avec la vitesse de chauffe est constaté. La densité atteinte avant le palier diminue alors de 96% pour 10°C/min à 85% pour 158°C/min. La présence du palier de 5 min permet

1. Cette différence de température est due à une valeur erronée de l'émissivité  $\varepsilon$  utilisée à haute température pour le pyromètre. Les températures réelles ont été recalculées en post-traitement. Cette erreur conduit à une variation d'environ 5% de la vitesse de chauffe, qui n'influence pas notre étude

cependant de rattraper le retard observé. Les densités finales en FMD sont similaires pour les vitesses de 10, 56 et 158°C/min (palier à 1510°C) (Cf. tableau D.1). A 25°C/min la densité est augmentée d'environ 1% grâce au palier à plus haute température (1550°C). La vitesse de 158°C/min permet de fritter l'alumine en approximativement 15 min à la même densité que le cycle à 10°C/min de plus de 2h30, donc en dix fois moins de temps. La possibilité de chauffer à très grande vitesse avec les micro-ondes présente un avantage majeur par rapport au chauffage conventionnel limité en vitesse de chauffe.

La comparaison avec le frittage conventionnel montre que la température du début de frittage en FMD est inférieure pour toutes les vitesses de chauffe. Cet écart de température diminue ensuite avec la densité mais plus rapidement quand la vitesse est plus élevée. Les courbes de densification à 56 et 158°C/min en conventionnel et micro-ondes se croisent alors avant le palier. Cependant, la température à laquelle les courbes se rencontrent se situe vers 1450°C pour les différentes vitesses. Pour les grandes vitesses de chauffe, la densité atteinte avant le palier est plus faible en FMD et la densité finale est diminuée par rapport au conventionnel (Cf. tableau D.1). Rappelons que la MSC a été utilisée pour extrapoler le comportement en chauffage conventionnel à ces vitesses. Or ce modèle n'est pas forcément juste pour des densités supérieures à 90%, ce qui peut expliquer le faible écart de 1% de densité par rapport au FMD. A 25°C/min, nous avons vu que l'expérience permet d'obtenir des densités finales identiques. Pour ce cycle thermique l'utilisation du FMD ne permet pas d'obtenir une densité finale plus élevée qu'en conventionnel.

Tableau D.1 – Densité des échantillons de la poudre  $\alpha_{19}$  après un frittage conventionnel (expérimental et MSC\*) et micro-ondes direct à différentes vitesses de chauffe, avec un palier de 5 min à 1550°C

	Conventionnel				Micro-ondes			
<b>Vitesse (°C/min)</b>	<b>10</b>	<b>25</b>	<b>56</b>	<b>158</b>	<b>10</b>	<b>25</b>	<b>56</b>	<b>158</b>
<b>Type</b>	dilato	dilato	MSC	MSC	FMD	FMD	FMD	FMD
<b>T<sub>palier</sub> (°C)</b>	1550	1550	1510	1510	1510	1550	1510	1510
<b>Densité relative (%)</b>	99	98,8	98,3*	98,1*	97,5	98.5	97,2	97,1

La différence de température  $\Delta T = T_{(\rho_{cv}=\rho)} - T_{(\rho_{mo}=\rho)}$  (à une densité relative  $\rho$  donnée) entre le frittage conventionnel et FMD, paramètre que nous utiliserons pour décrire l'effet micro-ondes, a été tracée en fonction de la densité relative (figure D.5) pour chaque vitesse jusqu'au palier. Pour une vitesse donnée,  $\Delta T$  diminue quand la densité relative augmente.  $\Delta T$  diminue également quand la vitesse de chauffe augmente. On constate que cet écart de température s'annule (et s'inverse) pour une valeur de densité d'environ 95% aux faibles vitesses de 10 et 25°C/min. Il s'annule à plus basse densité aux grandes vitesses (80% à

158°C/min). L'effet micro-ondes apparaît donc dépendant de la densité mais aussi de la vitesse de chauffe. Cela montre l'importance de réaliser la comparaison des essais de frittage micro-ondes et conventionnel à la même vitesse de chauffe, ce qui n'est généralement pas fait dans la littérature (*Cf.* Chapitre A).

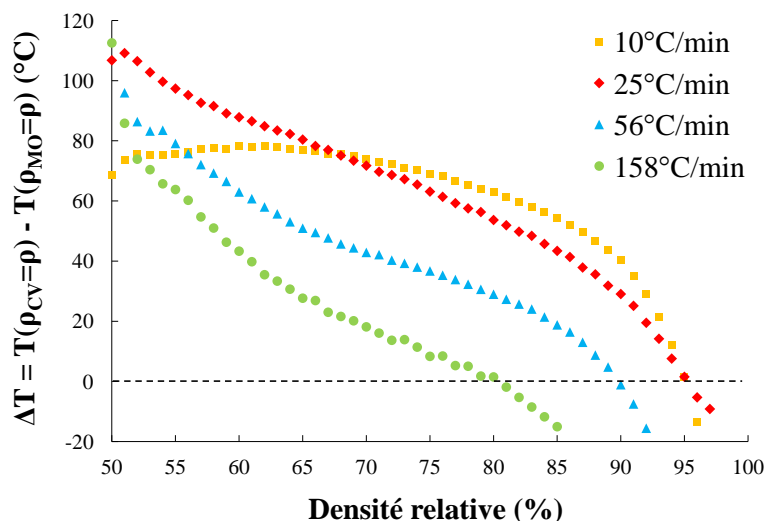


Figure D.5 – Ecart de température  $\Delta T = T_{(\rho_{cv}=\rho)} - T_{(\rho_{mo}=\rho)}$  en fonction de la densité relative pour les quatre vitesses de chauffe de l'alumine  $\alpha_{19}$  avant le palier en température

A 10°C/min, l'écart mesuré au début du frittage est plus faible qu'à 25°C/min. Cet effet n'est pas dû aux micro-ondes mais il est lié au fait que la densité initiale de l'échantillon fritté par FMD était inférieure de 0,7% à celle de l'échantillon fritté en conventionnel. On ne détecte alors une différence  $\Delta T$  qu'après une augmentation de densité de 0,7%, donc à plus haute température que celle du début de frittage. Pour cette raison  $\Delta T$  est sous-estimé pour cette vitesse de chauffe.

L'énergie d'activation apparente  $E_a$  a été calculée avec la méthode de Wang et Raj [47] en FMD à partir des courbes de densification réalisées aux quatre vitesses de chauffe. La figure D.6 compare les diagrammes d'Arrhénius obtenus pour le frittage conventionnel et FMD. Comme en conventionnel, les droites d'Arrhénius en micro-ondes sont parallèles entre elles pour les différentes densités et correspondent à quatre points bien alignés. Cela indique que sur toute la gamme de densité étudiée, la densification a la même énergie d'activation apparente et que le(s) mécanisme(s) responsable(s) de la densification restera(en)t donc le(s) même(s) dans cet intervalle de vitesse de chauffe. Les droites sont décalées vers les basses températures en FMD par rapport au conventionnel, en accord avec les courbes de densification.

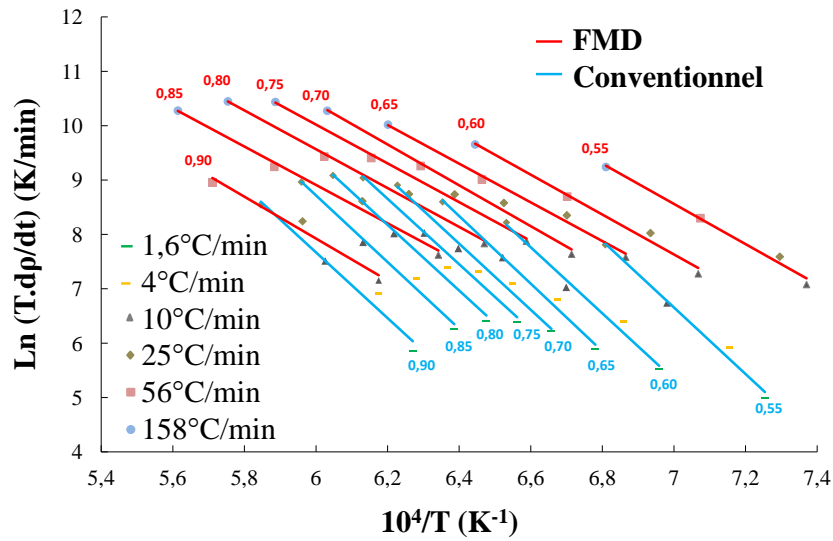


Figure D.6 – Diagrammes d'Arrhénius à différentes densités pour quatre vitesses de chauffe constantes de la poudre  $\alpha_{19}$  en frittage conventionnel et FMD

Les valeurs de  $E_a$  mesurées pour les différentes densités en chauffage conventionnel et micro-ondes ont été reportées sur la figure D.7. Comme on l'a annoncé auparavant, l'énergie est constante pendant la densification en FMD comme en conventionnel. Une valeur moyenne de  $301 \pm 14$  kJ/mol a été mesurée, à comparer aux  $518 \pm 18$  kJ/mol obtenus en frittage conventionnel. L'utilisation des micro-ondes fait donc diminuer l'énergie d'activation apparente de plus de 200 kJ/mol.

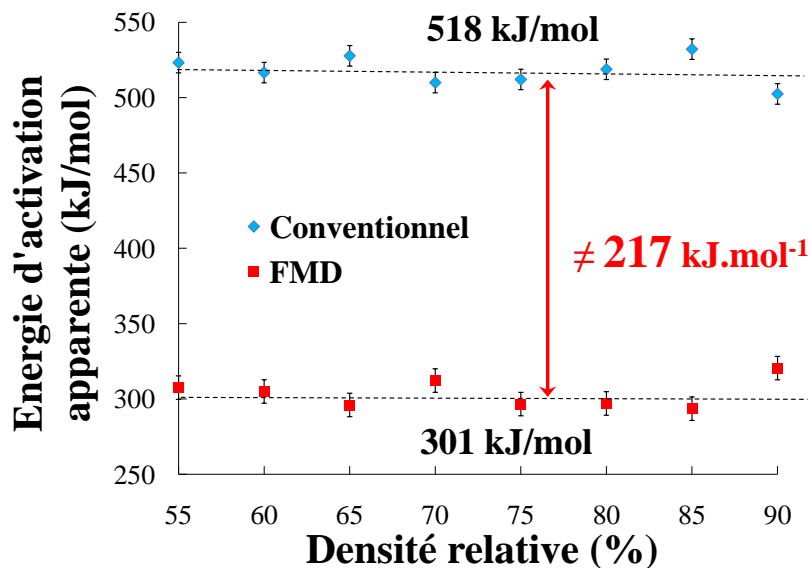


Figure D.7 – Energie d'activation apparente en fonction de la densité de la poudre  $\alpha_{19}$  en frittage conventionnel et FMD

Tableau D.2 – Valeurs de l'énergie d'activation apparente pour des alumines  $\alpha$ , mesurées par différents auteurs en frittage micro-ondes direct et hybride

Auteurs	Poudre	Dopants	Cavité	f (GHz)	Mode	$E_a$ (kJ/mol)
Zuo [79]	$\alpha$ -19 m <sup>2</sup> /g	aucun	multi	2,45	hybride	440
Janney [67]	$\alpha$ -10 m <sup>2</sup> /g	MgO	multi	28	direct	160
Bykov [74]	$\alpha$	-	multi	83	direct	100

Le tableau D.2 présente des valeurs de  $E_a$  pour l'alumine en frittage micro-ondes, obtenues dans la littérature par différents auteurs pour lesquels  $E_a$  est comprise entre 500 et 600 kJ/mol en chauffage conventionnel et attribuée au mécanisme de diffusion aux joints de grains. Dans notre étude, la valeur de  $E_a$  est inférieure à celle annoncée par Zuo *et al.* [79] sur la même alumine en frittage hybride multimodes, et plus élevée que celles de Janney *et al.* [67] et Bykov *et al.*<sup>2</sup>. On constate un classement logique dans ces résultats. A 2,45 GHz,  $E_a$  diminue quand on passe du procédé hybride au FMD. Puis, quand on augmente la fréquence de travail, elle continue à décroître. Nous avons vu que l'effet des micro-ondes pouvait dépendre de la fréquence (*Cf.* Chapitre A) et les valeurs trouvées en FMD sont en accord avec celles de la littérature.

### b. Microstructures

La figure D.8 présente des micrographies des échantillons de  $\alpha$ 19 frittés à 25°C/min et 158°C/min en FMD. Comme en conventionnel, les images ont été prises sur une coupe axiale, au centre de l'échantillon, près du bord circulaire, de la face plane arrière et de la face plane avant où est mesurée la température. A 25°C/min, la microstructure est homogène dans chaque zone sans croissance anormale ni orientation préférentielle des grains. Elle est semblable à celle observée pour la même vitesse de chauffe en conventionnel (*Cf.* figure B.22). Les tailles de grains mesurées sont similaires pour toutes les zones. Le même constat est fait pour l'échantillon fritté à 158°C/min.

L'étude de la microstructure des échantillons ne met pas en évidence d'inhomogénéité notable de la taille des grains entre l'avant et l'arrière de l'échantillon. L'orientation horizontale, la géométrie et l'isolant utilisé pour la cellule de frittage (*Cf.* Chapitre C) permet d'avoir un chauffage homogène de l'échantillon. On ne remarque pas d'effet indiquant un gradient thermique pouvant influencer la densification. On peut donc conclure que les phénomènes observés en FMD sont bien liés à des effets micro-ondes et que le procédé développé répond aux exigences de notre étude.

2. Cité par Janney *et al.* [67] : Y.V.Bykov, A.F.L.Gol'Denberg et V.A.Flyagin. The possibilities of material processing by intense millimeter wave radiation. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 189 : 41-42, 1991



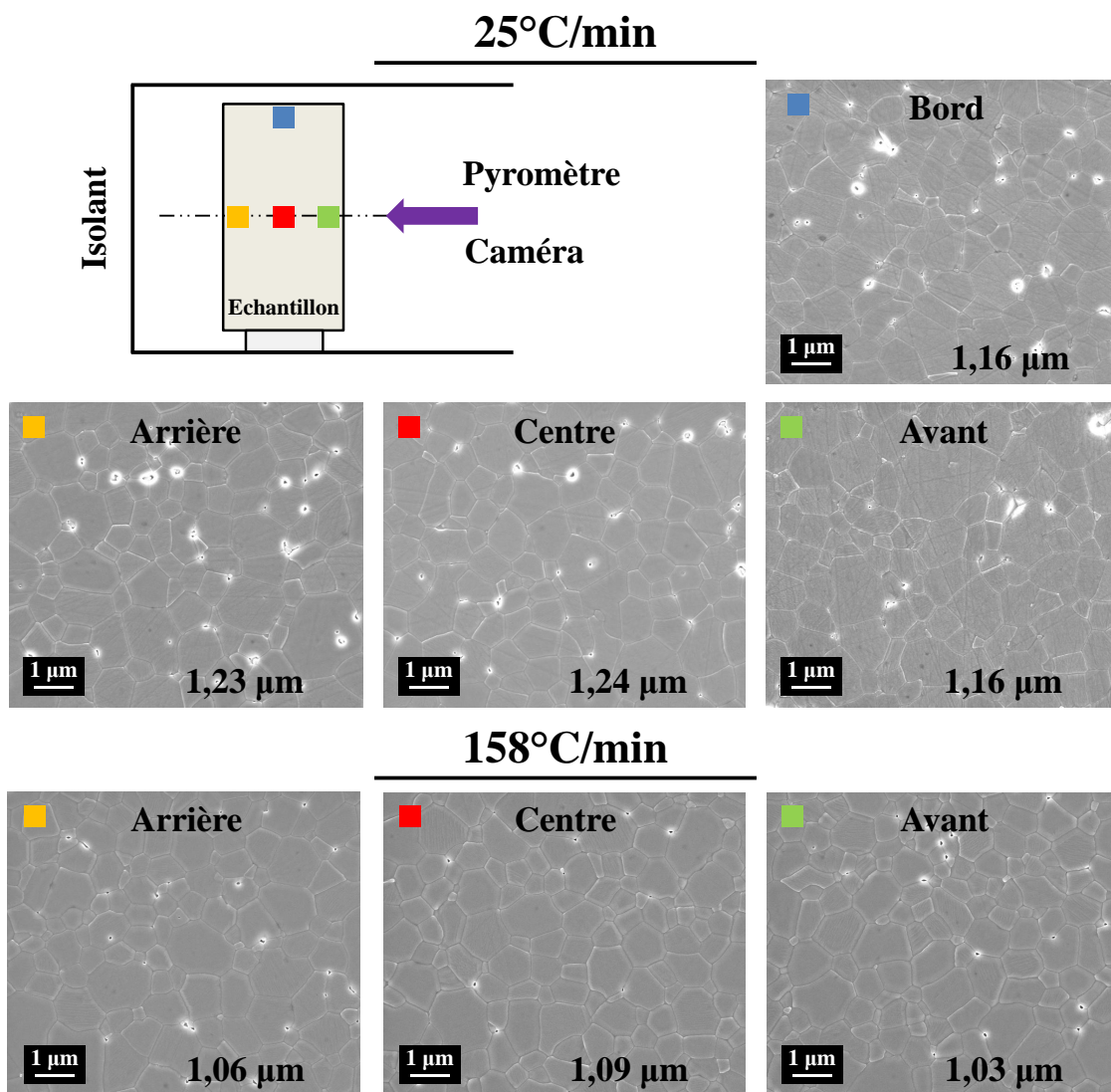


Figure D.8 – Micrographies MEB de différentes zones des échantillons d'alumine  $\alpha_{19}$  chauffés à 25°C/min et 158°C/min en FMD après un palier de 5 min à 1550°C

Pour obtenir des informations supplémentaires sur les effets observés en FMD et analyser si des différences microstructurales existent avec le frittage conventionnel en cours de densification, nous avons analysé les microstructures de deux échantillons d'alumine  $\alpha_{19}$  frittés en conventionnel et FMD à 25°C/min jusqu'à une densité de l'ordre de 70%. A cette densité, le frittage est au stade intermédiaire et la vitesse de densification est maximale.

La figure D.9 présente les fractographies prises au cœur de l'échantillon fritté en conventionnel (73,5% de densité à 1320°C) et en FMD (72,5% de densité à 1250°C). Les fractographies ne montrent pas de différence notable de la morphologie des grains entre les deux techniques de frittage pour une densité similaire. Les tailles de grains mesurées, de 229 nm en conventionnel et 225 nm en FMD, sont identiques, aux incertitudes de mesure

près. On ne constate donc pas de différence significative entre les deux microstructures alors que la température de frittage est plus faible en FMD.

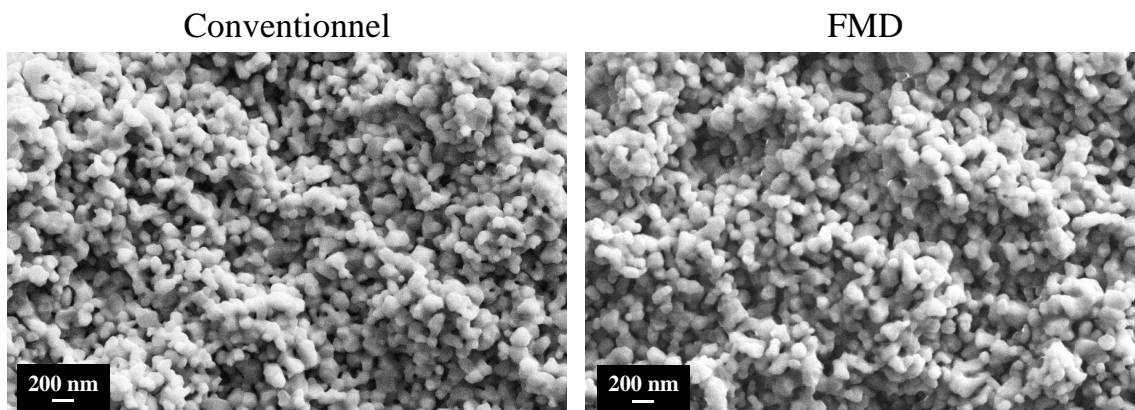


Figure D.9 – Fractographies MEB au cœur des échantillons d'alumine  $\alpha_{19}$  frittés à 25°C/min jusqu'à 70% de densité relative en chauffage conventionnel (1320°C) et FMD (1250°C)

La figure D.10 présente la trajectoire de frittage établie en chauffage conventionnel avec nos partenaires de l'ENSMSE (Zuo *et al.* [90]) sur laquelle les tailles de grains mesurées pour les quatre vitesses de chauffe en FMD et les deux essais interrompus ont été ajoutés. On remarque que les tailles de grains se superposent à la trajectoire obtenue en chauffage conventionnel. Quelle que soit la technique de frittage utilisée, la vitesse de chauffe ou la température de frittage, la taille des grains de l'alumine  $\alpha_{19}$  dépend uniquement de la densité finale atteinte et pas de la technique de chauffage ou de la vitesse de chauffe.

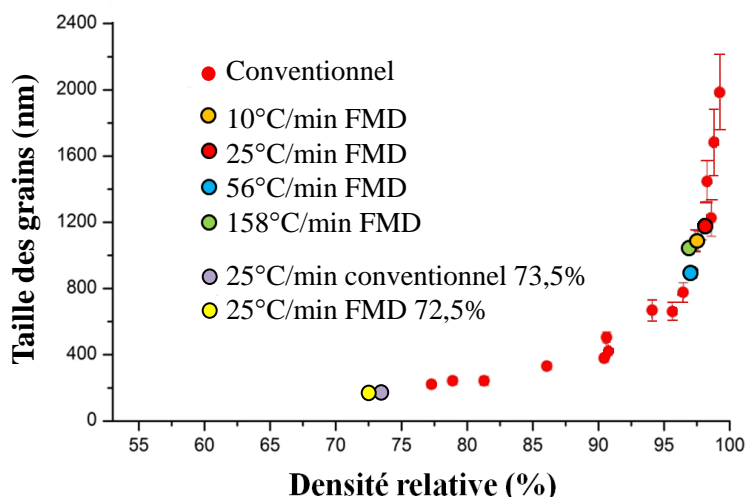


Figure D.10 – Taille des grains en fonction de la densité finale pour les échantillons  $\alpha_{19}$  frittés par FMD et par chauffage conventionnel à différentes vitesses de chauffe, températures et temps de palier (Zuo *et al.* [90])

## 2. Frittage de la poudre $\alpha_6$ : effet de la surface spécifique

Nous allons étudier dans cette partie le comportement en frittage de la poudre  $\alpha_6$  afin de voir si l'effet des micro-ondes, observé sur la poudre  $\alpha_{19}$ , est sensible à la surface spécifique de la poudre.

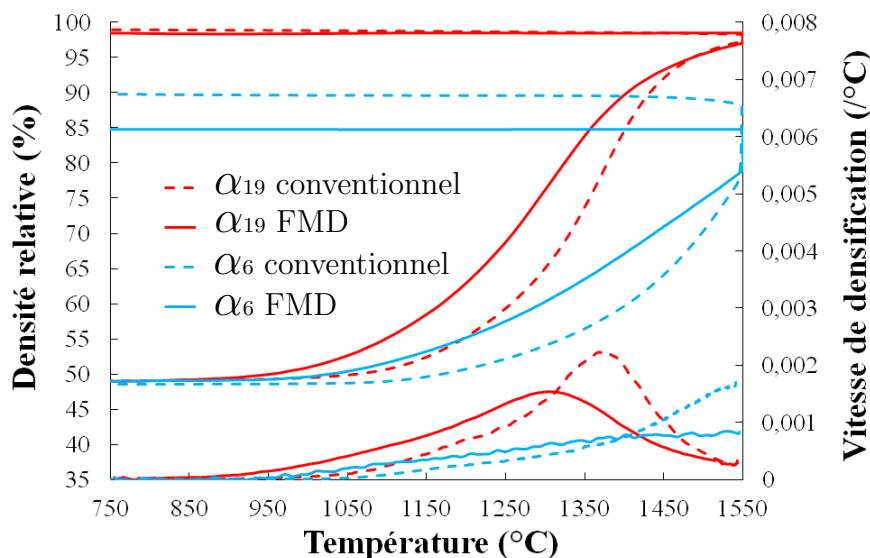


Figure D.11 – Evolution de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température des poudres  $\alpha_{19}$  et  $\alpha_6$  frittées à  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  en frittage conventionnel et FMD avec un palier de 5 min à  $1550^\circ\text{C}$

La figure D.11 compare la densification des poudres  $\alpha_6$  et  $\alpha_{19}$  en frittage conventionnel et FMD. Comme pour  $\alpha_{19}$ , la densification débute à une température plus basse, d'environ  $100^\circ\text{C}$  par rapport au frittage conventionnel. Cet écart diminue ensuite pendant la densification. Les courbes de densification se rejoignent juste avant le palier à  $1550^\circ\text{C}$ , au lieu de  $1450^\circ\text{C}$  pour  $\alpha_{19}$ . Cela se produit à une densité de 80% contre 95% pour  $\alpha_{19}$ . La vitesse de densification en FMD devient inférieure à celle en conventionnel à une température de  $1420^\circ\text{C}$  et reste constante jusqu'au palier. La densité finale de 89,5% en conventionnel est plus élevée que celle de 84,8% en FMD parce qu'une densification plus forte est observée pendant le palier, alors que les deux matériaux arrivent au palier à la même densité. A moins d'imaginer un freinage de la densification isotherme dû au micro-ondes, cela suggère que la force motrice du frittage est plus faible au début du palier en FMD qu'en conventionnel pour la même densité.

En traçant la différence de température  $\Delta T = T_{(\rho_{cv}=\rho)} - T_{(\rho_{mo}=\rho)}$  en fonction de la densité relative pour cette poudre on trouve un comportement différent de celui observé pour  $\alpha_{19}$  (figure D.12). L'écart au début du frittage est plus grand mais cet effet est encore une fois

lié à une légère différence de densité initiale entre les deux échantillons. On constate que  $\Delta T$  diminue beaucoup plus rapidement que pour  $\alpha_{19}$  et qu'il s'annule pour une densité proche de 80%, juste avant le palier à 1550°C. Ce comportement est similaire à celui observé pour  $\alpha_{19}$  avec la vitesse de chauffe de 158°C/min.

La réduction de la surface spécifique a entraîné une diminution de la vitesse de densification plus marquée en micro-ondes qu'en conventionnel. Contrairement à la poudre  $\alpha_{19}$ , il n'est pas possible d'obtenir un matériau aussi dense qu'en conventionnel pour ce cycle thermique et l'utilisation des micro-ondes avec cette surface spécifique semble néfaste pour la densification.

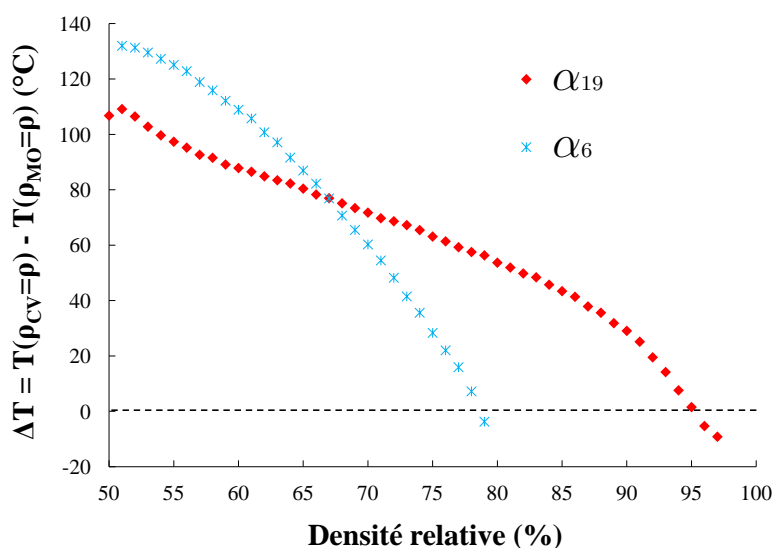


Figure D.12 – Ecart de température  $\Delta T = T_{(\rho_{cv}=\rho)} - T_{(\rho_{mo}=\rho)}$  en fonction de la densité relative pour les poudres  $\alpha_{19}$  et  $\alpha_6$  avant le palier à 1550°C pour une vitesse de chauffe de 25°C/min

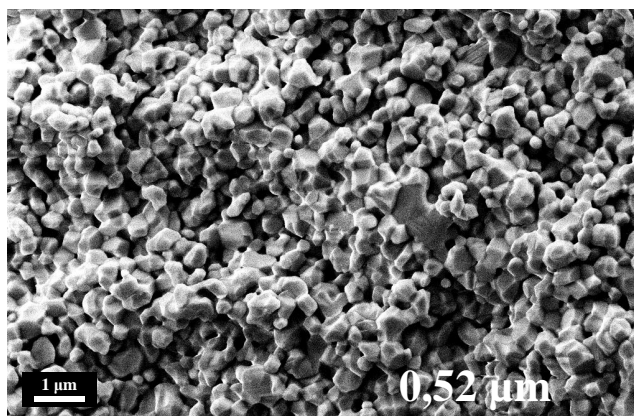


Figure D.13 – Fractographie au cœur de l'échantillon de la poudre  $\alpha_6$  frittée à 25°C/min en FMD avec un palier de 5 min à 1550°C

La microstructure de l'échantillon de poudre  $\alpha_6$  fritté à 25°C/min est présentée sur la figure D.13. La taille des grains de 520 nm est plus petite que celle de 800 nm obtenue en chauffage conventionnel pour le même cycle thermique (*Cf.* figure B.30). Or, nous avons vu qu'en FMD la densité et la taille des grains sont plus faibles qu'en conventionnel. Il pourrait donc exister une trajectoire de frittage unique pour les deux procédés de chauffage comme pour la poudre  $\alpha_{19}$ . La géométrie polyédrique des grains est moins marquée qu'en conventionnel car la densité est plus faible.

### 3. Frittage des poudres $\gamma_{959,4}$ et $\gamma_{953,3}$

Le frittage des alumines  $\alpha$  a mis en évidence un effet des micro-ondes sur la densification. Mais la présence du champ n'a pas permis d'obtenir des matériaux plus denses et/ou avec des grains plus petits qu'en chauffage conventionnel. Il est donc intéressant de pousser l'investigation de nos recherches sur des poudres ayant une surface spécifique plus grande que  $\alpha_{19}$ . Il est cependant difficile d'obtenir des poudres d'alumine  $\alpha$  de plus haute surface spécifique que celle de  $\alpha_{19}$ . Nous avons donc décidé d'étudier des alumines  $\gamma$  qui ont une surface spécifique cinq fois plus grande.

L'étude bibliographique réalisée au chapitre A sur le frittage conventionnel des alumines de transition a montré que ces poudres ne permettent pas forcément d'obtenir des matériaux denses nanostructurés car la transformation de phase  $\gamma \rightarrow \alpha$  peut ne pas être bénéfique pour la densification. L'étude de Rybakov *et al.* [82] a cependant montré des effets du champ sur cette transformation de phase. Le champ pourrait agir sur cette étape et améliorer la densification en phase  $\alpha$ . Nous verrons si des effets similaires à ceux observés sur les alumines  $\alpha$  interviennent pendant le frittage et sur la transformation de phase en FMD, ou si d'autres complémentaires permettent une meilleure densification par rapport au conventionnel, sans croissance granulaire excessive, pour l'obtention de matériaux denses nanostructurés. La présence de la transformation de phase est également un paramètre d'étude supplémentaire pour la compréhension des effets induits par les micro-ondes.

La figure D.14 présente la comparaison du frittage FMD et conventionnel des poudres  $\gamma_{959,4}$  et  $\gamma_{953,3}$  respectivement ensemencées avec 9,4wt% et 3,3wt% de grains  $\alpha$ . Ces poudres ont été chauffées à 25°C/min jusqu'à 1550°C avec un palier de 5 min. On constate un étalement en température de la transformation de phase avec une différence  $\Delta T_t$  de sa vitesse maximale par rapport au conventionnel de plus de 150°C pour les deux poudres (tableau D.3). Le gain de densité  $\delta$  induit par la transformation des poudres  $\gamma_{959,4}$  et  $\gamma_{953,3}$  en FMD diminue respectivement de 3,4% et 2,5% par rapport au conventionnel (*Cf.* tableau B.4). Le gain  $\delta$  reste plus élevé dans le cas de  $\gamma_{959,4}$  mais la différence entre les deux

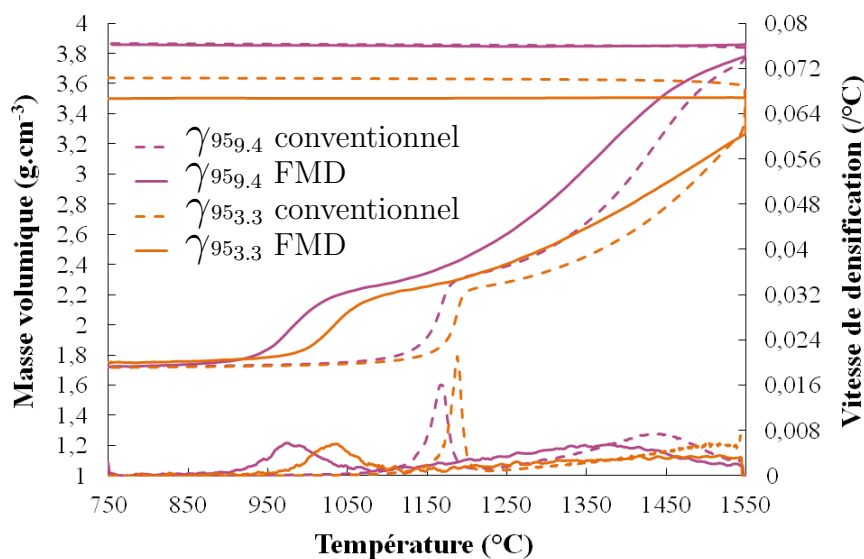


Figure D.14 – Evolution de la masse volumique et de la vitesse de densification en fonction de la température de l'alumine  $\gamma_{959,4}$  et  $\gamma_{953,3}$  à une vitesse de chauffe de  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en frittage conventionnel et FMD avec un palier de 5 min à  $1550^{\circ}\text{C}$

poudres diminue ( $2,4\%$  au lieu de  $3,3\%$  en conventionnel). La différence de température de transformation entre  $\gamma_{959,4}$  et  $\gamma_{953,3}$  ( $50^{\circ}\text{C}$ ) est deux fois et demi plus grande qu'en conventionnel ( $20^{\circ}\text{C}$ ). La présence du champ amplifie les écarts observés entre les deux poudres à la transformation de phase par rapport au chauffage conventionnel.

Pour que la température de la transformation de phase soit abaissée, il faut que l'énergie d'activation de la transformation diminue. Il semble donc que l'utilisation du chauffage micro-ondes permette d'abaisser cette énergie. Cependant, le gain  $\delta$  est diminué, probablement parce que la présence du champ diminue le réarrangement granulaire qui a lieu en même temps que la transformation de phase. Les colonies monocristallines formées doivent donc être plus poreuses qu'en chauffage conventionnel.

Tableau D.3 – Gain de densité à la transformation de phase ( $\delta$ ), écart de température avec le frittage conventionnel de la transformation de phase ( $\Delta T_t$ ), masse volumique et densités relatives finales des échantillons de  $\gamma_{959,4}$ ,  $\gamma_{953,3}$  frittés à  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en FMD avec un palier de 5 min à  $1550^{\circ}\text{C}$

Poudre	$\delta(\%)$	$\Delta T_t$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Densité relative (%)
$\gamma_{959,4}$	21,8	182	3,86	96,9
$\gamma_{953,3}$	19,4	152	3,5	87,8

La figure D.15 représente la variation de  $\Delta T$  en fonction de la masse volumique pour les deux poudres jusqu'au palier à 1550°C. On remarque que  $\Delta T$  à la transformation de phase augmente quand le taux d'ensemencement augmente. Cependant, à la fin de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$ ,  $\Delta T$  diminue fortement. En effet, si on regarde les courbes de densification on s'aperçoit que la densité augmente lentement après la transformation en FMD ce qui réduit l'écart de température avec le conventionnel. L'écart de température observé avec le conventionnel avant le début de densification en phase  $\alpha$  est alors seulement d'environ 70°C.

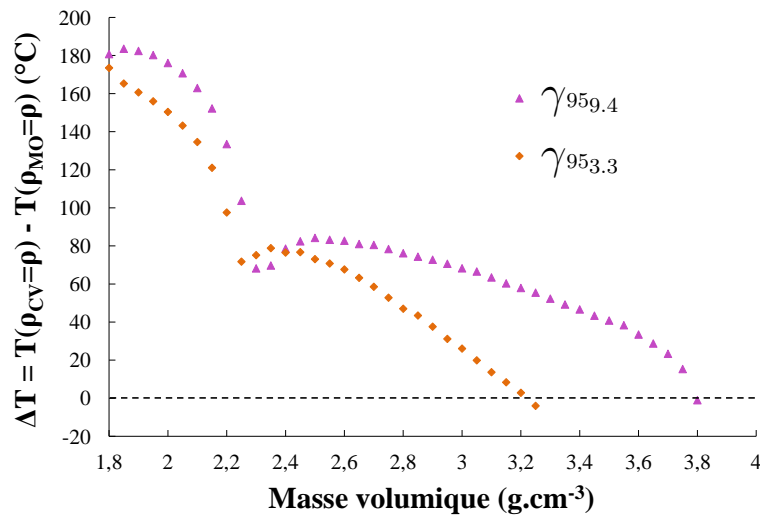


Figure D.15 – Ecart de température  $\Delta T = T_{(\rho_{cv}=\rho)} - T_{(\rho_{mo}=\rho)}$  en fonction de la masse volumique pour les poudres  $\gamma^{959,4}$  et  $\gamma^{953,3}$  avant le palier à 1550°C pour une vitesse de chauffe de 25°C/min

En FMD, lorsque la densification en phase  $\alpha$  débute,  $\Delta T$  augmente légèrement et sa valeur, proche de 100°C est quasi-égale à celle mesurée au début de la densification des poudres  $\alpha_{19}$  et  $\alpha_6$ . Il diminue ensuite progressivement quand la densité augmente et un effet plus marqué des micro-ondes est observé pour la poudre  $\gamma^{959,4}$ , dont la température de frittage reste inférieure à celle en chauffage conventionnel jusqu'au palier. La densité finale de  $\gamma^{959,4}$  est alors égale à celle en conventionnel tandis que pour  $\gamma^{953,3}$  elle est inférieure (tableau D.3). On retrouve pour  $\gamma^{959,4}$  le même comportement en phase  $\alpha$  que celui de  $\alpha_{19}$ , tout comme  $\gamma^{953,3}$  avec  $\alpha_6$ .

La figure D.16 compare la variation de  $\Delta T$  obtenue pour les poudres  $\alpha$  et  $\gamma$ . On constate que les courbes  $\Delta T = f(\rho)$  de  $\gamma^{959,4}$  et  $\gamma^{953,3}$  se superposent respectivement avec celles de  $\alpha_{19}$  et  $\alpha_6$ . La diminution de  $\Delta T$  et les densités auxquelles il s'annule sont alors proches. L'effet micro-ondes observé sur les poudres  $\alpha$  est similaire à celui observé sur les poudres  $\gamma$ . Etant donné qu'entre les deux poudres  $\alpha$  seule la surface spécifique change, il est probable que les différences observées entre les poudres  $\gamma$  soient également liées à ce facteur. Les

surfaces spécifiques obtenues après la transformation de phase des poudres  $\gamma$  dépendent donc du taux d'ensemencement et doivent être proches de celles des poudres  $\alpha$ .

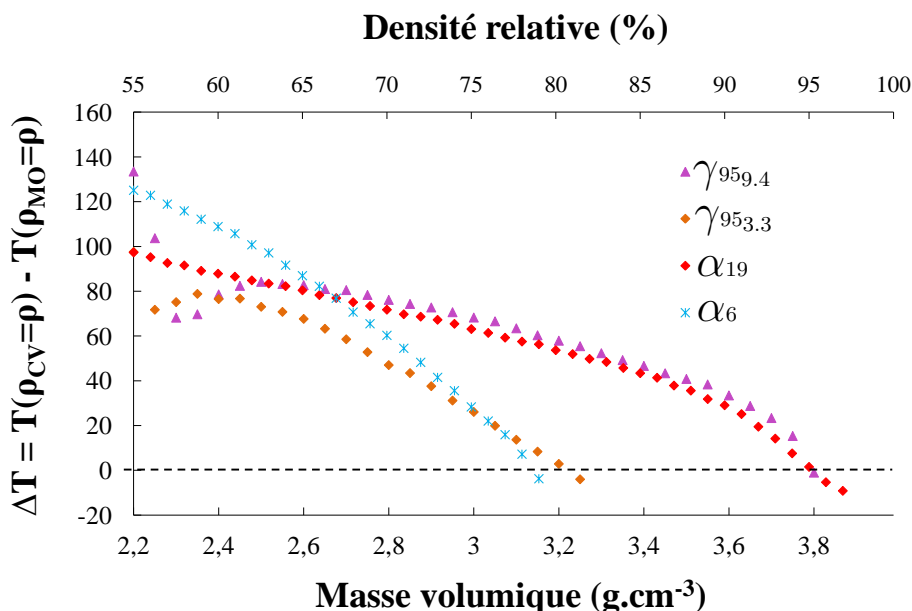


Figure D.16 – Comparaison de l'écart  $\Delta T$  des poudres  $\gamma_{959.4}$  et  $\gamma_{953.3}$  avec les poudres  $\alpha_{19}$  et  $\alpha_6$ , avant le palier à  $1550^\circ\text{C}$  pour une vitesse de chauffe de  $25^\circ\text{C}/\text{min}$

Si l'on compare la poudre  $\gamma_{959.4}$  avec  $\alpha_{19}$ , on s'aperçoit que le gain micro-ondes au dessus de 90% de densité est légèrement plus marqué avec l'alumine  $\gamma$  qu'avec l'alumine  $\alpha$ . L'analyse des microstructures des échantillons  $\gamma$  (figure D.17) révèle que la taille des grains de  $\gamma_{959.4}$  est de  $1,27 \mu\text{m}$  alors qu'une taille de  $1,94 \mu\text{m}$  a été mesurée en chauffage conventionnel (Cf. figure B.41). On constate donc une diminution de la taille des grains en FMD avec  $\gamma_{959.4}$  pour une même densité finale. Dans le cas de la poudre  $\gamma_{953.3}$ , la taille des grains mesurée sur l'échantillon fritté à 87,7% de densité (figure D.17) est également plus petite qu'en conventionnel (Cf. figure B.41). Mais cet écart est certainement lié à la différence de densité entre les deux échantillons.

L'utilisation du chauffage micro-ondes pour le frittage de l'alumine  $\gamma$  permet de diminuer la taille des grains par rapport au chauffage conventionnel, pour une même densité. Le même phénomène n'a pourtant pas été observé pour les poudres  $\alpha$  dont l'évolution de la taille des grains suit la même trajectoire de frittage qu'en chauffage conventionnel. Cependant, les densités finales obtenues avec ces alumines sont inférieures à celles des poudres  $\alpha$  et il semble difficile d'obtenir des densités proches de la densité théorique.



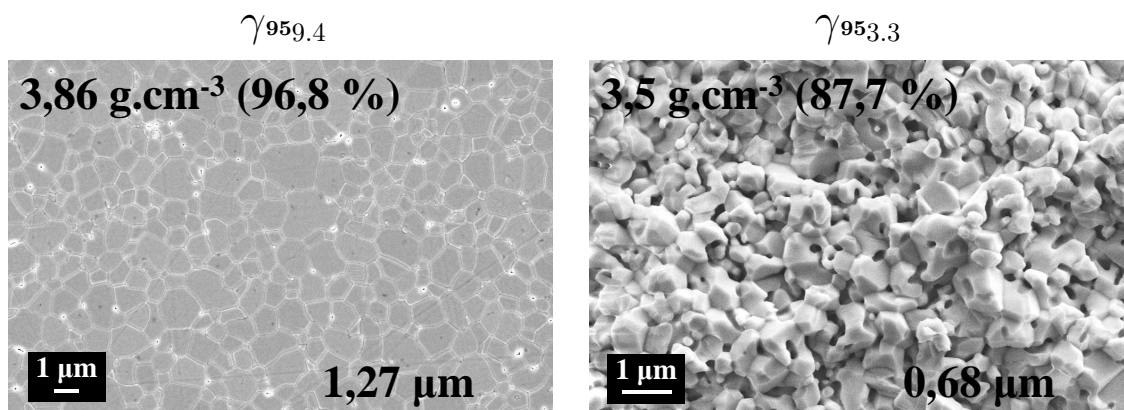


Figure D.17 – Micrographie et fractographie respectivement au cœur des échantillons d'alumine  $\gamma_{959.4}$  et  $\gamma_{953.3}$  frittés à 25°C/min en FMD avec un palier de 5 min à 1550°C (la taille des grains correspond à la taille moyenne mesurée sur les différentes zones analysées)

#### 4. Discussion des résultats de frittage micro-ondes direct sur l'alumine pure

L'ensemble des essais réalisées en frittage micro-ondes direct a mis en évidence des différences avec le frittage conventionnel concernant l'évolution de la densification et de la microstructure. La thermodynamique du frittage et la cinétique de densification sont modifiées lorsqu'un champ est appliqué au système. Dans cette discussion nous allons résumer les phénomènes mentionnés précédemment et formuler des hypothèses concernant ces phénomènes. Les résultats seront par la suite comparés à ceux obtenus en frittage multimodes hybride par nos partenaires de l'ENSMSE pour analyser l'effet des micro-ondes sur le frittage de l'alumine pure avec l'ensemble des résultats.

Pour toutes les alumines  $\alpha$  pures frittées, la comparaison des courbes de densification en frittage conventionnel et micro-ondes montre qu'il existe toujours un gain en densification aux stades initial et intermédiaire du frittage quand les micro-ondes sont utilisées comme source de chauffage. Comme le montrent les courbes  $\Delta T = f(\rho)$  ( $\Delta T$  étant le paramètre défini au paragraphe D.II.1.a. pour quantifier l'effet micro-ondes), le gain micro-ondes observé au début du frittage diminue au fur et à mesure que le frittage progresse et il dépend de la surface spécifique de la poudre. En effet, l'écart  $\Delta T$  diminue plus rapidement quand la surface est plus faible, et il peut devenir négatif, ce qui veut dire dans ce cas que la densification est plus rapide en frittage conventionnel que micro-ondes. La vitesse de chauffe influence également le gain micro-ondes. L'écart  $\Delta T$  et la température à laquelle il devient nul diminuent quand la vitesse de chauffe augmente.

Dans le cas des alumines  $\gamma$  le même comportement est observé lors de la densification en phase  $\alpha$  et l'on observe un effet prononcé du champ sur la transformation de phase qui peut être bénéfique pour l'obtention de matériaux denses à plus petits grains qu'en frittage conventionnel.

Pour comprendre ce comportement, il faut dans un premier temps identifier quel mécanisme du frittage est modifié par le champ au stade initial, et comment. Ensuite, nous chercherons pourquoi ce gain au stade initial n'est pas conservé jusqu'à la fin de la densification et si les micro-ondes jouent sur les mécanismes de croissance granulaire.

### a. Impact des micro-ondes sur les mécanismes de densification

Le mécanisme de densification dominant en chauffage conventionnel dans le cas de l'alumine est attribué (études cinétiques, valeur de l'énergie d'activation [101]) à la diffusion aux joints de grains. L'étude en frittage conventionnel de l'alumine  $\alpha_{19}$  montre que l'énergie d'activation de la densification, de l'ordre de 500-600 kJ/mol, est constante pendant la densification. Notre étude, ainsi que celles réalisées dans la littérature, montrent que l'énergie d'activation est plus basse en frittage micro-ondes. Le mécanisme de diffusion aux joints de grains reste a priori dominant car l'énergie d'activation pour la diffusion volumique est beaucoup plus grande.  $E_a$  est également constante pendant la densification. Il ne semble pas y avoir de changement de mécanisme au cours du frittage.

Si la densification de l'alumine est dominée par le mécanisme de diffusion aux joints de grains en FMD et conventionnel, et que la température de frittage est diminuée en FMD, c'est donc que la présence du champ accélère le processus de diffusion. Cette hypothèse permet d'expliquer la diminution des températures de frittage et de l'énergie d'activation en FMD. Or, les expériences réalisées ne permettent pas de déterminer de quelle façon le champ agit sur la diffusion aux joints de grains et si cette hypothèse peut être validée. Cependant, différentes théories et modèles, développés à partir des observations expérimentales faites dans la littérature, ont été proposés pour expliquer comment les micro-ondes peuvent contribuer au frittage.

Initialement, une influence des micro-ondes sur les coefficients de diffusion dans les solides avait été proposée [102][103]. Cependant, il a été montré que l'ordre de grandeur du champ nécessaire pour que cet effet soit notable excède les valeurs typiques utilisées dans les cavités micro-ondes [104]. Les théories se sont alors tournées vers des modèles basés sur des considérations thermodynamiques comme la modification de l'énergie libre associée à la polarisation induite par les micro-ondes, ou à l'énergie de formation des lacunes. Malheureusement, aucune estimation quantitative de l'effet micro-ondes n'a réellement été proposée.

En parallèle, des propositions ont été faites quant à un effet thermique. Meek *et al.* [105] et Raj *et al.* [2] ont émis l'hypothèse qu'il pourrait exister des gradients thermiques au niveau microscopique à cause d'un chauffage localisé au niveau des joints de grains, dont les propriétés diélectriques diffèrent de celles du volume. Cependant, Johnson [106] a montré que la température des joints de grains ne peut pas être significativement différente de celle du grain. Il a calculé que la différence de température entre le joint et le grain est de l'ordre de  $10^{-8}^{\circ}\text{C}$  dans une alumine dont la taille de grains est de l'ordre du micron. Cette différence est trop faible pour justifier un effet sur le frittage.

D'autres recherches ont montré qu'il peut exister un effet non-thermique du champ, tel qu'une force motrice additionnelle, pour le transport de masse. Il est connu qu'un champ électrique continu peut conduire à un mouvement macroscopique des charges dans les cristaux ioniques [107], influencer la migration aux joints de grains [108][109], la croissance granulaire [110] et donc le frittage. Ces phénomènes liés au champ électrique continu ne sont pas directement transposables au cas du chauffage micro-ondes : sous champ alternatif, les particules oscillent autour de leur position d'équilibre et l'effet résultant devrait être nul. Cependant, les études expérimentales de Janney *et al.* [69], Wang *et al.* [65] et Bykov *et al.* [4] ont montré comme la nôtre qu'il existe un effet non-thermique du champ sur les mécanismes de densification (*Cf.* Chapitre A). Rybakov *et al.* [111] ont développé un modèle pour expliquer cet effet. Ils ont montré qu'il peut y avoir dans un solide cristallin imparfait (présence de défauts, lacunes) et inhomogène, une interaction du champ électromagnétique avec la charge d'espace présente dans le solide au niveau des inhomogénéités structurales (pores, joints de grains). Il ont proposé un modèle d'interaction "non-linéaire" des micro-ondes avec cette charge d'espace, induite par le champ lui-même, qui crée une force similaire à la force pondéromotrice existant dans les plasmas [112]. Dans les plasmas, une particule chargée dans un champ inhomogène (gradients) oscille sous l'effet du champ alternatif mais dérive également vers les zones à faible champ. Cette force peut être transposée aux céramiques, considérées comme un "plasma ionique à l'état solide", et dans ce cas, elle serait due à un gradient de mobilité des charges, au niveau des surfaces et interfaces.

La force pondéromotrice nécessite, comme nous l'avons dit, la présence de structures non homogènes dans un matériau telles que la surface des pores et les joints de grains. La présence de défauts structurels (lacunes) dans ces zones induit une charge d'espace sous l'effet du champ électromagnétique, qui elle-même réagit avec le champ et peut provoquer la formation de lacunes, dans les couches proches de la surface, dans les cristaux ioniques. Une caractéristique de ces lacunes est qu'elles portent une charge. Si le coefficient de diffusion pour les lacunes positives et négatives n'est pas le même et si les valeurs de la perméabilité de surface dans une direction transverse à la couche chargée sont différentes, alors des lacunes se déplacent. Le déplacement de lacunes induit par l'action non-thermique

du champ peut donc engendrer un transport de masse macroscopique. Le flux de lacunes serait alors égal à :

$$J = J_D + J_E \quad (\text{D.1})$$

avec  $J_D$  le flux classique lié à l'existence de gradients de concentration et  $J_E$  le flux lié au champ.

D'après Rybakov *et al.* [113], le flux  $J_E$  est proportionnel à :

$$J_E \propto \frac{D}{kT} \varepsilon_0 E^2 \frac{\varepsilon''^2}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (\text{D.2})$$

La force pondéromotrice apparaît donc comme une force motrice supplémentaire pour le mécanisme de diffusion aux joints ou à la surface des grains, qui s'ajoute au gradient de concentration. Cette force est proportionnelle au carré du champ, alors que le gradient de concentration est proportionnel à  $\gamma/r$  dans les modèles élémentaires de frittage. Cet effet est formellement analogue à celui de la pression externe dans la compaction à chaud, ou à la force capillaire. Les estimations faites par les auteurs montrent que les forces (pression) induites sont comparables aux forces capillaires (0,1-3 MPa) [114] pour des tailles de particules inférieures à 1  $\mu\text{m}$ .

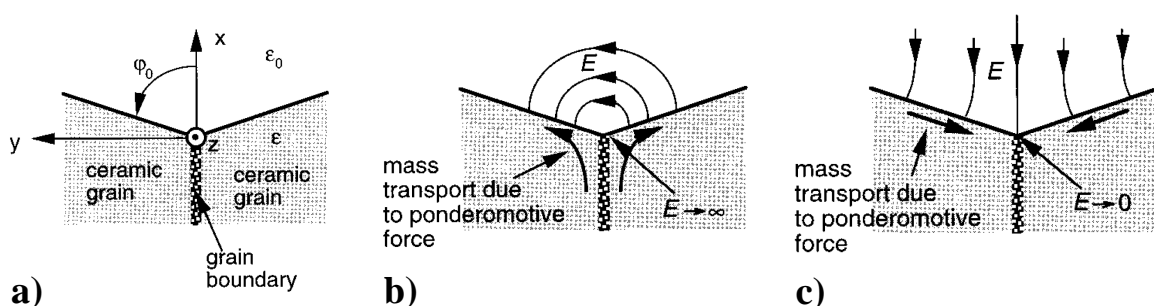


Figure D.18 – Effet de la force pondéromotrice, créée par le champ micro-ondes, sur la diffusion aux joints de grain et la diffusion de surface [112]

La figure D.18 montre l'effet du champ sur la diffusion aux joints de grains et la diffusion de surface. La figure D.18.b montre que la composante tangentielle et la concentration du champ près du joint de grains entraîne un transport de matière du centre du joint vers la surface. Sur la figure D.18.c on peut voir que la composante du champ normale à la surface des grains entraîne un transport de matière en surface des grains.

Birnboim *et al.* [115] ont montré que le champ électrique était très intense à proximité des joints de grains et des surfaces rugueuses (figure D.19). Il pourrait donc y avoir une concentration importante du champ près du joint de grain et cette répartition d'énergie très hétérogène suggère que l'effet de la force pondéromotrice est encore plus important que ce qui est annoncé par Rybakov *et al.* et tend à renforcer ce modèle.

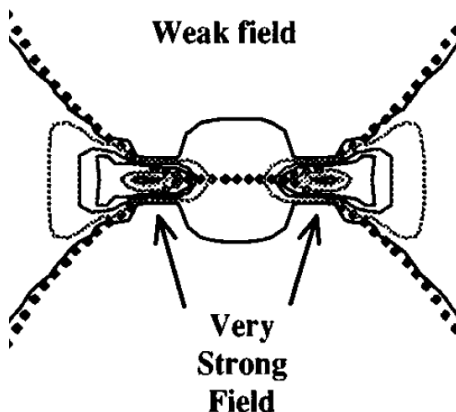


Figure D.19 – Concentration du champ électrique à la jonction de deux particules de céramique [115]

Ce modèle de la force pondéromotrice développé par Rybakov *et al.* a permis d'expliquer les effets micro-ondes observés dans différentes publications [69][65][4]. L'étude de Wang *et al.* [65] sur la densification de films d'alumine en chauffage micro-ondes a notamment montré que la densification augmente avec la puissance incidente. L'effet non-thermique observé augmente quand le champ augmente, ce qui est cohérent avec la force pondéromotrice qui est proportionnelle à  $E^2$ .

La force pondéromotrice (PonderoMotive Force ou PMF), crée une force motrice supplémentaire pour la diffusion aux joints de grains et la diffusion de surface. Une telle force expliquerait la diminution de la température du début de frittage en FMD grâce à l'augmentation de la diffusion aux joints de grains.

Dans le cas du frittage des alumines  $\gamma$ , nous avons vu un effet des micro-ondes sur la transformation de phase qui est abaissée en température et dont le gain en densité est inférieur à celui en chauffage conventionnel. On peut se demander par quel mécanisme la transformation de phase peut être modifiée en présence du champ. Le modèle de la force pondéromotrice a montré un effet sur les interfaces. Or, la transformation de phase se fait par déplacement sur de courtes distances des atomes d'oxygène et d'aluminium et par progression d'interfaces de transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$ . La PMF pourrait également fournir une force motrice supplémentaire induisant le déplacement des atomes à ces interfaces, ce qui conduirait à la diminution de la température de transformation que nous avons observée.

### b. Diminution de l'effet micro-ondes au cours de la densification

Le gain micro-ondes observé au début du frittage en FMD pourrait donc être expliqué par la force pondéromotrice accélérant la diffusion aux joints de grains. Nous avons vu que cette force agirait également sur les mécanismes de diffusion de surface, favorisant donc les mécanismes de frittage non-densifiants. L'effet de cette force sur les mécanismes de diffusion est de plus proportionnelle au carré du champ.

Si la PMF agit sur la diffusion aux joints de grains, on peut se demander pourquoi le gain observé en FMD au stade initial du frittage diminue tout au long du processus de densification ? Deux hypothèses sont envisagées pour répondre à cette question : la première est que l'effet de la PMF diminue car le champ diminue pendant la densification. La seconde hypothèse est que les mécanismes de diffusion non-densifiants, également accélérés par la PMF, ralentissent la densification.

La première hypothèse est peu probable. En effet, la partie imaginaire  $\varepsilon''$  de la permittivité de l'alumine augmente très peu avec la température (*Cf.* figure A.27). Les pertes diélectriques de l'alumine varient donc faiblement pendant le cycle thermique et le champ nécessaire pour dissiper une même quantité d'énergie n'est pas significativement modifié. La course du piston pour réguler la rampe de chauffe est petite (*Cf.* figure D.1) donc l'intensité du champ dans l'applicateur n'est pas fortement changée et varie peu pendant le frittage. La PMF, proportionnelle au champ, ne doit donc pas être notablement modifiée. La force motrice supplémentaire pour la diffusion aux joints de grains doit être à peu près constante et ne permet pas d'expliquer la diminution du gain observé au cours du frittage.

L'idée de la seconde hypothèse est que la présence du champ, en accélérant la diffusion en surface, lisse la surface des pores. La force motrice "classique" du frittage serait donc réduite progressivement pendant la densification. Si l'on prend une poudre d'alumine de surface spécifique inférieure à celle de la poudre  $\alpha_{19}$ , la taille des pores et celle des joints de grains de l'échantillon cru sont augmentées. L'accélération de la diffusion de surface en frittage micro-ondes pour  $\alpha_6$  serait moins compensée par celle aux joints de grains car la longueur des joints est plus grande et le temps de diffusion plus long que pour la poudre  $\alpha_{19}$ . La force motrice de frittage serait encore plus diminuée, tout comme le gain micro-ondes par rapport au conventionnel. Un tel phénomène explique donc les différences observées entre les poudres  $\alpha_6$  et  $\alpha_{19}$  lors du frittage FMD.

Concernant les poudres de type  $\gamma$ , nous avons vu que le gain micro-ondes diminue pendant la densification en phase  $\alpha$  de la même façon que pour l'alumine  $\alpha$  pour les poudres  $\gamma_{959,4}$  et  $\alpha_{19}$  (*Cf.* figure D.16). Le même comportement est observé entre la poudre  $\gamma_{953,3}$  et  $\alpha_6$ . Entre les deux poudres  $\gamma$ , seul le taux d'ensemencement change. L'analyse des courbes

de densification en FMD montre que quand ce taux est augmenté, la température de transformation de phase diminue et le gain de densité à la transformation augmente. Les grains d'alumine alpha et les colonies monocristallines sont plus grosses pour la poudre  $\gamma_{953,3}$  que pour la poudre  $\gamma_{959,4}$ . La surface spécifique après la transformation de phase est alors plus petite avec la poudre  $\gamma_{953,3}$ . D'après l'hypothèse formulée sur les poudres  $\alpha$ , l'effet de la PMF sur la diffusion de surface diminue d'autant plus la force motrice de frittage que la surface spécifique de la poudre est petite. On explique ainsi, comme pour les poudres  $\alpha$ , la diminution du gain micro-ondes entre les poudres  $\gamma$ . Les surfaces spécifiques obtenues après la transformation de phase doivent être proches de celles des poudres  $\alpha_{19}$  et  $\alpha_6$ , ce qui explique les similitudes observées concernant les courbes  $\Delta T = f(\rho)$  (Cf. figure D.16).

### c. Evolution de la microstructure au cours du frittage FMD

Janney *et al.* ont étudié la croissance granulaire dans des échantillons d'alumine denses (taille de grains  $\approx 1 \mu\text{m}$ ) chauffés en conventionnel et par micro-ondes (Cf. figure A.42). Ils ont observé que la taille des grains d'un échantillon chauffé à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 40 min en micro-ondes est égale à celle d'un échantillon chauffé à  $1700^\circ\text{C}$  également pendant 40 min en conventionnel. Ils ont mesuré une énergie d'activation de la croissance granulaire en micro-ondes multimodes de  $480 \text{ kJ/mol}$ , plus petite que celle de  $590 \text{ kJ/mol}$  en conventionnel. Nous savons également d'après nos résultats et la théorie de la force pondéromotrice que les mécanismes du frittage sont accélérés par les micro-ondes. Il est probable que les mécanismes de croissance granulaire sont aussi affectés. Cependant, nous obtenons pour l'alumine  $\alpha_{19}$  une trajectoire de frittage unique pour les deux procédés de chauffage, ce qui signifie que la croissance granulaire et la densification seraient accélérés de façon similaire sous micro-ondes. Aucun des deux ne prend l'avantage sur l'autre et la trajectoire de frittage reste alors la même que celle en chauffage conventionnel.

Le frittage micro-ondes de la poudre  $\gamma_{959,4}$  a montré une diminution de la taille de grains par rapport au chauffage conventionnel pour une même densité. Dans ce cas, la trajectoire de frittage suivie en micro-ondes serait différente de celle suivie en conventionnel. Comment expliquer alors cette différence avec les poudres  $\alpha$  ?

Nous avons vu que la température de la transformation de phase  $\gamma \rightarrow \alpha$  est fortement diminuée en FMD. Bien qu'il y ait moins de réarrangement (gain de densité  $\delta$  à la transformation diminué en FMD), les grains  $\alpha$  formés seraient plus petits que ceux formés en chauffage conventionnel. Si la densification en phase  $\alpha$  se fait à partir de grains plus petits en FMD, la microstructure finale est plus fine qu'en conventionnel pour une même densité. On expliquerait ainsi la diminution de la taille des grains en FMD, par une différence de microstructure après transformation par rapport au conventionnel.

Cependant, la comparaison des poudres  $\gamma_{95.4}$  et  $\gamma_{95.3}$  montre que sans un taux d'ensemencement élevé de l'ordre de 9%, il n'est pas possible d'obtenir une densité finale égale à celle obtenue en conventionnel pour un même cycle thermique. La réduction de la taille des grains n'est donc pas intéressante dans ce cas si on ne peut pas densifier aussi bien la poudre qu'en frittage conventionnel.

#### d. Bilan sur le frittage direct de l'alumine $\alpha$ et $\gamma$ pure

Bien que l'alumine soit un matériau à faibles pertes diélectriques, le procédé développé a permis de réaliser un frittage direct par micro-ondes de cet oxyde et de mettre en évidence un effet du champ électrique sur la densification. Les expériences réalisées ont montré un effet fort au stade initial et intermédiaire du frittage qui s'estompe en fin de frittage. Cet effet dépend de la surface spécifique de la poudre, mais dans tous les cas l'utilisation du chauffage micro-ondes ne permet pas d'obtenir des densités plus élevées qu'en chauffage conventionnel pour un même cycle thermique. Dans le cas des alumines  $\alpha$ , les tailles de grains finales sont égales à celles en frittage conventionnel et aucune amélioration des propriétés mécaniques ne doit donc être attendue avec les micro-ondes. Un effet non-thermique du champ à la fois sur les mécanismes densifiants et non-densifiants peut expliquer la cinétique de densification observée. L'effet non-thermique observé est en accord avec le modèle de la force pondéromotrice proposé dans la littérature par Rybakov *et al.* [114]. Cependant, les résultats présentés ne constituent pas une validation de ce modèle.

Le principal intérêt du frittage micro-ondes reste donc sa rapidité. Nous avons vu qu'il est possible de fritter l'alumine avec des vitesses de chauffe proches de 200°C/min tout en conservant une bonne homogénéité du matériau. De plus, l'utilisation d'un palier en température, de seulement 5 min permet de rattraper le retard de densification par rapport aux faibles vitesses de chauffe. Les densités finales et la taille des grains sont alors égales à celles obtenues en conventionnel pour un cycle de chauffe à 25°C/min, mais avec un temps de frittage divisé par dix. Grâce aux propriétés du chauffage micro-ondes (chauffage localisé et volumique), la puissance nécessaire pour chauffer en direct l'alumine n'est que de quelques centaines de watts, même si une grande partie de l'énergie est perdue à cause de diverses pertes dans la cavité. Les puissances utilisées sont donc très inférieures à celles des fours résistifs (> 1000 watts). Le frittage micro-ondes permet donc d'obtenir des propriétés similaires au conventionnel en un temps beaucoup plus court et avec moins d'énergie.

Ces résultats sont en accord avec certaines publications qui montrent également un gain micro-ondes en début de densification, qui diminue ensuite pendant la densification [64][70]. Cependant, ils sont en désaccord avec d'autres travaux dans lesquels l'effet des micro-



ondes au stade initial est conservé tout au long du processus de densification [59][67]. La plupart des publications montrant un tel effet peuvent cependant être discutées tant au niveau de la mesure de température que sur la technique de comparaison avec le chauffage conventionnel (cycles thermiques différents, temps de palier différents...). De plus, tous ces travaux ont été réalisés dans des cavités multimodes, soit en chauffage hybride soit à plus haute fréquence. Il n'existe à notre connaissance aucune étude réalisée en cavité monomode avec les conditions de reproductibilité et une instrumentation de contrôle aussi développée que sur notre équipement, permettant de fritter en direct l'alumine de façon homogène et sans formation d'arcs électriques. Il n'y donc pas de point de comparaison avec cette technique dans la littérature. Nous ferons, dans la suite de ce chapitre, une comparaison de nos résultats avec ceux de nos partenaires de l'ENSMSE, qui ont étudié le frittage des mêmes poudres  $\alpha$  en cavité multimodes hybride avec les mêmes cycles thermiques et une instrumentation de contrôle similaire. Nous étudierons également les différences entre les deux modes de frittage concernant la poudre  $\gamma_{95.4}^{500}$  pour laquelle une campagne de frittage sur le four de l'ENSMSE a été réalisée.

Concernant les alumines de type  $\gamma$ , peu d'études sont rapportées dans la littérature sur leur frittage micro-ondes. Seuls Rybakov *et al.*, à notre connaissance, ont montré un effet significatif des micro-ondes sur la transformation de phase [82]. Nos expériences en frittage micro-ondes direct des alumines  $\gamma$  ont confirmé un fort effet du champ sur la transformation de phase. Après la transformation, le gain micro-ondes se réduit comme pour les poudres  $\alpha$  et dépend de la taille des grains obtenue après la transformation de phase.

L'effet des micro-ondes sur la transformation permet d'obtenir des grains plus petits qu'en conventionnel au début de la densification en phase  $\alpha$ . Cependant, après frittage, la taille des grains obtenue (poudre  $\gamma_{95.4}$ ) est équivalente à celle mesurée sur les échantillons de la poudre  $\alpha_{19}$  qui ont une densité plus élevée. Bien que les micro-ondes agissent sur la transformation de phase, l'utilisation des poudres de transition n'est pas une alternative pour obtenir des matériaux plus denses et à grains plus fins qu'avec les poudres  $\alpha$  en frittage direct en cavité monomode.

### III. Frittage micro-ondes direct d'alumines $\alpha$ et $\gamma$ dopées en MgO

#### 1. Frittage des poudres $\alpha_{14.3}^{500}$ et $\alpha_6^{500}$ dopées à 500 ppm de MgO

##### a. Densification

La figure D.20 présente l'évolution de la densité relative de la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  dopée à 500 ppm de MgO en frittage conventionnel et FMD à  $25^\circ\text{C}/\text{min}$ , et sa comparaison avec la poudre non dopée  $\alpha_{19}$ . Le frittage de la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  débute à plus basse température en FMD qu'en conventionnel, d'environ  $100^\circ\text{C}$ , comme pour  $\alpha_{19}$ . La vitesse de densification de la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  est la même pour les deux procédés au début de la densification mais elle devient supérieure en conventionnel à partir de  $1100^\circ\text{C}$  et le reste ensuite jusqu'au palier. La densité atteinte avant le palier est de 74% en FMD contre 92% en frittage conventionnel. La densité finale de 82,5% pour l'échantillon fritté par micro-ondes est alors très inférieure à la valeur de 97,5% obtenue en chauffage conventionnel.

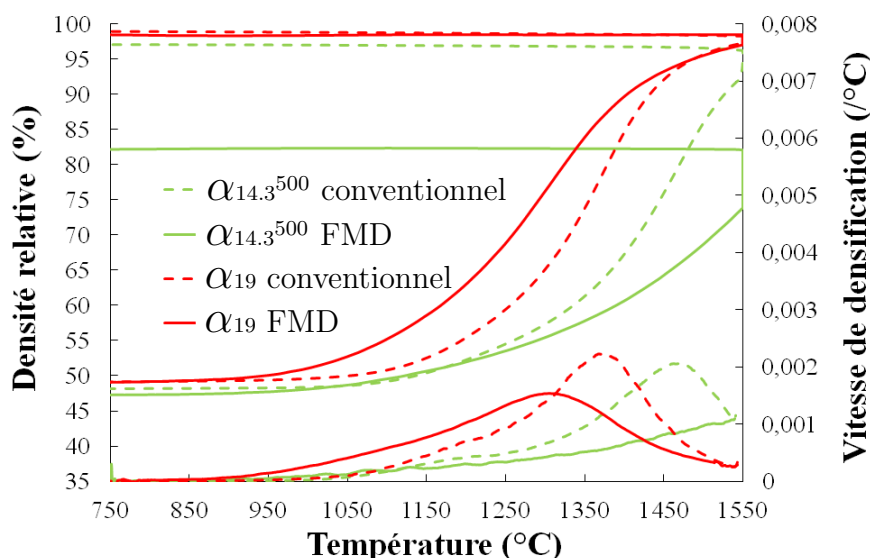


Figure D.20 – Evolution de la densité relative en fonction de la température de la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  dopée à 500 ppm de MgO, chauffée à  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  en frittage conventionnel et FMD avec un palier de 5 min à  $1550^\circ\text{C}$ ; comparaison avec la poudre non dopée  $\alpha_{19}$

L'effet du champ sur la cinétique de densification de la poudre dopée diffère totalement de ce qui a été observé avec la poudre non dopée. Au début, l'écart de température  $\Delta T = T_{(\rho_{cv}=\rho)} - T_{(\rho_{mo}=\rho)}$  est plus faible que pour la poudre non dopée (figure D.21). Cette différence est essentiellement due à la densité initiale de l'échantillon en FMD qui est plus faible qu'en conventionnel (comme nous avons vu avec la poudre  $\alpha_{19}$  chauffée à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  en FMD (Cf. figure D.5)). L'écart devient rapidement négatif, sa valeur absolue  $|\Delta T|$  augmentant ensuite quasi-linéairement. La densité de 74% atteinte avant le palier en FMD est obtenue à environ  $120^\circ\text{C}$  de moins en chauffage conventionnel. Dans le cas de la poudre  $\alpha_{19}$ , cette densité est atteinte à  $70^\circ\text{C}$  de moins en FMD qu'en conventionnel.

L'utilisation des micro-ondes permet toujours de débiter le frittage à plus basse température qu'en chauffage conventionnel, mais la présence de MgO ralentit la densification, qui est décalée vers les hautes températures. La densité finale du matériau est alors beaucoup plus faible que pour la poudre non dopée pour le cycle thermique imposé.

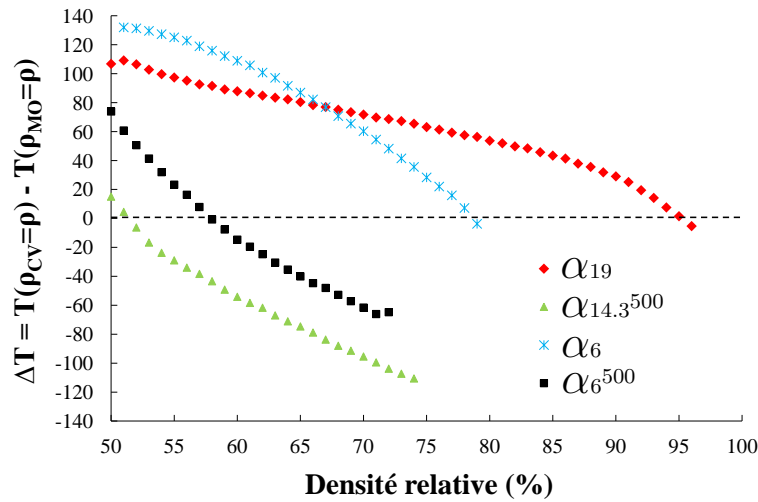


Figure D.21 – Ecart de température  $\Delta T = T_{(\rho_{cv}=\rho)} - T_{(\rho_{mo}=\rho)}$  en fonction de la densité relative pour les poudres  $\alpha_{19}$  et  $\alpha_{14.3}^{500}$  et les poudres  $\alpha_6$  et  $\alpha_6^{500}$ , frittées à  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  en frittage conventionnel et FMD jusqu'au palier en FMD

La figure D.22 présente l'évolution de la densité relative de la poudre  $\alpha_6^{500}$  dopée à 500 ppm de MgO en frittage conventionnel et FMD et la comparaison avec la poudre  $\alpha_6$  non dopée en frittage conventionnel et FMD également. Le frittage de la poudre  $\alpha_6^{500}$  débute à plus basse température en FMD qu'en conventionnel. Vers  $1380^\circ\text{C}$  les courbes de densification se croisent. La densité atteinte avant le palier de 71% en FMD est inférieure à celle en conventionnel de 84%, tout comme le gain de densité pendant le palier. On constate un comportement global similaire à celui observé avec la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$ . Pour les deux poudres, l'écart  $\Delta T = T_{(\rho_{cv}=\rho)} - T_{(\rho_{mo}=\rho)}$  est positif au début du frittage puis devient négatif (Cf. figure D.21).  $\Delta T$  s'annule pour une valeur de densité plus faible pour

les poudres dopées (52% pour  $\alpha_{14.3}^{500}$  et 57% pour  $\alpha_6^{500}$ ) que pour les non dopées (95% et 80% respectivement). On constate donc un retard de densification en FMD si la poudre est dopée, quelle que soit la surface spécifique.

La différence entre la poudre dopée et non dopée est plus grande pour la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  à forte surface spécifique (95%  $\rightarrow$  52%) que pour la poudre  $\alpha_6^{500}$  à faible surface spécifique (80%  $\rightarrow$  57%). Plus la surface spécifique est grande et plus la présence de MgO ralentit la densification en FMD.

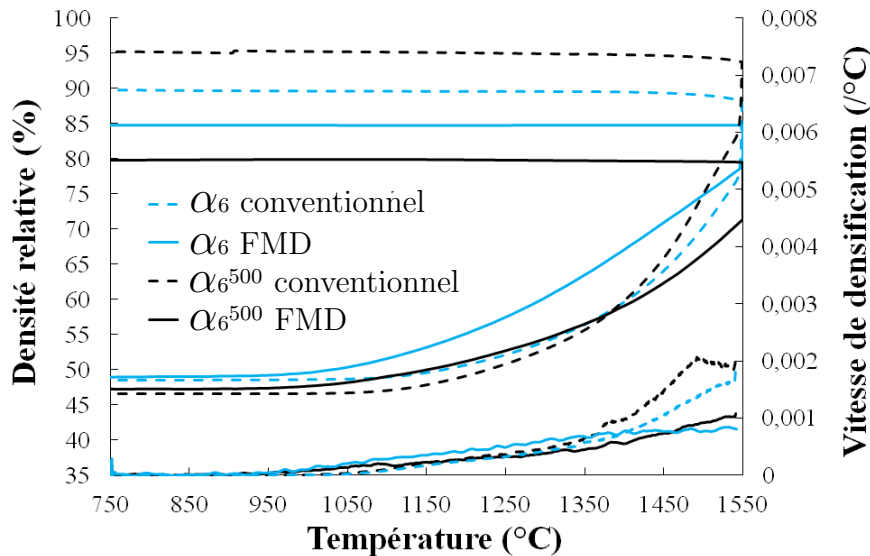


Figure D.22 – Evolution de la densité relative en fonction de la température des poudres  $\alpha_6$  et  $\alpha_6^{500}$  frittées à 25°C/min en frittage conventionnel et FMD avec un palier de 5 min à 1550°C

La figure D.23 présente la comparaison des courbes de densification de  $\alpha_{14.3}^{500}$  et  $\alpha_6^{500}$  en chauffage conventionnel et FMD. En chauffage conventionnel, les courbes de densification sont quasi-parallèles tout au long de la densification avec un écart de plus de 70°C pour une densité définie. L'écart de densité entre les deux poudres est de 8% avant le palier. Le gain de densité au palier de la poudre  $\alpha_6^{500}$  est de 11%, à comparer aux 5% de la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$ , qui conduit à un écart de densité finale d'environ 2%. En FMD, les courbes de densification sont presque superposées et la vitesse de densification est égale pour les deux poudres. La différence de densité atteinte avant le palier est seulement de 3% et le gain de densité pendant le palier est semblable pour les deux poudres (9% pour  $\alpha_6^{500}$  et 8,5% pour  $\alpha_{14.3}^{500}$ ). L'écart de densité finale est de 2,5%. La comparaison des courbes de densification en FMD montre bien que la densification est plus retardée pour la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  que pour la poudre  $\alpha_6^{500}$ . Il n'y a alors quasiment plus de différence sur la cinétique de densification et la densité finale en FMD lorsque les poudres sont dopées avec 500 ppm de MgO.

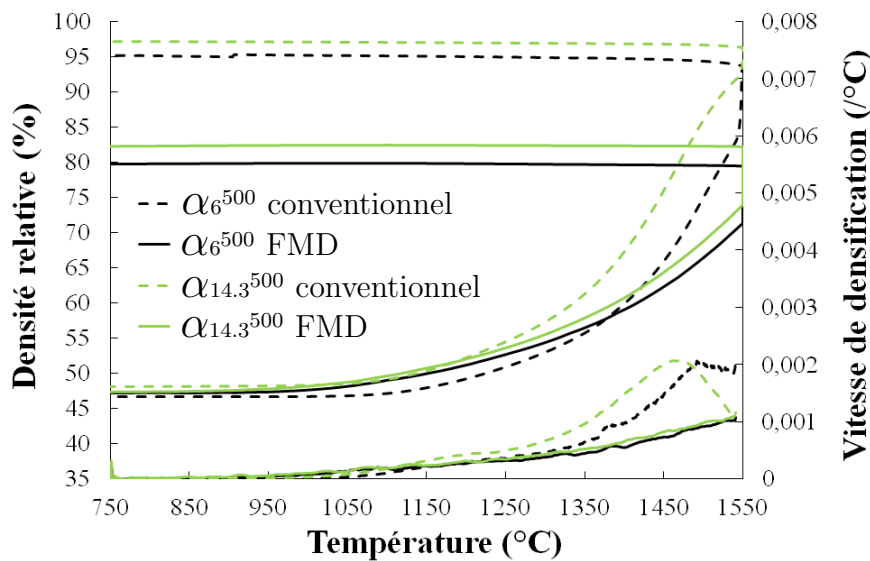


Figure D.23 – Evolution de la densité relative en fonction de la température des poudres  $\alpha_{14.3}^{500}$  et  $\alpha_6^{500}$  frittées à 25°C/min en frittage conventionnel et FMD avec un palier de 5 min à 1550°C

### b. Microstructures

La figure D.24 présente la microstructure de l'échantillon d'alumine  $\alpha_6^{500}$  fritté par FMD à 25°C/min. Les grains ont une taille de l'ordre de 600 nm pour une densité de 80%. La taille des grains est inférieure à celle mesurée sur l'échantillon fritté en conventionnel qui a une densité de 95%. La morphologie des grains est de type polyédrique comme celle observée pour la poudre non dopée  $\alpha_6$  en frittage conventionnel (densité de 89,5% et taille de grains de 800 nm) (Cf. figure B.30). Cette microstructure ne met donc pas en évidence de différence liée au MgO pouvant expliquer la différence de comportement en densification observée par rapport aux poudres non dopées.

Des essais de frittage interrompus en frittage conventionnel et FMD ont été réalisés sur la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  à la même densité de 70% que pour les essais interrompus sur la poudre  $\alpha_{19}$  (Cf. figure D.9). La figure D.25 présente des fractographies des échantillons obtenus. La taille des grains mesurée pour les deux procédés de chauffe est semblable et de l'ordre de 410 nm. Ce constat est similaire à celui de la poudre  $\alpha_{19}$  pour laquelle une taille de grains de l'ordre de 220 nm est obtenue pour les deux techniques de chauffe. La taille des grains avec la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  est plus élevée que celle de  $\alpha_{19}$ , malgré la présence de MgO. Les grains ont une morphologie similaire à celle observée pour la poudre  $\alpha_{19}$  (Cf. figure D.9). La présence de MgO ne modifie pas visiblement la morphologie des grains. L'analyse des microstructures n'explique pas la différence de comportement observée avec les poudres pures.

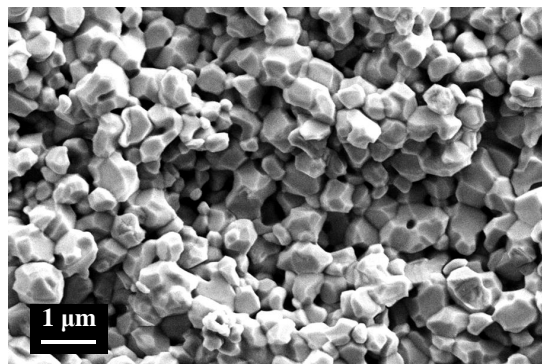


Figure D.24 – Fractographie au cœur de l'échantillon d'alumine  $\alpha_6^{500}$  fritté par FMD à 25°C/min avec un palier de 5 min à 1550°C, de densité relative 0,8 (la taille des grains correspond à la taille moyenne mesurée sur les différentes zones analysées)

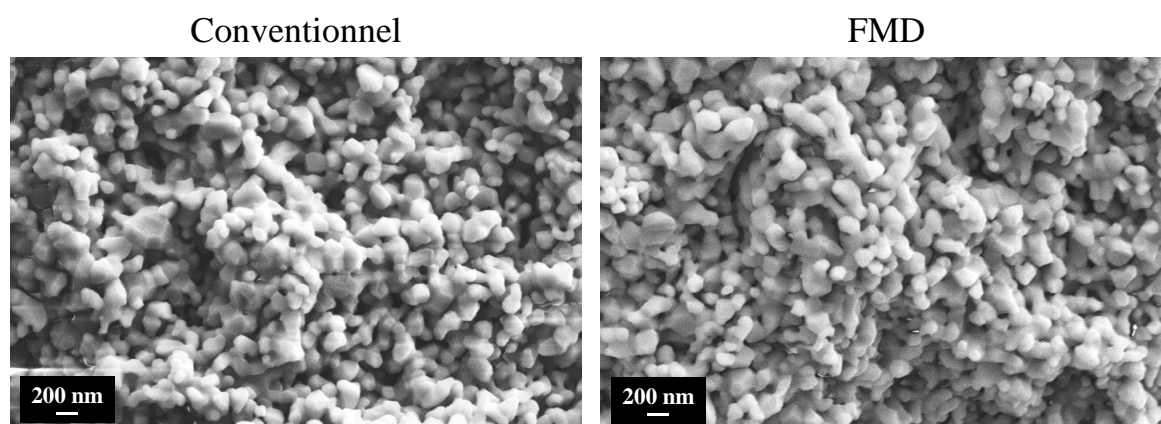


Figure D.25 – Fractographies au cœur des échantillons de la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  frittés à 25°C/min jusqu'à 70% de densité en chauffage conventionnel et FMD

## 2. Frittage de la poudre $\gamma_{95}^{500}$ dopée à 500 ppm de MgO

La figure D.26 présente l'évolution de la densité relative et de la vitesse de densification de la poudre  $\gamma_{95}^{500}$  en chauffage conventionnel et micro-ondes à 25°C/min, qui est comparée avec la poudre  $\gamma_{95.3}$  non dopée dont le taux d'ensemencement est proche. En chauffage conventionnel les courbes de densification des deux poudres sont quasiment superposées sur tout le domaine de densification. La température de la transformation de phase de la poudre  $\alpha_{95}^{500}$  est diminuée de quelques degrés à cause du taux d'ensemencement plus élevé et sa densification est un peu plus rapide au dessus de 1450°C et plus forte pendant le palier, ce qui conduit à une densité finale plus élevée.

En chauffage micro-ondes, la transformation de phase de la poudre  $\gamma_{95}^{500}$  débute à la même température que la poudre  $\gamma_{95.3}$ , prend du retard, et s'étale en température. La différence de température  $\Delta T_t$  entre les pics de vitesse maximum à la transformation de

phase en conventionnel et FMD est alors plus petite avec la poudre  $\gamma_{95_4^{500}}$  (tableau D.4). Le gain  $\delta$  de densité à la transformation de phase est semblable pour les deux poudres (tableau D.4).

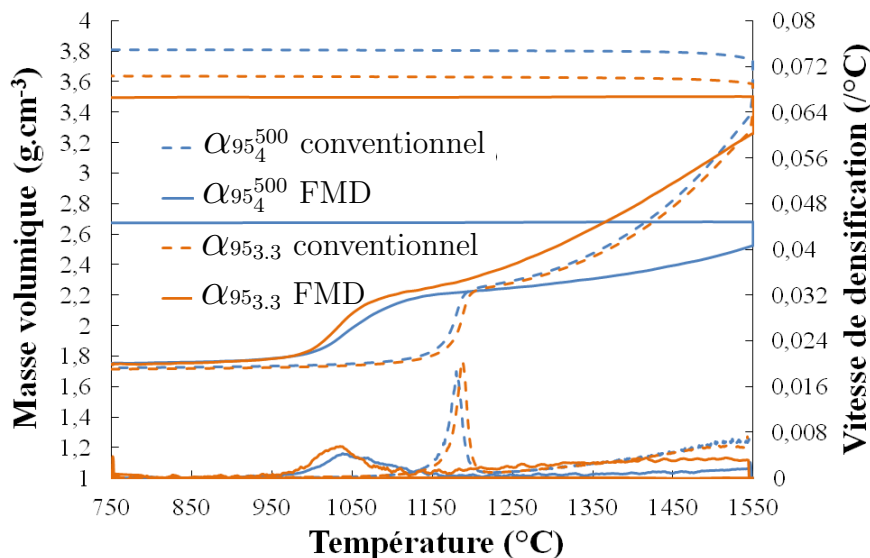


Figure D.26 – Evolution de la densité relative en fonction de la température des poudres  $\gamma_{95_3.3}$  et  $\gamma_{95_4^{500}}$  frittées à 25°C/min en frittage conventionnel et FMD avec un palier de 5 min à 1550°C

La présence de MgO couplé aux micro-ondes modifie donc le comportement à la transformation de phase. Nous pouvons donc faire l'hypothèse que la microstructure après la transformation doit alors être différente de celle obtenue pour la poudre non dopée et peut ralentir ensuite fortement la densification par rapport au chauffage conventionnel et à la poudre non dopée en FMD. La masse volumique atteinte au début du palier est seulement de 2,5 g.cm<sup>-3</sup> (62,7%) contrairement aux 3,25 g.cm<sup>-3</sup> (81,5%) de la poudre  $\gamma_{95_3.3}$ . Le gain pendant le palier est faible et la densité finale atteinte de 2,67 g.cm<sup>-3</sup> (67%) est très inférieure à celle de 3,8 g.cm<sup>-3</sup> (95,2%) en chauffage conventionnel et à celle de 3,5 g.cm<sup>-3</sup> (87,8%) de la poudre non dopée en FMD .

Nous retrouvons avec la poudre  $\gamma_{95_4^{500}}$  un comportement observé pour les poudres  $\alpha$ . La présence de MgO ralentit fortement la densification qui est décalée vers les hautes températures lorsque les micro-ondes sont utilisées comme moyen de chauffage.

La figure D.27 présente la microstructure au cœur de l'échantillon d'alumine  $\gamma_{95_4^{500}}$  fritté par FMD à 25°C/min. La taille des grains mesurée est de 240 nm. Bien que la température de frittage soit de 1550°C, il n'y a quasiment pas eu de croissance granulaire, ce qui concorde avec l'existence d'une trajectoire de frittage dépendant uniquement de la densité.

La microstructure ne met pas en évidence une morphologie des grains notablement différente de celles obtenues pour les poudres  $\alpha_{19}$  et  $\alpha_{14.3}^{500}$  à 70% de densité (Cf. figures D.9 et D.25), bien que l'on observe une plus forte coalescence granulaire dans ce cas.

Tableau D.4 – Gain de densité à la transformation de phase ( $\delta$ ), écart de température avec le frittage conventionnel de la transformation de phase ( $\Delta T_t$ ), masse volumique  $m_v$  et densité relative  $\rho$  finale correspondante des échantillons de  $\gamma_{95_{3.3}}$  et  $\gamma_{95_4}^{500}$  frittés à 25°C/min avec un palier de 5 min à 1550°C

Poudre	$\delta$ (%)	$\Delta T_t$ (°C)	$m_v$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho$ finale (%)
$\gamma_{95_{3.3}}$	19,4	152	3,5	87,8
$\gamma_{95_4}^{500}$	20	142	2,67	67

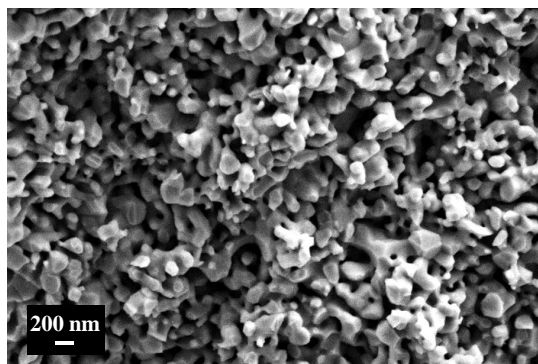


Figure D.27 – Fractographie au cœur de l'échantillon d'alumine  $\gamma_{95_4}^{500}$  fritté à 25°C/min en FMD avec un palier de 5 min à 1550°C de densité relative 0,67 (la taille des grains correspond à la taille moyenne mesurée sur les différentes zones analysées)



### 3. Discussion des résultats de frittage des alumines dopées à 500 ppm de MgO

Les essais réalisés avec les poudres d'alumine  $\alpha$  dopées à 500 ppm de MgO ont montré que le frittage débute à plus basse température en FMD qu'en conventionnel, comme pour les poudres non dopées. Cependant, la densification est considérablement ralentie en FMD et il n'est pas possible d'obtenir des matériaux avec une densité égale au chauffage conventionnel pour un même cycle thermique, quelle que soit la poudre utilisée. Nous avons également vu qu'il n'y a quasiment plus d'influence de la surface spécifique sur la cinétique de densification lorsque la poudre est dopée. Comment expliquer alors un tel effet du MgO sur le frittage de l'alumine en présence des micro-ondes ?

La poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  est une alumine qui a été dopée en MgO au niveau de l'alun. Le magnésium, peu soluble dans l'alumine, diffuse et ségrège en surface des grains lors du chauffage. Une hypothèse pouvant être faite est donc que le dopant ségrège différemment ou se recombine plus rapidement (formation de clusters) qu'en chauffage conventionnel, sous l'effet du champ électrique. Il y aurait alors une influence sur la création et le nombre de défauts ponctuels, moteurs de la diffusion. Afin de voir si cette hypothèse est justifiée, un échantillon d'alumine  $\alpha_{14.3}^{500}$  a été pré-fritté en conventionnel à 25°C/min jusqu'à 1200°C (sans palier), puis chauffé à nouveau par micro-ondes à la même vitesse jusqu'à 1550°C. La température de pré-frittage correspond au début de la densification en chauffage conventionnel. Lorsque l'échantillon est à nouveau chauffé en FMD, le dopant devrait alors se trouver dans le même état que lors d'un frittage conventionnel.

La figure D.28 présente la courbe de densification de cet échantillon comparée à celle obtenue uniquement par FMD. La densité initiale de 53% est plus élevée à cause du pré-frittage. L'échantillon commence à fritter vers 1200°C. La vitesse de densification est égale à celle de l'échantillon fritté uniquement en FMD et les deux courbes sont parallèles jusqu'au palier à 1550°C. La différence de densité atteinte au palier de 2% peut être due à la différence de densité initiale. Le gain de densité au palier est égal et l'écart de densité finale est de 2% comme avant le palier. Le pré-frittage en chauffage conventionnel n'a pas permis d'accélérer et d'augmenter la densification en FMD. Cette expérience ne confirme pas l'hypothèse faite.

Une autre hypothèse est que l'effet du MgO sur les mécanismes de frittage est modifié ou augmenté en présence du champ. Nous avons vu au chapitre A que la densification au début du frittage conventionnel (jusqu'à environ 1300°C) des poudres dopées avec MgO est ralentie car le dopant ségrège en surface des grains. Sa présence fait baisser l'énergie de surface et augmente le coefficient de diffusion superficielle, ce qui diminue la force motrice du frittage et retarde le frittage par rapport à une poudre pure.

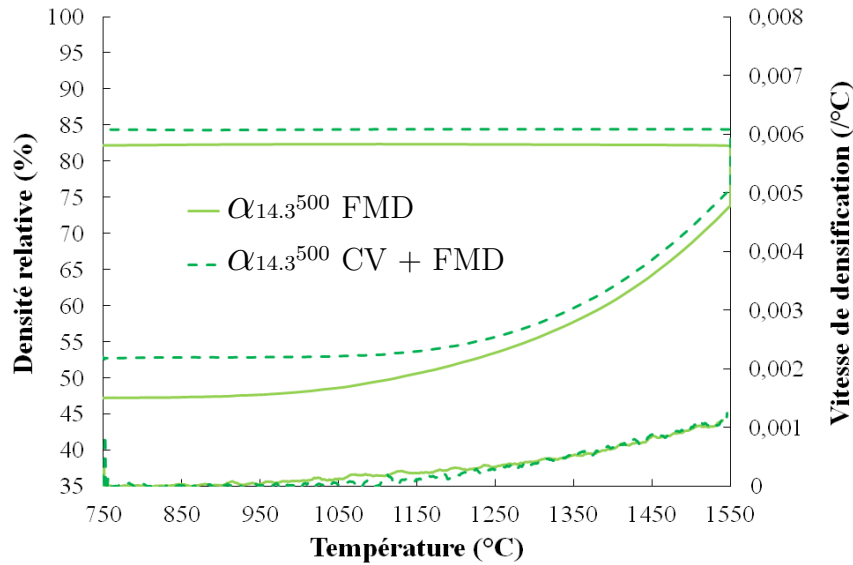


Figure D.28 – Evolution de la densité relative en fonction de la température de la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  frittée à 25°C/min en FMD après un pré-frittage à 1200°C en chauffage conventionnel à 25°C/min (sans palier) ; comparaison avec un échantillon d'alumine  $\alpha_{14.3}^{500}$  fritté à 25°C/min en FMD sans pré-frittage.

Nous avons vu que la présence des micro-ondes pouvait également accélérer les mécanismes non densifiants, tel que le montre le modèle de la force pondéromotrice. Il pourrait donc y avoir une forte augmentation et accélération des mécanismes non-densifiants au début du frittage liée à la présence du MgO couplée à l'effet du champ. Cette activation des mécanismes non-densifiants pourrait considérablement réduire la force motrice du frittage et ralentir la densification. Il faut également préciser que l'étude de Molla *et al.* [46] a montré que la tangente de pertes de l'alumine est fortement augmentée (de  $10^{-5}$  à  $10^{-3}$ ) à température ambiante, pour des fréquences proches de 2,45 GHz, lorsque 500 ppm de MgO sont ajoutés dans l'alumine. Si ce comportement est conservé pendant le chauffage, le couplage de l'alumine dopée avec le champ est supérieur à celui de l'alumine pure, ce qui accélère d'autant plus les mécanismes de diffusion comme la diffusion de surface.

Cette hypothèse pourrait expliquer l'influence du MgO sur la densification en FMD. Cependant, nous ne sommes pas en mesure de les valider avec les expériences réalisées et des informations supplémentaires sont requises pour se prononcer en faveur d'une de ces hypothèses. Or, à notre connaissance, aucune expérience dans la littérature ne montre un tel effet du MgO sur la densification de l'alumine en frittage micro-ondes. Cependant, très peu d'études ont été réalisées à partir de poudres dopées au niveau de l'alun et aucune n'a été faite en frittage micro-ondes direct en cavité monomode. Des essais interrompus au début du frittage, à la même densité en chauffage conventionnel et micro-ondes, pourraient être réalisés. Une caractérisation de ces échantillons sur des surfaces de rupture, avec des techniques de Spectroscopie Raman ou XPS, permettrait d'accéder à l'environnement

atomique du magnésium. Il serait ainsi possible de voir si le magnésium est dans le même état avec les deux procédés de frittage au début de la densification, ce qui apporterait des informations supplémentaires pour la compréhension des effets observés.

Dans le cas de l'alumine gamma, nous avons également vu un effet du MgO sur la densification qui est encore plus ralentie qu'avec les alumines  $\alpha$ . Des effets ont été observés également sur la transformation de phase et pourraient être à l'origine du fort ralentissement de la densification obtenu en phase  $\alpha$ . En plus des hypothèses faites précédemment le dopant agirait sur les mécanismes de la transformation de phase en présence du champ. Il est cependant difficile d'établir une hypothèse pouvant expliquer ce phénomène.

## IV. Comparaison du frittage micro-ondes hybride en cavité multimodes et direct en cavité monomode des alumines $\alpha$ et $\gamma$

Le frittage des poudres  $\alpha_{19}$ ,  $\alpha_{14.3}^{500}$ ,  $\alpha_6$  et  $\alpha_6^{500}$  a également été réalisé par Fei Zuo [116] à l'ENSMSE en cavité multimodes hybride. Nous allons comparer dans cette partie les résultats qu'il a obtenus avec ceux issus de nos essais en cavité monomode, dans la perspective de valider les effets micro-ondes observés et les hypothèses qui ont été faites. Nous avons également mené des campagnes de frittage de l'alumine gamma dopée et ensemencée ( $\alpha_{95}^{500}$ ) à l'ENSMSE et nous analyserons également ces résultats.

### 1. Frittage des poudres $\alpha_{19}$ et $\alpha_6$ non dopées

Le frittage hybride en cavité multimodes est également réalisé dans une cellule de frittage spécialement développée pour répondre aux exigences de notre étude. Cette cellule hybride est composée d'une boîte en isolant fibreux, à l'intérieur de laquelle un anneau de SiC (suscepteur) est positionné verticalement sur la tranche. Au centre de l'anneau, deux tiges en alumine soutiennent l'échantillon d'alumine qui est posé sur la tranche (figure D.29). Une ouverture circulaire horizontale (comme pour la cellule de frittage direct) a été percée dans l'isolant pour visualiser la surface de l'échantillon, et la cellule est positionnée au centre de la cavité micro-ondes multimodes. Des instruments de contrôle (capteurs, pyromètres, caméra, programme de régulation de la température) sont utilisés comme sur la cavité monomode pour optimiser la comparaison avec les essais en chauffage conventionnel.

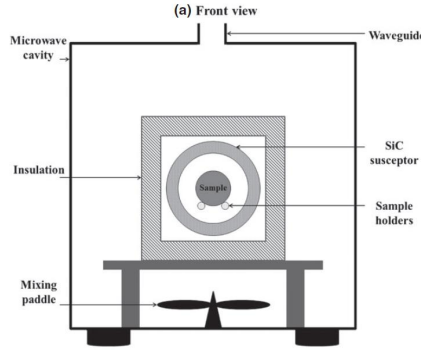


Figure D.29 – Schéma de la cavité et de la cellule de frittage utilisée en FMMH multimodes à l'ENSMSE [57]

La figure D.30 présente les courbes de densification des poudres  $\alpha_{19}$  et  $\alpha_6$  obtenues par Zuo [116] en frittage micro-ondes multimodes hybride (FMMH). Le cycle thermique utilisé est le même que pour les expériences en FMD mais la densité initiale des échantillons est supérieure (52-54%). Dans le cas de l'alumine  $\alpha_{19}$ , la densification débute à la même température en frittage conventionnel et en FMMH vers 1050°C, puis elle est accélérée en micro-ondes à partir de 56% de densité (vers 1150°C) jusqu'au palier à 1550°C. La densité finale (> 99%) est égale pour les deux procédés, mais elle est atteinte à environ 50°C de moins en FMMH. Pour la poudre  $\alpha_6$ , le frittage démarre à la même température pour les deux techniques, environ 1100°C. La densification est ensuite accélérée en FMMH mais le gain micro-ondes  $\Delta T = T_{(\rho_{cv}=\rho)} - T_{(\rho_{mo}=\rho)}$  (à une densité relative  $\rho$  donnée) est plus faible que celui observé pour la poudre  $\alpha_{19}$ , et il diminue avant le palier. L'augmentation de densité au palier est identique pour les deux procédés et la densité finale est la même (94,5%). L'étude de ces deux courbes montre que le gain  $\Delta T$  lié aux micro-ondes augmente quand la surface spécifique de la poudre augmente.

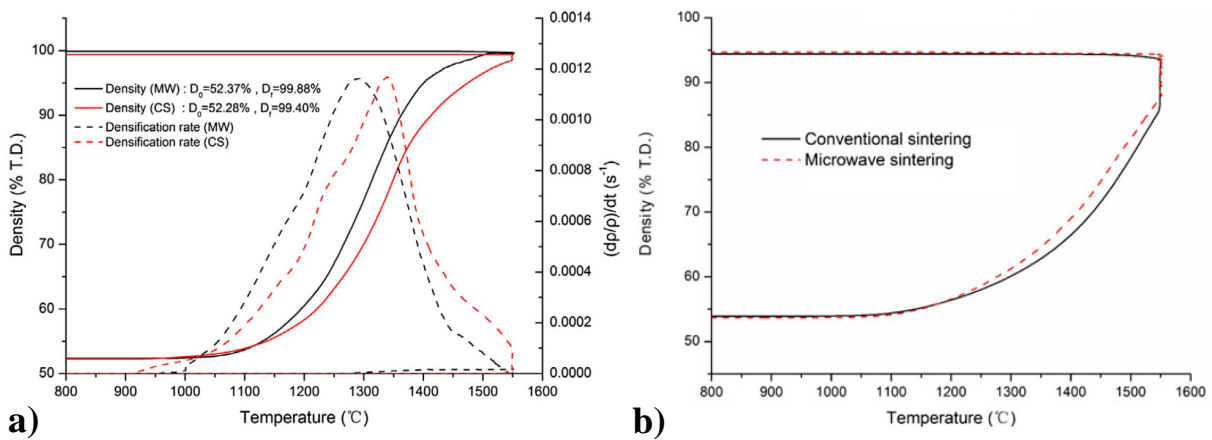


Figure D.30 – Evolution de la densité relative en fonction de la température à 25°C/min en frittage conventionnel et FMMH avec un palier de 5 min à 1550°C pour : a) la poudre  $\alpha_{19}$ ; b) la poudre  $\alpha_6$  [78]

Les trajectoires de frittage de ces deux poudres ont été tracées pour le chauffage conventionnel et pour le FMMH (figure D.31). On constate, pour chacune des deux surfaces spécifiques, que la trajectoire de frittage est unique pour les échantillons frittés en conventionnel et par micro-ondes. Bien que les températures de frittage soient abaissées en FMMH, la taille des grains à une densité donnée est égale à celle en chauffage conventionnel.

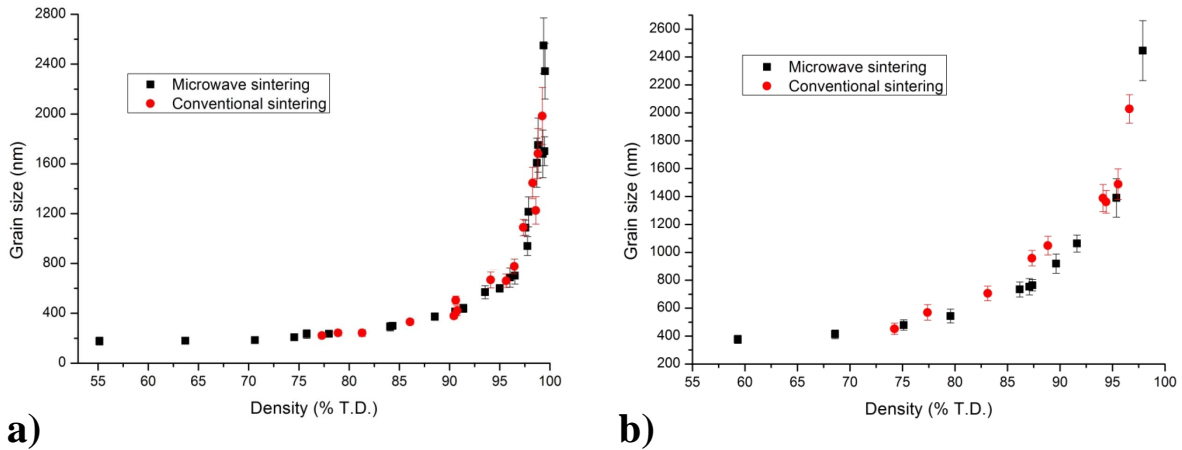


Figure D.31 – Trajectoires de frittage en chauffage conventionnel et FMMH obtenues par Zuo [116] : a) de l'alumine  $\alpha_{19}$  et b) de l'alumine  $\alpha_6$

Si on compare le FMD et le FMMH, les effets micro-ondes en FMMH sont visibles sur les courbes de densification (figure D.30) au stade intermédiaire du frittage, mais pas au stade initial comme en FMD. Pour la poudre  $\alpha_{19}$ , l'échantillon atteint une densité finale proche de la densité théorique en FMMH à plus basse température qu'en chauffage conventionnel. Ce comportement est différent de celui en FMD pour lequel la même température est requise. Pour  $\alpha_6$ , la même densité finale qu'en conventionnel est obtenue en FMMH tandis qu'en FMD la densité finale en micro-ondes est plus faible qu'en conventionnel. Pour les deux poudres, on constate donc une diminution du gain micro-ondes au stade final en FMD par rapport au FMMH.

Cependant, l'effet des micro-ondes augmente avec la surface spécifique de la poudre en FMMH, et les trajectoires de frittage des deux poudres sont superposées à celles obtenues en chauffage conventionnel comme en FMD. De plus, l'énergie d'activation apparente de la densification  $E_a$  est également constante avec la densité et diminue pour  $\alpha_{19}$  ( $528 \rightarrow 440$  kJ/mol) et  $\alpha_6$  ( $652 \rightarrow 451$  kJ/mol) [90]. On constate des similitudes entre le frittage micro-ondes direct en cavité monomode et le frittage hybride en cavité multimodes. La seule différence entre les deux techniques de frittage micro-ondes est donc l'effet micro-ondes qui est maximum au stade initial en FMD et maximum au stade intermédiaire en FMMH.

Zuo [116] a réalisé une étude cinétique basée sur la relation qui relie la vitesse de densification à la taille des grains par des lois puissance  $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \propto \frac{1}{G^n}$  (Cf. équations A.4 et A.5), pour identifier le mécanisme de densification dominant lors du frittage conventionnel et micro-ondes des poudres  $\alpha_{19}$  et  $\alpha_6$ . La valeur de l'exposant  $n$  indique le type de mécanisme de densification dominant. Dans le cas de la poudre  $\alpha_{19}$ ,  $n = 3,75$  en conventionnel et 3,07 en FMMH. Pour la poudre  $\alpha_6$ ,  $n = 4,13$  en conventionnel et  $n = 4,02$  en FMMH. La valeur de  $n = 4$  correspond à un mécanisme de diffusion aux joints de grains dominant. Ce mécanisme serait donc dominant pour la poudre  $\alpha_6$  dans les deux modes de frittage et dominant pour  $\alpha_{19}$  en chauffage conventionnel. La valeur de  $n = 3,07$  pour  $\alpha_{19}$  en FMMH correspond à un mécanisme de diffusion en volume. Or, un tel mécanisme a une énergie d'activation beaucoup plus élevée que la diffusion aux joints de grains, ce qui semble en contradiction avec la faible valeur de  $E_a$  mesurée en FMMH. Il est donc peu probable que cet exposant corresponde à ce mécanisme. Fei Zuo a alors émis deux hypothèses [116]. Une hypothèse prend en compte le mécanisme de réaction d'interface (Cf. Chapitre A) pour lequel le coefficient  $n$  serait égal à 2 (par analogie au cas du fluage [14][117]). La valeur de  $n = 3$  pourrait correspondre au mécanisme de diffusion aux joints de grains ( $n = 4$ ) en série avec la réaction d'interface ( $n = 2$ ). Dans ce cas, la réaction d'interface deviendrait le mécanisme limitant car la diffusion aux joints de grains aurait été accélérée. Cette hypothèse n'explique cependant pas comment la diffusion serait accélérée. La meilleure hypothèse est qu'une valeur de  $n = 3$  correspond au mécanisme de diffusion aux joints de grains dans le cas du frittage sous charge. Or, la force pondéromotrice est une force motrice semblable à la contrainte mécanique du frittage sous charge. Elle induit donc un même exposant de taille de grains  $n$  pour le même mécanisme : 3 pour la diffusion aux joints de grains.

L'étude cinétique a révélé un effet plus prononcé des micro-ondes sur la valeur de l'exposant  $n$  dans le cas de la poudre  $\alpha_{19}$  ce qui traduit une contribution plus forte des micro-ondes que pour la poudre  $\alpha_6$ . Si le champ agit sur les joints de grains alors l'effet micro-ondes est d'autant plus marqué que la taille des grains est petite (plus de joints de grains et plus petits). La taille des grains de la poudre  $\alpha_{19}$  étant beaucoup plus petite que celle de  $\alpha_6$ , il est cohérent que le gain de densification lié aux micro-ondes soit plus fort avec  $\alpha_{19}$ .

Bien que les deux hypothèses faites pour expliquer la diminution de l'exposant de taille de grains  $n$  pour la poudre  $\alpha_{19}$  soient différentes, dans les deux cas le champ électromagnétique fournit une force motrice supplémentaire non-thermique pour la diffusion aux joints de grains, qui permet d'accélérer la densification. Cette interprétation est en accord avec celle que nous avons formulée pour expliquer la diminution des températures de densification en FMD. De plus, Zuo montre que l'effet micro-ondes dépend de la surface spécifique de la poudre, comme en FMD.

Les études réalisées par Fei Zuo ont permis d'aboutir à une conclusion similaire à celle obtenue dans notre étude concernant l'effet des micro-ondes sur les mécanismes de diffusion densifiants. Cependant, ces essais ne montrent pas d'effet notable des micro-ondes au stade initial du frittage, ni d'épuisement de la force motrice de frittage tout au long de la densification. Comment expliquer alors les différences de cinétiques de densification observées entre le FMD et le FMMH? Nous avons vu que la présence d'un suscepteur type anneau de SiC peut diminuer voire écranter le champ absorbé dans l'échantillon lors du frittage en cavité monomode. Il est donc possible que le chauffage ne soit pas hybride pendant toute la densification en cavité multimodes.

Nos partenaires de l'ENSMSE ont montré, par des mesures optiques, que lors du frittage FMMH d'alumine pure le chauffage devient hybride au voisinage de 1000°C [99]. A basse température, il n'y aurait pas assez de champ dans l'échantillon pour observer un chauffage volumique lié aux micro-ondes. La présence d'un anneau de SiC n'empêche pas l'échantillon de coupler et de dissiper de l'énergie à haute température en cavité multimodes. Le champ n'est donc pas complètement écranteré par le suscepteur. Ce phénomène est lié au fait qu'il existe des réflexions multiples des ondes dans l'applicateur et que le champ se propage alors selon différentes directions, ce qui diminue l'effet d'écran par rapport à une cavité monomode. Comment expliquer alors que le champ ne soit pas assez fort pour permettre un chauffage volumique à basse température? En dessous de 1000°C les propriétés diélectriques de l'alumine sont faibles. L'échantillon couple alors peu, il dissipe beaucoup moins d'énergie que le SiC et son chauffage est principalement dû au rayonnement du suscepteur qui absorbe une grande partie du champ. Les propriétés diélectriques de l'alumine augmentant avec la température ( $\epsilon''$  passe de 0,05 à 1 entre 20 et 1200°C (figure A.27)), l'échantillon couple ensuite plus facilement avec les micro-ondes à haute température et le chauffage devient hybride.

L'effet des micro-ondes sur la densification ne peut donc se manifester qu'à haute température. On explique ainsi qu'aucun effet n'est constaté au stade initial du frittage en FMMH et que la densification débute à la même température qu'en chauffage conventionnel. Cependant, on ne constate pas de diminution du gain micro-ondes  $\Delta T$ , comme en FMD, pendant la densification. Comme Fei Zuo, nous avons proposé l'effet d'une force pondéromotrice induite par le champ, qui agit sur les mécanismes de diffusion aux joints de grains et en surface, pour expliquer les résultats de frittage obtenus. Au début du frittage en FMMH, le chauffage est indirect et les mécanismes non-densifiants ne sont donc pas accélérés par rapport au chauffage conventionnel. Le chauffage devient ensuite hybride à haute température, où les mécanismes densifiants sont favorisés, et l'accélération de ces mécanismes par le champ devient prépondérante par rapport aux mécanismes non-densifiants. Le gain micro-ondes augmente alors quand la densité augmente. En FMD, les mécanismes non-densifiants sont accélérés dès les basses températures où il sont fa-

vorisés par rapport aux mécanismes densifiants. Au dessus de 1000°C, la microstructure en FMD est donc différente de celle en conventionnel, comme nous l'avons expliqué. Le lissage des surfaces et la coalescence des pores diminue ainsi la force motrice du frittage avant d'atteindre les hautes températures où les mécanismes densifiants sont favorisés. Cette interprétation explique les différences de cinétiques de densification observées entre les deux techniques de chauffage micro-ondes.

Concernant l'évolution microstructurale, nous avons obtenu pour la poudre  $\alpha_{19}$  une trajectoire de frittage identique en chauffage conventionnel, FMD et FMMH. La croissance granulaire serait donc bien accélérée en présence du champ et dépend essentiellement de la densité.

## 2. Frittage des poudres $\alpha_{14.3}^{500}$ et $\alpha_6^{500}$ dopées à 500 ppm de MgO

La figure D.32 présente l'évolution de la densité relative des poudres  $\alpha_{14.3}^{500}$  et  $\alpha_6^{500}$  dopées à 500 ppm de MgO et frittées à 25°C/min en conventionnel et FMMH. La température de début de densification de la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$ , d'environ 1000°C, est proche en frittage conventionnel et FMMH. La densification est ensuite plus rapide en FMMH et une densité supérieure au conventionnel est atteinte avant le palier. Le gain de densité au palier est plus petit en FMMH qu'en conventionnel et la densité finale de 98,5% est la même pour les deux procédés de frittage. On constate un effet micro-ondes sur la densification, moins marqué que pour  $\alpha_{19}$  (Cf. figure D.30). Pour la poudre  $\alpha_6^{500}$ , la température de début de densification d'environ 1000°C est également proche en frittage conventionnel et FMMH. La densification est ensuite plus rapide en FMMH et une densité supérieure au conventionnel d'environ 3% est atteinte avant le palier. Le gain de densité au palier est plus petit en FMMH mais la densité finale (98,4%) est supérieure à celle en conventionnel 97,6%. Il y a également pour cette poudre un effet accélérateur sur la densification, mais plus marqué que pour la poudre  $\alpha_6$  non dopée (Cf. figure D.30).

Lorsque MgO est utilisé en tant que dopant en FMMH, on constate que le gain micro-ondes est diminué pour la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  par rapport à la poudre non dopée  $\alpha_{19}$ . Cette diminution du gain pourrait être en partie liée à la différence de surface spécifique et il est difficile d'estimer l'effet de la présence de MgO. Avec la poudre  $\alpha_6^{500}$  le gain est augmenté par rapport à la poudre  $\alpha_6$  non dopée. Pour expliquer ce comportement, Zuo a fait l'hypothèse que les défauts créés par MgO sont des dipôles qui pourraient augmenter le couplage avec les micro-ondes et la concentration de charges d'espaces et lacunes, ce qui accélère la diffusion selon le modèle de la force pondéromotrice [116]. La densification est alors accélérée par rapport à la poudre pure.



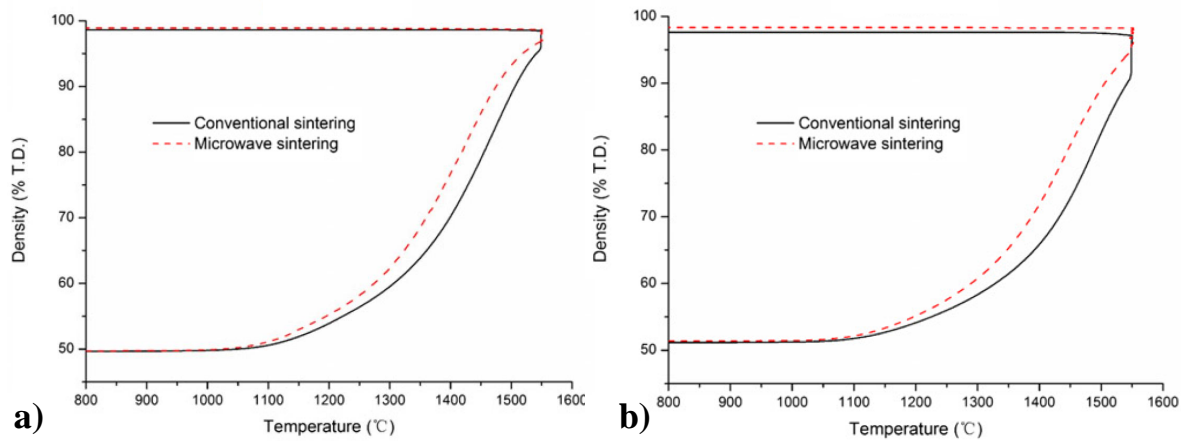


Figure D.32 – Evolution de la densité relative en fonction de la température à 25°C/min en frittage conventionnel et FMMH avec un palier de 5 min à 1550°C pour : a) la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$ , b) la poudre  $\alpha_6^{500}$  [116]

Cependant, on trouve un gain micro-ondes  $\Delta T$  pour la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  inférieur à celui de la poudre  $\alpha_6^{500}$ . Le gain augmente quand la surface spécifique diminue alors que le phénomène inverse a été montré avec les poudres pures. Comment expliquer cette inversion du comportement ? Zuo a proposé l'hypothèse suivante : lorsque la surface spécifique de la poudre augmente, la taille des grains diminue et la surface de joints de grains augmente. Pour un même taux de MgO, si la surface de joints de grains augmente, la concentration de dopant aux joints diminue et moins de défauts liés au MgO sont créés. La diffusion serait donc moins accélérée par le champ (soit la force pondéromotrice) dans la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  que dans le cas de la poudre  $\alpha_6^{500}$ .

Le FMMH a donc un effet positif sur la densification en présence de MgO ( $\Delta T > 0$  et densité finale égale ou supérieure) alors qu'un effet inverse est observé en FMD (Cf. figure D.23). L'amplitude de ces effets est d'autant plus grande que la surface spécifique est faible, on constate donc une certaine similitude. Contrairement au frittage FMD, le FMMH n'a pas un effet "inhibiteur" de la densification lorsque les poudres sont dopées. Si on applique au cas du FMD l'hypothèse que la concentration de dopants aux joints diminue quand la surface spécifique augmente, le MgO devrait moins retarder la densification pour la poudre  $\alpha_{14.3}^{500}$  que pour  $\alpha_6^{500}$ . Cette hypothèse est contraire aux phénomènes observés en FMD. Cependant, l'hypothèse expliquant l'accélération de la densification de la poudre  $\alpha_6^{500}$  par rapport à la poudre  $\alpha_6$  en FMMH paraît intéressante. En effet, si la diffusion aux joints de grains peut être accélérée grâce aux défauts créés par le dopant, elle peut être ralentie si le dopant limite la création de défauts. Cette hypothèse rejoint celle formulée en FMD selon laquelle le MgO ségrège différemment ou se recombine plus rapidement aux joints, ce qui ralentit la diffusion. Cependant, l'expérience de frittage micro-ondes direct réalisée sur un échantillon pré-fritté en chauffage conventionnel n'est pas en accord avec cette idée (figure D.28).

Nous avons fait l'hypothèse dans la discussion sur les alumines dopées en FMD, que le retard de densification est lié à l'accélération de la diffusion de surface à basse température due à un couplage du champ et de l'effet du MgO sur la diffusion superficielle. Cependant, en FMMH l'échantillon n'est pas chauffé par les micro-ondes à basse température. Le couplage de ces deux effets ne peut donc avoir lieu en FMMH et la densification n'est alors pas retardée. La comparaison des deux techniques tend à prouver la validité de l'hypothèse faite en FMD, pour expliquer les différences de cinétiques de densification.

### 3. Frittage de la poudre $\gamma_{95_4}^{500}$ dopée à 500 ppm de MgO

Nous avons réalisé des campagnes d'essais sur le four micro-ondes hybride de L'ENSMSE afin de comparer le frittage FMD et FMMH de l'alumine  $\gamma_{95_4}^{500}$ .

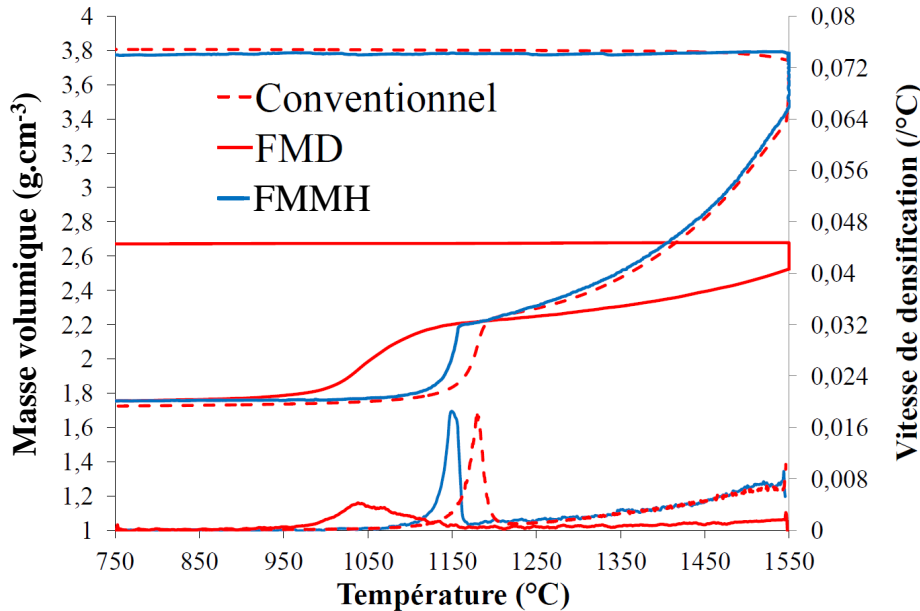


Figure D.33 – Variation de la masse volumique et de la vitesse de densification en fonction de la température de l'alumine  $\gamma_{95_4}^{500}$  à une vitesse de chauffe de  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  en frittage conventionnel FMD et FMMH

La figure D.33 présente l'évolution de la densité relative et de la vitesse de densification de la poudre  $\gamma_{95_4}^{500}$  en FMMH à une vitesse de chauffe de  $25^\circ\text{C}/\text{min}$ , avec un palier de 5 min à  $1550^\circ\text{C}$ . Les courbes de densification obtenues en chauffage conventionnel et FMD sont également tracées. La transformation de phase en FMMH débute à plus basse température qu'en conventionnel avec un écart  $\Delta T_t$  du maximum de vitesse à la transformation de phase de  $27^\circ\text{C}$ . Le gain de densité  $\delta$  à la transformation (20%) est inférieur à celui en conventionnel (23,1%). Après la transformation de phase, les courbes de densification en frittage conventionnel et FMMH sont presque superposées. Les matériaux atteignent le palier avec la même densité et le gain de densité au palier est le même. La densité finale

d'environ  $3,8 \text{ g.cm}^{-3}$  (95%) est alors égale avec les deux techniques de frittage. Par rapport au FMD, on constate que l'écart  $\Delta T_t$  est faible, qu'il n'y a pas d'étalement en température de la transformation ni de limitation de la densification en phase  $\alpha$ . La densité finale est similaire à celle obtenue en conventionnel (figure D.33).

Le frittage a été réalisé à des vitesses de 10, 25, 50 et  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  afin de voir l'effet de la vitesse de chauffe,  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  étant la vitesse maximale possible en FMMH. On remarque au niveau de la transformation de phase un artefact à la fin de la transformation, à partir de  $25^\circ\text{C}/\text{min}$ , lié à une augmentation brusque de la température de l'échantillon due au caractère exothermique de la transformation (figure D.34). Cet overshoot vient de l'augmentation puis de la diminution rapide de la température, régulée par le dispositif PID, pour rattraper et suivre la consigne de chauffe imposée. On ne distingue pas cet effet exothermique de la réaction en conventionnel car la température n'est pas mesurée directement sur l'échantillon comme en chauffage micro-ondes. Il n'apparaît pas non plus en FMD car la transformation s'étale en température et l'énergie est donc libérée plus progressivement qu'en FMMH.

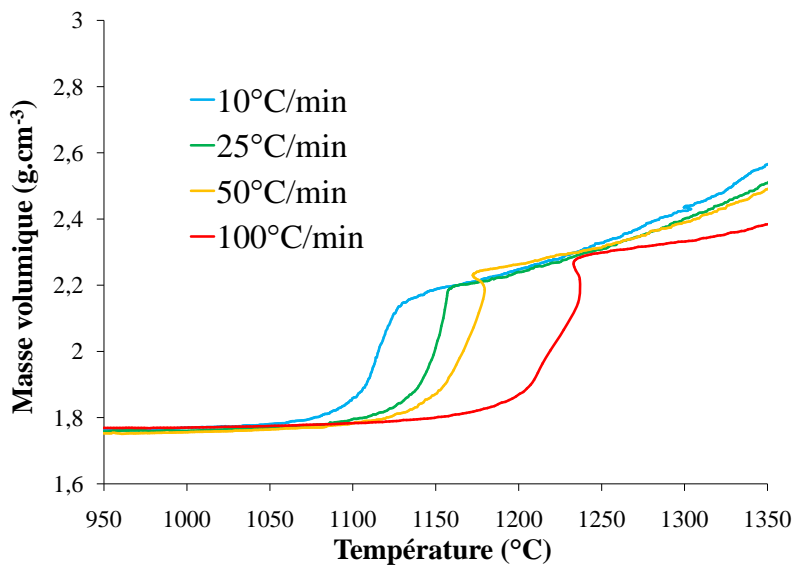


Figure D.34 – Variation de la masse volumique à la transformation de phase en fonction de la température de l'alumine  $\gamma_{95}^{500}$  à 10, 25, 50 et  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  en FMMH

La figure D.35 compare les courbes de densification en FMMH avec celles du frittage conventionnel. Il faut noter que les courbes de densification à la transformation de phase en chauffage conventionnel à 50 et  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  ont été obtenues avec la MSC. La température de la transformation de phase en FMMH augmente quand la vitesse de chauffe augmente, comportement observé également en frittage conventionnel. La température de la transformation de phase est diminuée en FMMH par rapport au conventionnel pour une même vitesse (figure D.36) sauf à la vitesse de  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  pour laquelle elle est égale.

L'écart de température à la transformation de phase ( $\Delta T_t = T_{FMMH} - T_{conventionnel}$  au maximum de vitesse à la transformation) de  $40^\circ\text{C}$  à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , diminue quand la vitesse augmente et il n'y a plus d'écart significatif à  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ . Le gain de densité  $\delta$  à la transformation aux faibles vitesses est plus faible en FMMH (19-20 %) qu'en conventionnel (23%) (figure D.36). Il augmente quand la vitesse augmente pour rejoindre la valeur de 23% à  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  comme en conventionnel. Le gain  $\delta$  n'est donc pas constant contrairement au conventionnel.

Les courbes de densification en frittage conventionnel et FMMH se superposent pour toute l'évolution en phase  $\alpha$ . Des densités finales identiques sont obtenues avec les deux procédés, ne dépendant que de la vitesse de chauffe (pas d'effet du palier à  $1550^\circ\text{C}$ ) (figure D.37). D'après cette observation, la densification en phase  $\alpha$  est insensible aux micro-ondes. Ce résultat est surprenant étant donné que l'on observe des différences au niveau de la transformation de phase et que c'est pour les températures correspondant à la phase  $\alpha$  que le procédé doit être le plus hybride.

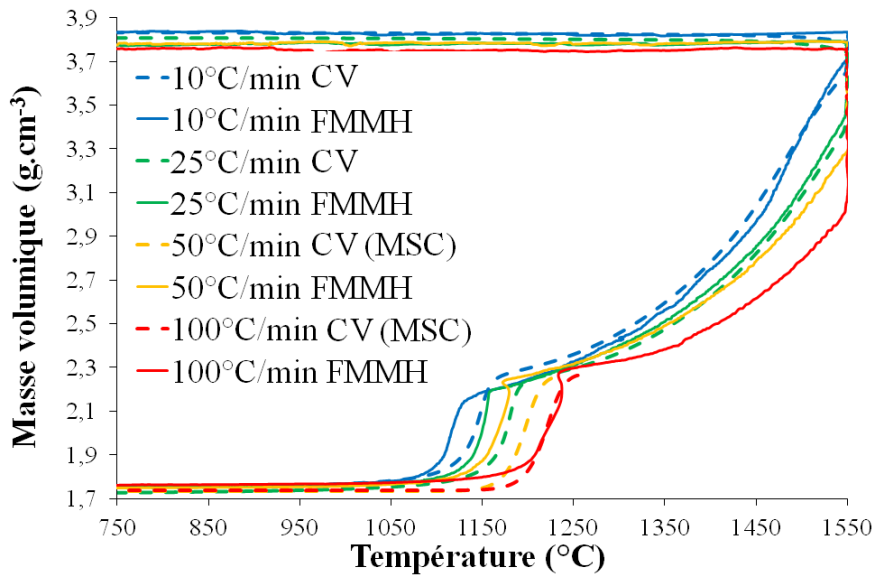


Figure D.35 – Variation de la masse volumique en fonction de la température de l'alumine  $\gamma_{95}^{500}$  à 10, 25, 50 et  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  en frittage conventionnel et FMMH

On constate donc un effet du FMMH sur la transformation de phase qui ne modifie pas la densification en phase  $\alpha$ . L'effet du FMMH sur la cinétique de densification à la transformation est cependant faible comparé à ce qui a été observé dans le cas du frittage FMD. Le champ agit donc moins sur les mécanismes de la transformation en FMMH. Nous avons vu qu'en FMMH le frittage devient hybride au voisinage de  $1000^\circ\text{C}$ . Il est possible que le champ ne soit pas assez intense pour influencer de manière notable la transformation de phase comme en FMD. Ce phénomène explique que la température de transformation de phase est proche de celle du conventionnel. Le champ étant faible dans

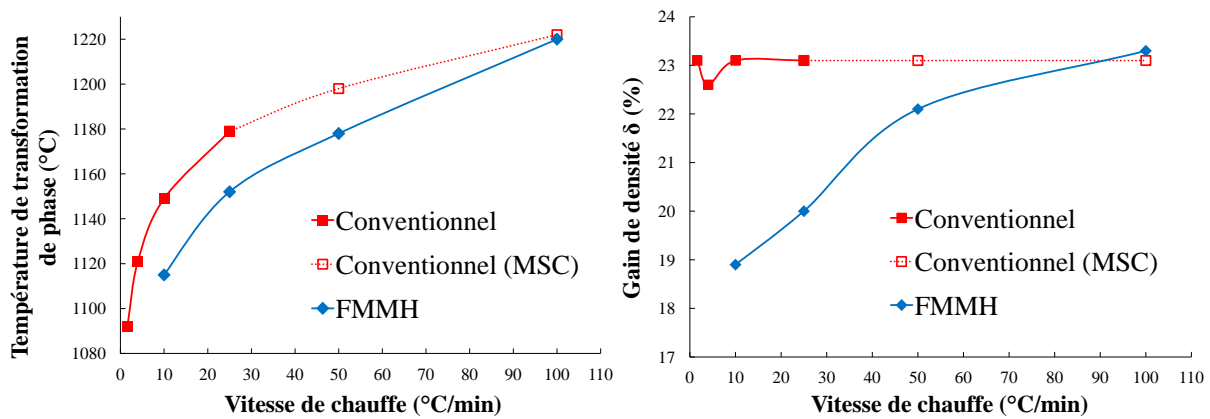


Figure D.36 – Comparaison de la température et du gain de densité  $\delta$  de la transformation de phase de la poudre  $\gamma_{95}^{500}$  aux vitesses de chauffe de 10, 25, 50 et 100°C/min en frittage conventionnel et FMMH

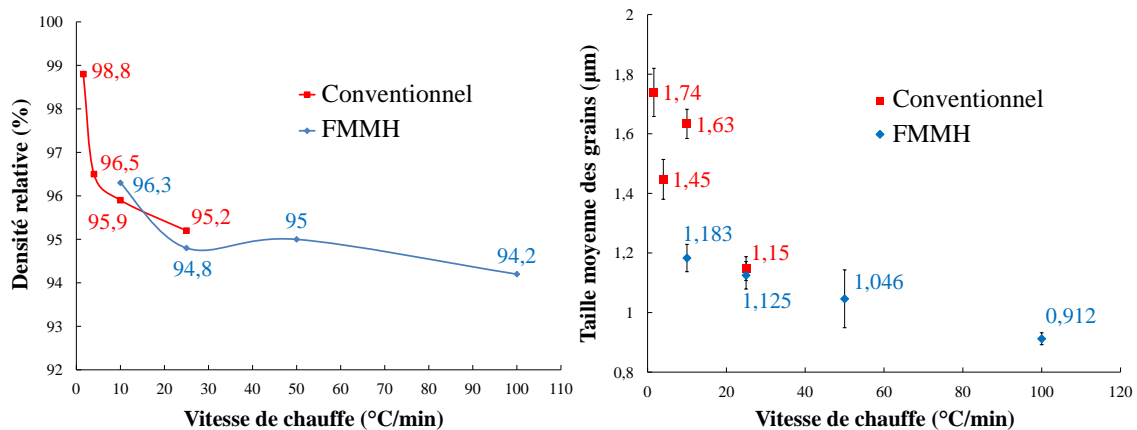


Figure D.37 – Variation de la densité relative finale et de la taille des grains en fonction de la vitesse de chauffe des échantillons de  $\gamma_{95}^{500}$  frittés en conventionnel et FMMH avec un palier de 5 min à 1550°C

l'alumine, plus la vitesse de chauffe augmente et moins on laisse de temps aux micro-ondes d'agir sur la transformation de phase. C'est pourquoi il n'y a plus de différence à la transformation entre les deux procédés de frittage pour la vitesse de 100°C/min (Cf. figure D.36). Ceci permet de confirmer la validité de l'utilisation de la MSC pour extrapoler le comportement en densification en frittage conventionnel à grande vitesse. Le frittage FMMH de cette poudre confirme donc l'hypothèse formulée avec les poudres  $\alpha$  selon laquelle aucun effet du champ n'est constaté au stade initial du frittage en FMMH car le chauffage est principalement indirect à basse température.

Nous n'observons pas d'effet des micro-ondes sur la densification en phase  $\alpha$  alors que le chauffage devrait être hybride : le champ agissant peu sur la transformation de phase, les microstructures obtenues au début de la densification en phase  $\alpha$  ne doivent pas être très différentes de celles en chauffage conventionnel. Il est également possible que la cellule de

frittage utilisée en FMMH pour le chauffage de cette alumine de transitions ne permette pas d'obtenir un chauffage fortement hybride même à haute température. En effet, ces essais ont été réalisés au début du projet lorsque les configurations de frittage n'étaient pas optimisées. Il se peut que le cellule utilisée ne laisse pas autant pénétrer le champ que celle qui a été utilisée par Fei Zuo pour le frittage des alumines  $\alpha$  [116].

#### 4. Conclusion sur la comparaison du frittage micro-ondes hybride en cavité multimodes et direct en cavité monomode

Dans cette partie, nous avons comparé le frittage direct en cavité monomode avec le frittage hybride en cavité multimodes de certaines des poudres étudiées dans cette thèse. La comparaison des deux techniques a permis de mettre en évidence de fortes similitudes entre les deux procédés de frittage micro-ondes. Les résultats en FMD ont montré que l'énergie d'activation apparente est diminuée par rapport au frittage conventionnel, comme en FMMH. La diminution est cependant plus grande en FMD. Pour les deux techniques, le gain micro-ondes des poudres pures par rapport au conventionnel augmente quand la surface spécifique des poudres augmente. Pour les différentes poudres, une trajectoire de frittage identique à celle en chauffage conventionnel a été obtenue.

Des différences notables ont cependant été observées. Les cinétiques de densification en FMD sont différentes de celles obtenues par Fei Zuo en FMMH. Pour les alumines pures, on ne constate pas d'effet au stade initial du frittage en FMMH mais au stade intermédiaire voire, pour l'alumine  $\alpha_{19}$ , au stade final. Le gain  $\Delta T$  en micro-ondes ne diminue pas tout au long du processus de densification comme en FMD. Une très forte différence a été observée sur les cinétiques de densification pour les poudres dopées avec 500 ppm de MgO qui montrent un effet bénéfique des micro-ondes sur la densification en FMMH, alors qu'en FMD nous avons vu que la densification était retardée par rapport au chauffage conventionnel.

L'hypothèse formulée par Zuo et al. [90] pour expliquer l'influence du champ sur les différences de cinétiques de densification entre le frittage conventionnel et FMMH des poudres pures, est une augmentation de la diffusion aux joints de grains due à un effet non-thermique des micro-ondes, qui pourrait s'expliquer par le modèle de la force pondéromotrice. L'analyse de leurs résultats les a donc conduits à une hypothèse similaire à celle que nous avons formulée en FMD. Il n'est pas fait mention dans leur étude d'une accélération des mécanismes de diffusion de surface car ils n'observent aucun élément caractéristique d'un tel effet.

En FMMH, le chauffage n'est pas hybride à basse température comme en FMD car les propriétés diélectriques et l'intensité du champ sont trop faibles (pas de phénomène de résonance). La présence du suscepteur assure le chauffage indirect de l'échantillon. Peu de champ est donc vu par l'échantillon avant d'atteindre des températures avoisinant 1000°C. Contrairement au FMD, la température de début de densification ne peut donc pas être abaissée en FMMH et le frittage débute alors à la même température qu'en chauffage conventionnel. De ce fait, il n'est pas possible d'observer des effets au stade initial du frittage, ce qui peut expliquer que la diminution de l'énergie d'activation apparente du frittage soit plus forte en FMD qu'en FMH.

En FMD, l'échantillon est soumis à un fort champ dès le début du cycle thermique. Le champ accélère les mécanismes densifiants mais aussi les mécanismes non densifiants comme la diffusion de surface. Le fait que ces mécanismes non densifiants soient accélérés réduit la force motrice dans les premières étapes du frittage. A haute température (plus haute densité), la force motrice de frittage naturel est alors réduite. Dans le cas du FMMH, l'échantillon ne voit pas de champ à basse température et il n'y a pas de dégradation de la force motrice qui reste plus forte qu'en FMD. A haute température, l'effet du champ s'ajoute à la force motrice encore élevée ce qui conduit à un plus grand effet micro-ondes en FMMH.

Cette explication des différences de cinétiques de densification obtenues avec les deux procédés de frittage micro-ondes est en accord avec le modèle de la force pondéromotrice qui prévoit que les différents mécanismes du frittage, densifiants et non densifiants, sont accélérés par le champ.

Concernant les poudres dopées, la densification est accélérée en FMMH par rapport aux poudres pures. Ce phénomène est dû, en plus de l'accélération de la diffusion aux joints de grains, aux défauts créés par MgO (dipôles). Ces défauts augmentent la concentration de charges d'espaces et lacunes, améliorant ainsi le couplage avec les micro-ondes, et accélérant la diffusion selon le modèle de la force pondéromotrice [116]. Cet effet du MgO est différent de celui observé en FMD. Il a également été relié au fait que les micro-ondes n'agissent pas sur l'alumine à basse température en FMMH. La présence de MgO diminue l'énergie de surface et augmente la diffusion superficielle au début du frittage. Cet effet couplé à une forte diffusion de surface due au champ à basse température réduit la force motrice du frittage et ralentit alors considérablement la densification en FMD. Les différences entre les deux procédés tendent une nouvelle fois à accréditer l'hypothèse d'une accélération des mécanismes non-densifiants à basse température en FMD liée à la force pondéromotrice.

L'évolution de la microstructure en FMD et FMMH a mis en évidence qu'il n'est pas possible d'obtenir des grains plus petits en frittage micro-ondes qu'en conventionnel (trajectoires de frittage identiques), même pour la poudre  $\alpha_{19}$  qui atteint une densité proche de la densité théorique à environ 50°C de moins qu'en conventionnel en FMMH. Que ce soit en FMD, FMMH ou frittage conventionnel, une taille de grains correspond à une densité donnée. Les températures de frittage étant diminuées, cela traduit donc une accélération de la croissance granulaire en parallèle de la diffusion aux joints de grains. L'hypothèse d'une influence du champ sur les mécanismes de diffusion à travers le joint de grains, responsables de la croissance, est donc justifiée.

Bien que la technique de frittage direct en cavité monomode permette de réaliser un chauffage direct de l'alumine et de régler avec précision le champ dans la cavité, cette technique apparaît moins efficace que le chauffage hybride pour obtenir des matériaux complètement denses à plus basse température qu'en conventionnel. Cependant, elle exacerbe les effets micro-ondes et elle est intéressante pour la compréhension des phénomènes liés au champ. En particulier, elle a permis de comprendre pourquoi les expériences de chauffage "hybride" réalisées avaient donné de meilleurs résultats. L'utilisation d'une configuration de chauffage hybride permet de s'affranchir de l'effet du champ sur les mécanismes non densifiants à basse température et d'obtenir un effet micro-ondes plus fort au stade intermédiaire et final du frittage. Il est possible d'envisager un chauffage indirect à basse température en cavité monomode et direct à haute température. On s'affranchira ainsi de l'effet du champ sur les mécanismes non densifiants. Le champ étant beaucoup plus intense qu'en cavité multimodes, l'effet des micro-ondes devrait alors être plus fort qu'en FMMH.





# Conclusion et perspectives

La plupart des études présentées dans la littérature rapportent que l'utilisation des micro-ondes comme technique de chauffage permet d'obtenir des effets bénéfiques pour le frittage de l'alumine. L'identification de la nature de ces effets a cependant été freinée par les limites des dispositifs expérimentaux (qui diffèrent entre les auteurs, avec peu d'instruments de contrôle...). De ce fait, la majorité des recherches expérimentales présentées utilisent une approche phénoménologique pour caractériser le frittage par micro-ondes, et il existe peu de comparaisons systématiques avec le frittage conventionnel. Une telle démarche permet pourtant d'approfondir la compréhension de l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière et de voir s'il est possible d'obtenir des matériaux denses nanostructurés avec ce procédé. Dans ce contexte, le projet ANR  $F\mu$ nace et les travaux présentés dans cette thèse ont été consacrés à la compréhension de l'influence du champ sur les mécanismes responsables de la densification et de l'évolution microstructurale grâce à un développement spécifique de nos dispositifs expérimentaux.

Nous avons travaillé sur un four micro-ondes à cavité monomode résonante pour obtenir des conditions optimales de frittage. La cellule de frittage a été optimisée pour minimiser les perturbations du champ et permettre un frittage direct de l'alumine sans l'utilisation d'un suscepteur qui diminuerait l'effet des micro-ondes. La cavité a été automatisée pour assurer la reproductibilité des mesures et une attention particulière a été fournie aux moyens de mesure de température et à la mise en place d'un système optique de contrôle pour le suivi in situ de la densification. Un tel développement sur une cavité micro-ondes monomode est, à notre connaissance, unique et permet de réaliser une comparaison directe du frittage conventionnel et micro-ondes. Ce développement est similaire à celui réalisé sur la cavité micro-ondes multimodes utilisée par les partenaires du projet  $F\mu$ nace. Plusieurs poudres d'alumine  $\alpha$  et  $\gamma$ , de différentes surfaces spécifiques avec ou sans oxyde de magnésium, communes aux différents partenaires ont été utilisées pour analyser l'influence de ces paramètres des poudres sur les cinétiques de densification et la croissance granulaire, dans les deux types de cavité micro-ondes.

Les essais de frittage micro-ondes direct et conventionnel ont alors pu être réalisés dans des conditions de frittage comparables. Une comparaison rigoureuse de l'évolution du processus de densification, de la microstructure et de la cinétique du frittage entre les deux procédés a été faite. Les résultats de frittage direct de l'alumine en cavité monomode ont permis de mettre en évidence des différences et des similitudes avec le frittage conventionnel :

- Les courbes de densification (et la mesure de l'énergie d'activation apparente de densification) confirment la présence d'un effet micro-ondes accélérant la densification de l'alumine.

- Pour les poudres  $\alpha$  pures, l'effet des micro-ondes intervient au stade initial et intermédiaire du frittage.
- Pour les poudres  $\gamma$  pures, les micro-ondes agissent sur la transformation de phase et sur les stades initial et intermédiaire du frittage en phase  $\alpha$ .
- Une diminution de la force motrice de frittage tout au long du processus de densification en chauffage micro-ondes empêche d'obtenir une densité finale plus élevée qu'en frittage conventionnel.
- L'effet des micro-ondes diminue quand la surface spécifique des poudres diminue.
- Pour les poudres dopées, la présence d'oxyde de magnésium MgO ralentit fortement la densification sous micro-ondes par rapport au frittage conventionnel.
- Les micro-ondes agissent aussi sur l'évolution microstructurale, et la taille des grains à densité donnée est la même qu'en frittage conventionnel à même densité (trajectoire de frittage identique).

Pour expliquer ces observations nous avons fait l'hypothèse que le champ électromagnétique fournissait une force motrice supplémentaire, non-thermique (de type pondéromotrice), pour la diffusion au niveau des interfaces (joints de grains) et des surfaces (surface des grains). Par conséquent, l'accélération de la diffusion aux joints de grains explique la diminution des températures de densification et de l'énergie d'activation apparente de densification. D'autre part, l'accélération des mécanismes de diffusion non densifiants diminue la force motrice naturelle du frittage ce qui réduit progressivement le gain en densification au cours du frittage. Le champ agissant aux interfaces, il accélère également la croissance granulaire liée à la diffusion des atomes à travers le joint, ce qui explique la trajectoire unique de frittage quel que soit le mode de chauffage bien que les températures de densification soient diminuées.

La comparaison du frittage micro-ondes direct en cavité monomode et du frittage hybride en cavité multimodes a montré des cinétiques de densification différentes bien que de fortes similitudes existent entre les deux études (trajectoire de frittage unique, diminution de l'énergie d'activation...). Les différences au niveau de la cinétique de densification sont liées à la présence du suscepteur en SiC, indispensable pour chauffer l'alumine en cavité multimodes. L'effet des micro-ondes sur la densification est alors principalement obtenu au stade intermédiaire du frittage en chauffage hybride, et pas au stade initial car un faible champ est présent dans les échantillons à basse température. L'analyse des données de frittage en FMD et FMMH a cependant permis de formuler des hypothèses similaires pour expliquer l'influence du champ sur les mécanismes de densification.

Bien que les micro-ondes agissent sur la densification, les densités finales obtenues sont généralement similaires en frittage conventionnel et en frittage micro-ondes et les microstructures présentent des tailles de grains semblables à celles en conventionnel à même

densité. L'utilisation des micro-ondes pour le frittage de l'alumine ne permet donc pas d'obtenir des matériaux plus denses et avec des microstructures plus fines qu'en chauffage conventionnel. L'utilisation d'alumines de transition n'a également pas permis d'améliorer ces propriétés malgré le fort effet des micro-ondes sur la transformation de phase.

La technique de frittage micro-ondes reste cependant intéressante car des densités similaires à celles issues du frittage conventionnel à 25°C/min ont été obtenues avec des vitesses près de huit fois plus grandes (environ 200°C/min). Le chauffage micro-ondes permet donc de réduire considérablement les temps de frittage (de plusieurs heures à quelques dizaines de minutes) mais aussi l'énergie consommée car seulement quelques centaines de watts sont nécessaires pour chauffer à haute température contrairement aux fours résistifs dont la consommation est supérieure au kWatt.

Pour renforcer notre compréhension de l'effet des micro-ondes sur les mécanismes de frittage nous proposons plusieurs pistes : explorer l'influence de l'état d'agglomération des poudres, de la densité initiale des échantillons, utiliser des poudres bi-phasées  $\alpha$ - $\gamma$  à différents taux, ou encore tester l'ajout de différents dopants qui modifient l'état des interfaces et surfaces sur lesquelles agissent les micro-ondes. Concernant les dopants, les poudres frittées en présence de MgO peuvent être caractérisées avec des techniques de spectroscopie (Raman, XPS...) afin d'identifier s'il existe des différences éventuelles d'environnement atomique du magnésium en FMD et FMMH. Cela permettra de comprendre l'effet inhibiteur de la densification observé et de fournir des indications concernant l'influence du champ sur les mécanismes de frittage. Une étude plus poussée pourra également être réalisée au niveau des transformations de phase des alumines de transition qui sont fortement impactées par les micro-ondes. La caractérisation (MEB, MET, DRX, spectroscopie...) de la microstructure sur des échantillons interrompus lors du chauffage en différents points de la transformation fournira des informations sur la façon dont le champ modifie les mécanismes de la transformation.

Les travaux réalisés dans cette étude ont montré la difficulté d'obtenir des alumines aux propriétés améliorées en utilisant le chauffage par micro-ondes. Pour tenter d'obtenir des microstructures plus fines avec des densités supérieures à celles en chauffage conventionnel, à plus basse température, tout en profitant des avantages du chauffage micro-ondes (rapidité, coût), certaines idées peuvent être avancées. La technique du frittage en deux étapes développée par Chen *et al.* (Cf. Chapitre A) en chauffage conventionnel peut être testée en chauffage micro-ondes. Avec cette méthode les vitesses de chauffage élevées permettent d'atteindre rapidement le premier palier à haute température où les mécanismes de densification sont favorisés, et ainsi de "shunter" les mécanismes non densifiants à basse température. Le second palier (à plus basse température), généralement très long en conventionnel, serait raccourci grâce au phénomène d'accélération de la diffusion ob-

servée dans cette étude. Les micro-ondes apporteraient alors un gain de temps élevé et il serait possible de limiter la croissance granulaire.

Une autre perspective d'étude est de faire varier le champ dans l'échantillon au cours du cycle thermique en utilisant le chauffage hybride en cavité monomode. Un faible champ à basse température limiterait l'accélération des mécanismes non-densifiants et un fort champ à haute température accélérerait fortement les mécanismes densifiants grâce au phénomène de résonance. Combiné à des vitesses de chauffe élevées il serait possible de limiter la réduction de la force motrice de frittage. Pour réaliser ce chauffage il faudrait un suscepteur adapté (nature et géométrie) qui absorbe le champ à basse température pour induire un chauffage quasi-indirect de l'échantillon mais qui n'écrante pas, ni ne perturbe fortement le champ à haute température afin que le chauffage soit hybride.

Enfin, nous proposons de coupler le frittage micro-ondes et le frittage sous charge. Dans cette optique, un procédé de frittage micro-ondes sous charge a été développé au sein du laboratoire SIMaP avec Vincent Delobelle, post-doctorant. Nous avons mis en place une cavité micro-ondes instrumentée permettant de réaliser le frittage-forgeage d'échantillons d'alumine. Dans ce procédé, des pistons en alumine permettent d'appliquer une charge sur l'échantillon au cours du chauffage. Les premiers résultats ont montré des déformations et des densités similaires en frittage forgeage conventionnel et micro-ondes. Il sera intéressant d'analyser ensuite les microstructures résultantes. Le procédé développé et les résultats préliminaires sont décrits dans l'annexe II qui présente une publication écrite sur ce dispositif (soumise en décembre 2014). Nous envisageons ensuite des expériences de frittage sous charge en matrice, pour soumettre le matériau à des contraintes plus isotropes, susceptibles de conduire à des densités relatives très élevées à plus basse température.



# Bibliographie

- [1] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials : a review of the spark plasma sintering method. *J. Mater. Sci.*, 41 :763–777, 2006.
- [2] R. Raj, M. Cologna, and J.S.C. Francis. Influence of externally imposed and internally generated electrical fields on grain growth, diffusional creep, sintering and related phenomena in ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 :1941–1965, 2011.
- [3] M. Oghbaei and O. Mirzaee. Microwave versus conventionnal sintering : a review of fundamentals, advantages and applications. *Journal of Alloy and Compounds*, 494 :175–189, 2010.
- [4] Y. Bykov, S.V. Egorov, A. Ereemeev, K.I. Rybakov, V.E. Semenov, A.A. Sorokin, and S.A. Gusev. Evidence for microwave enhanced mass transport in the annealing of nanoporous alumina membranes. *J. Mater. Sci.*, 36 :131–136, 2001.
- [5] W.H. Sutton. Microwave processing of ceramics - an overview. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 269, 1992.
- [6] G.C. Kuczynski. Self diffusion in sintering of metallic particles. *Trans. A.I.M.E.*, 185 :169–178, 1949.
- [7] R.L. Coble. Sintering crystalline solids. I intermediate and final diffusion models. *J. Appl. Phys.*, 32 :787–792, 1961.
- [8] S-J.L. Kang. *Sintering : densification, grain growth and microstructure*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005.
- [9] D. Bernache-Assolant. *Chimie-physique du frittage*. Hermès, 1993.
- [10] G. Bernard-Granger and C. Guizard. New relationships between relative density and grain size during solid-state sintering of ceramic powders. *Acta. Materiala.*, 56 :6273–6282, 2008.



- [11] M.C. Geary. Mechanical packing of spherical particles. *J. Am. Ceram. Soc.*, 44 :513–522, 1961.
- [12] C. Greskovic and K.W. Lay. Grain growth in very porous alumina compacts. *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 :142–146, 1972.
- [13] M.P. Harmer and R.J. Brook. The effect of MgO additions on the kinetics of hot-pressing in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *J. Mater. Sci.*, 78 :3017–3024, 1980.
- [14] M.F. Ashby. On interface reaction control of nabarro-herring creep and sintering. *Acta Metallurgica*, 3 :837–842, 1969.
- [15] G. Bernard-Granger and C. Guizard. Apparent activation energy for the densification of a commercially available granulated zirconia powder. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 :1246–1250, 2007.
- [16] Y. Oishi, K. Ando, and Y. Sakka. Lattice and grain-boundary diffusion coefficients of cations in stabilized zirconia. *Advances in ceramics 7*, pages 208–219, 1983.
- [17] G. Bernard-Granger and C. Guizard. Sintering of an ultra pure  $\alpha$ -alumina powder : I. densification, grain growth and sintering path. *J. Mater. Sci.*, 42 :6316–6324, 2007.
- [18] Y. Zhang-Bocquet, D. Bernache-Assolant, and S. Piekarski. Effect of heating on the surface acidity and particle distribution of silicon nitride. *J. Euro. Sol State Inorg. Chem.*, 26 :539–551, 1989.
- [19] P. Deriu and D. Bernache-Assolant. Agglomérats et agrégats de nitrure d'aluminium, morphologie et compressibilité. *Rev. Int. Hautes Tempér. Refrac.*, 27 :27–42, 1991.
- [20] Berry K.A. and M.P. Harmer. Effect of MgO solute on microstructure development in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 :143–149, 1986.
- [21] C.W. Park and D.Y. Yoon. Effects of  $\text{SiO}_2$ , CaO and MgO additions on the grain growth of alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 :2605–2609, 2000.
- [22] G. Gasnier. *Densification de l'oxyde d'yttrium*. PhD thesis, Université de Limoges, 1991.
- [23] H. Erkalfa, Z. Misirili, and T. Baykara. The effect of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{MnO}_2$  on densification and microstructural development of alumina. *Ceramics International*, 24 :81–90, 1998.

- 
- [24] H. Yoshida, S. Hashimoto, and T. Yamamoto. Dopant effect on grain boundary diffusivity in polycrystalline alumina. *Acta Materialia*, 53 :433–440, 2005.
- [25] Z.A. Munir and D.V. Quash. Electric current acitvation of sintering : a review of the pulsed electric current sintering process. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 :1–19, 2011.
- [26] G. Develey. *Chauffage par induction électromagnétique : principes*. Techniques de l'Ingénieur, éditions T.I., 2000.
- [27] J.D. Katz. Microwave sintering of ceramics. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 22 :153–170, 1992.
- [28] S. Sano and Y. Makino. 30 and 83 GHz millimeter-wave sintering of alumina. *Journal of Materials Science*, 19 :2247–2250, 2000.
- [29] W.H. Sutton. Microwave processing of ceramic materials. *Ceramic Bulletin*, 68 :376–386, 1989.
- [30] G. Fantozzi, S. Le Gallet, and J.-C. Nièpce. *Science et technologies céramiques*. EDP Sciences, 2009.
- [31] E.T. Thostenson and T.W Chou. Microwave processing : fundamentals ans applications. *Composites, Part A* 30 :1055–1071, 1999.
- [32] O. Picon and P. Poulichet. *Aide-memoire electromagnetisme*. Ed. Dunod, 2010.
- [33] I. Levin and D Brandon. Metastable alumina polymorphs : Crystal structures and transition sequences. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 :1995–2012, 1998.
- [34] R.S. Zhou and R.L. Snyder. Structure and transformation mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\theta$  transitions aluminas. *Acta Crystall. sect. B*, 47 :617–631, 1991.
- [35] J.B. Bilde-Sorensen, B.F. Lowler, T. Geipel, P. Pirouz, A.H. Heuer, and K.P.D. Lagerlöf. On basal slip and twining in sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-I. Basal slip revisited. *Acta Mater.*, 44 :2145–2152, 1996.
- [36] P.A. Badkar and J.E. Bailey. The mechanism of simultaneous sintering and phase transformation in alumina. *J. Mater. Sci*, 11 :1794–1806, 1976.
- [37] F.W. Dynys and J.W. Halloran. Alpha alumina formation in alum-derived gamma alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 :442–448, 1982.
- [38] P.-L. Chang, F.-S. Yen, K.-C. Cheng, and H.-L. Wen. Examinations on the critical and primary crystallites sizes during  $\theta$ - to  $\alpha$ -phase transformation of ultrafine alumina powders. *Nano Letters*, 1 :253–261, 2001.

- [39] C. Legros, C. Carry, S. Lartigue-Korinek, and P. Bowen. Phase transformation and densification of nanostructured alumina. Effect of seeding and doping. *Trans Tech Publications*, 237-240 :665–670, 2005.
- [40] C. Legros, C. Carry, P. Bowen, and H. Hofmann. Sintering of a transition alumina : effects of phase transformation, powder characteristics and thermal cycle. *J. Eur. Ceram. Soc*, 19 :1967–1978, 1999.
- [41] M. Arai, J.G.P. Binner, and T.E. Cross. Comparison of techniques for measuring high-temperature microwave complex permittivity : measurements on an alumina/zirconia system. *J. Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 31 :12–18, 1996.
- [42] C.-H. Huang, J.-J. Wang, and C.-Y. Huang. Sintering behavior and microwave dielectric properties of nano alpha-alumina. *Materials Letters*, 59 :3746–3749, 2005.
- [43] Y. Kobayashi and M. Katoh. Microwave measurement of dielectric properties of low-loss materials by the dielectric rod resonator method. *IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques*, MTT-33 :586–592, 1985.
- [44] S. Penn, N. Alford, A. Templeton, X. Wang, M. Xu, M. Reece, and K. Schrapel. Effect of porosity and grain size on the microwave dielectric properties of sintered alumina. *J. Am. Ceram. Soc*, 80 :1885–1888, 1997.
- [45] C.-H. Huang, J.-J. Wang, and C.-Y. Huang. Microwave dielectric properties of sintered alumina using nano-scaled powders of  $\alpha$  alumina and  $\text{TiO}_2$ . *J. Am. Ceram. Soc*, 90 :1487–1493, 2007.
- [46] J. Molla, R. Moreno, and A. Ibarra. Effect of MgO doping on dielectric properties of alumina. *J. App. Phys.*, 80 :1028–1032, 1996.
- [47] J. Wang and R. Raj. Estimate of the activation energy for boundary diffusion from rate-controlled sintering of pure alumina and alumina doped with zirconia or titania. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 :1172–1175, 1990.
- [48] E. Sato and C.P. Carry. Yttria doping and sintering of submicrometer grained  $\alpha$ -alumina. *J. Am. Ceram. Soc*, 79 :2156–2160, 1996.
- [49] F. Raether and P. Schulze Horn. Investigation of sintering mechanisms of alumina kinetic field and master sintering diagrams. *J. Eur. Ceram. Soc*, 29 :2225–2234, 2009.
- [50] W.S. Young and I.B. Cutler. Initial sintering with constant heating rates of heating. *J. Am. Ceram. Soc*, 53 :659–663, 1970.

- 
- [51] I.-W. Chen and X.-H. Wang. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature*, 404 :168–171, 2000.
- [52] Y.-I. Lee and Y.-W. Kim. Fabrication of dense nanostructured silicon carbide ceramics through two-step sintering. *J. Am. Ceram. Soc*, 86 :1803–1805, 2003.
- [53] J. Li and Y. Ye. Densification and grain growth of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoceramics during pressureless sintering. *J. Am. Ceram. Soc*, 89 :139–143, 2006.
- [54] K. Bodisova, P. Sajgalik, D. Galusek, and P. Svancarek. Two-stage sintering of alumina with submicrometer grain size. *J. Am. Ceram. Soc*, 90 :330–332, 2007.
- [55] P.J. Jorgensen. Modification of sintering kinetics by solute segregation in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc*, 48 :207–201, 1965.
- [56] K.K. Soni, A.M. Thompson, M.P. Harmer, D.B. Williams, J.M. Chabala, and R. Levi-Setti. Solute segregation to grain boundaries in MgO-doped Alumina. *Appl. Phys. Lett*, 66 :2795–2797, 1995.
- [57] F. Zuo, C. Carry, S. Saunier, S. Marinel, and D. Goeuriot. Comparison of the microwave and conventionnal sintering of alumina : effect of MgO doping and particle size. *J. Am. Ceram. Soc*, 96 :1732–1737, 2013.
- [58] Y.V. Bykov, K.I. Rybakov, and V.E. Semenov. High-temperature microwave processing of materials. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 34 :R55–R75, 2001.
- [59] K.H. Brosnan, G.L. Messing, and D.K. Agrawal. Microwave sintering of alumina at 2.45 GHz. *J. Am. Ceram. Soc*, 86 :1307–1312, 2003.
- [60] Y.L. Tian, D.L. Johnson, and M.E. Brodwin. Ultrafine microstructure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  produced by microwave sintering. *Ceramic Transactions*, 1 :925–932, 1988.
- [61] A. Dé, I. Ahmad, E. Whitney, and Clark D.E. Microwave (hybrid) heating of alumina at 2.45 GHz : I. Microstructural uniformity and homogeneity. *Ceram. Trans.*, 21 :319–328, 1991.
- [62] C. Zhao, J. Vleugels, C. Groffils, P.J. Luypaert, and O. Van Der Biest. Hybrid sintering with a tubular susceptor in a cylindrical single-mode microwave furnace. *Acta Materialia*, 48 :3795–3801, 2000.
- [63] Z. Xie, J. Yang, X. Huang, and Y. Huang. Microwave processing and properties of ceramics with different dielectric loss. *J. Eur. Ceram. Soc*, 19 :381–387, 1999.
- [64] Z. Xie, J. Yang, and Y. Huang. Densification and grain growth of alumina by microwave processing. *Materials Letters*, 37 :215–220, 1998.

- [65] J. Wang, J. Binner, Y. Pang, and B. Vaidhyathan. Microwave-enhanced densification of sol-gel alumina films. *Thin Solid Films*, 516 :5996–6001, 2008.
- [66] M.A. Janney and H.D. Kimrey. Microwave sintering of alumina at 28 GHz. *Ceram. Powder. Proc*, 1988.
- [67] M.A. Janney and H.D. Kimrey. Diffusion-controlled processes in microwave-fired oxide ceramics. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, 189 :215–227, 1991.
- [68] M.A. Janney, H.D. Kimrey, M.A. Schmidt, and J.O. Kiggans. Grain growth in microwave-annealed alumina. *J. Am. Ceram. Soc*, 74 :1675–1681, 1991.
- [69] M.A. Janney, H.D. Kimrey, W.R. Allen, and J.O. Kiggans. Enhanced diffusion in sapphire during microwave heating. *J. Mater. Sci*, 32 :1347–1355, 1997.
- [70] I.N. Sudiana, R. Ito, S. Inagaki, K. Kuwayama, K. Sako, and S. Mitsudo. Densification of alumina ceramics sintered by using submillimeter wave gyrotron. *J. Infra. Milli. Terahz. Waves*, 34 :627–638, 2013.
- [71] R.W. Bruce, A.W. Fliflet, R.P. Fisher, D. Lewis, and B. Bender. Millimeter wave processing of alumina compacts. *Ceram. Trans.*, 80 :287–294, 1997.
- [72] G. Link, W. Bauer, A. Weddigen, H.-J. Ritzhaupt-Kleissel, and M. Thumm. MM-wave processing of ceramics. *Ceram. Trans.*, 80 :303–311, 1997.
- [73] A.W. Fliflet, R.W. Bruce, P.R. Fisher, and D. Lewis. A study of millimeter-wave sintering of fine-grained alumina compacts. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 28 :924–935, 2000.
- [74] Y.V. Bykov, A.F.L. Gol'Denberg, and V.A. Flyagin. The possibilities of material processing by intense millimeter wave radiation. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 189 :41–42, 1991.
- [75] Y. Fang, J.P. Cheng, and D.K. Agrawal. Effect of powder reactivity on microwave sintering of alumina. *Materials Letters*, 58 :498–501, 2004.
- [76] E. Pert, Y. Carmel, A. Birnboim, T. Olorunyolemi, D. Gershon, J. Calame, I. K-Lloyd, and Otto-C Wilson Jr. Temperature measurement during microwave processing. *J. Am. Ceram. Soc*, 84 :1981–1986, 2001.
- [77] D. Zymelka, S. Saunier, D. Goeriot, and J. Molimard. Densification and thermal gradient evolution of alumina during microwave sintering at 2.45 GHz. *Ceram. Int.*, 39 :3269–3277, 2013.

- 
- [78] F. Zuo, S. Saunier, C. Meunier, and D. Goeuriot. Non-thermal effect on densification kinetics during microwave sintering of  $\alpha$ -alumina. *Scripta Materialia*, 69 :331–333, 2013.
- [79] F. Zuo, A. Badev, S. Saunier, D. Goeuriot, R. Heuguet, and S. Marinel. Microwave versus conventional sintering : estimate of the apparent activation energy for densification of  $\alpha$ -alumina and zinc oxyde. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34 :3103–3110, 2014.
- [80] C. Scott Nordhal and G.L. Messing. Thermal analysis of phase transformation kinetics in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seeded boehmite and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Thermochimica acta*, 318 :187–199, 1998.
- [81] J. Freim, J. McKittrick, J. Katz, and K. Sickafus. Microwave sintering of nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Nanostructured materials*, 4 :371–385, 1994.
- [82] K.I. Rybakov, A.G. Ereemeev, S.V. Egorov, Y.V. Bykov, Z. Pajkic, and M. Willert-Porada. Effect of microwave heating in phase transformations in nanostructured alumina. *Journal of Physics D*, 41 :102008, 2008.
- [83] R.W. Bruce and A.W. Fliflet. Microwave sintering of pure and doped nanocrystalline alumina compacts. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 430 :139–144, 1996.
- [84] M.I. Mendelson. Average grain size in polycrystalline ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 :443–446, 1969.
- [85] D. Lance, F. Valdivieso, and P. Goeuriot. Correlation between densification rate and microstructural evolution for pure alpha alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 :2749–2761, 2004.
- [86] H. Su and D.L. Johnson. Master sintering curve : a practical approach to sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 :3211–3217, 1996.
- [87] J.D. Hansel, R.P. Rusin, R.H. Teng, and L. Johnson. Combined stage sintering model. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 :1129–1135, 1992.
- [88] C.X. Ouyang, S.G. Zhu, J. Ma, and H.X. Qu. Master sintering curve of nanocomposite WC-MgO powder compacts. *Journal of alloys and compounds*, 518 :27–31, 2012.
- [89] D.C. Blaine. Linearization of master sintering curve. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 :1403–1409, 2009.
- [90] Zuo. F, S. Saunier, S. Marinel, P. Chanin-Lambert, N. Peillon, and D. Goeuriot. Investigation of the mechanism(s) controlling microwave sintering of  $\alpha$ -alumina :

- influence of the powder natures on the grain growth, densification thermodynamics and kinetics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Parue en preview, 2015.
- [91] E. Sato and C. Carry. Effect of powder granulometry and pre-treatment on sintering behavior of submicron-grained  $\alpha$ -alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15 :9–16, 1995.
- [92] S. Charmond. *Developpement d'un four micro-ondes monomode et frittage de poudres ceramique et metallique*. PhD thesis, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.
- [93] A. Guyon. *Frittage ultra-rapide naturel : chauffage par micro-ondes et induction*. PhD thesis, Institut Polytechnique de Grenoble, 2013.
- [94] R. Hutcheon, M. De Jong, F. Adams, G. Wood, J. McGregor, and B. Smith. A system for rapid measurements of RF and microwave properties up to 1400 °C. *J. Micro. Pow. Elec. Ener.*, 27, 1992.
- [95] R. Heuguet, S. Marinel, A. Thuault, and A. Badev. Effects of the susceptor dielectric properties on the microwave sintering of alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 :3728–3736, 2013.
- [96] A. Kassiba, M. Tabellout, S. Charpentier, N. Herlin, and J.R. Emery. Conduction and dielectric behaviour of sic nano-sized materials. *Solid state Commun*, 115 :389–393, 2000.
- [97] D. Beruto, R. Botter, and A.W. Searcy. Influence of temperature gradients on sintering : experimental tests of a theory. *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 :232–235, 1989.
- [98] D. Zymelka, S. Saunier, J. Molimard, and D. Goeuriot. Contactless monitoring of shrinkage and temperature distribution during hybrid microwave sintering. *Adv. Eng. Mater*, 13 :901–905, 2011.
- [99] D. Zymelka. *Suivi par méthode optique du frittage micro-ondes d'oxydes céramiques*. PhD thesis, ENS Mines de Saint Etienne, 2012.
- [100] Flir. Systems. *Thermographie manuel de cours ITC*. Infrared Training Center, Stockholm, 2002.
- [101] Z. Holkova, L. Pach, V. Kovar, and S. Svetik. Kinetic study of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintering by dilatometry. *Ceram.*, 47 :9–13, 2003.
- [102] V.A. Kashcheev and P.P. Poluektov. The use of alternating electric field for the stimulation of diffusion flow of charged impurities. *Sov. Tech. Phys. Lett.*, 17 :577, 1991.

- 
- [103] J.H. Booske, R.F. Cooper, and I. Dobson. Mechanisms for non-thermal effects on ionic mobility during microwave processing of crystalline solids. *J. Mater. Res.*, 7 :495–501, 1992.
- [104] S.A. Freeman, J.H. Booske, and R.F. Cooper. Microwave field enhancement of charge transport in sodium chloride. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :2042–2045, 1995.
- [105] T.T. Meek. Proposed model for the sintering of a dielectric in a microwave field. *J. Mater. Sci. Lett.*, 6 :638–640, 1987.
- [106] D.L. Johnson. Microwave heating of grain boundaries in ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 :849–850, 1991.
- [107] I.M. Lifshitz, A.M. Kossevich, and Y.E. Geguzin. Surface phenomena and diffusion mechanism of the movement of defects in ionic crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 28 :783–798, 1967.
- [108] J.W. Jeong, J.H. Han, and D.Y. Kim. Effect of electric field on the migration of grain boundaries in alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 :915–918, 2000.
- [109] J.I. Choi, J.H. Han, and D.Y. Kim. Effect of titania and lithia doping on the boundary migration of alumina under an electric field. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 :640–643, 2003.
- [110] S. Ghosh, A.H. Chokshi, P. Lee, and R. Raj. A huge effect of weak dc electric field on grain growth in zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 :1856–1859, 2009.
- [111] K.I. Rybakov, V.E. Semenov, G. Link, and M. Thumm. Preferred orientation of pores in ceramics under heating by a linearly polarized microwave field. *J. Appl. Phys.*, 101 :084915, 2007.
- [112] J.H. Booske, R.F. Cooper, S.A. Freeman, K.I. Rybakov, and V.E. Semenov. Microwave ponderomotive force in solid-state ionic plasmas. *Physics of plasma*, 5 :1664–1670, 1998.
- [113] K.I. Rybakov, E.A. Olevsky, and E.V. Krikun. Microwave sintering : fundamentals and modeling. *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 :1003–1020, 2013.
- [114] K.I. Rybakov and V.E. Semenov. Mass transport in ionic crystals induced by the ponderomotive action of a high-frequency electric field. *Physical Review B*, 52 :3030–3033, 1995.
- [115] A. Birnboim, J.P. Calame, and Y. Carmel. Microfocusing and polarization effects on spherical neck ceramic microstructures during microwave processing. *J. Appl. Phys.*, 85 :478–482, 1999.



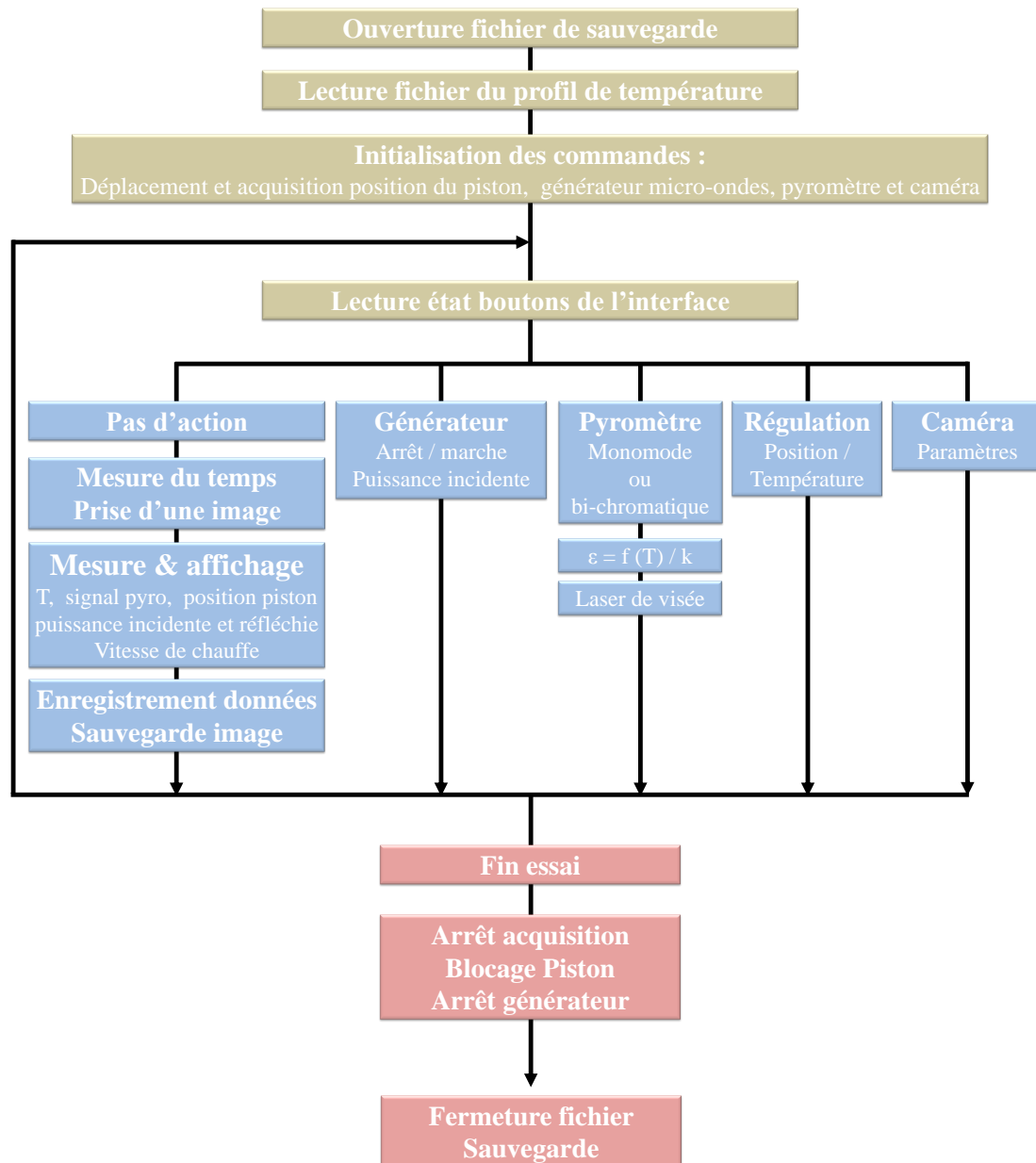
## BIBLIOGRAPHIE

---

- [116] F. Zuo. *Etudes thermodynamique et cinétique du frittage par micro-ondes de l'alumine : influence des paramètres de la poudre*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2014.
- [117] Z. He and J. Ma. Constitutive modeling of the densification and grain growth of fine-grained alumina ceramics. *Mater Sci Eng A*, 361 :130–135, 2003.

# Annexes

## Annexe I : Organigramme de fonctionnement du programme Labview



# Annexe II : Frittage micro-ondes sous charge (projet de publication)

## An experimental set-up for microwave sinter forging of alumina powder

V. Delobelle<sup>a\*</sup>, J. Croquesel<sup>b</sup>, D. Bouvard<sup>b</sup>, J.M. Chaix<sup>b</sup>, C.P. Carry<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Université de Grenoble/CNRS, TIMC-IMAG UMR 5525, Grenoble, France

<sup>b</sup>Université de Grenoble & CNRS, SIMAP, 38000 Grenoble

\*Corresponding author: vincent.delobelle@imag.fr, Tél: + 33 (0)4 56 52 00 48

---

### Abstract

This paper presents an original set-up allowing sinter forging ceramic compacts in a 2.45 GHz single-mode microwave cavity. This set-up has got the following features: maximum temperature of 1600°C, heating rate between 1 and 250°C min<sup>-1</sup>, maximum stress of 50 MPa applied upon an 8 mm diameter sample. A specific protocol has been defined to calibrate the pyrometer used to measure the sample temperature. Alpha-alumina compacts have been microwave sinter-forged under various stresses in the range [0, 30 MPa]. The obtained results are compared to those obtained in a conventional furnace under 0, 4 and 8 MPa. Final axial and radial shrinkages are identical with the two techniques. The final relative density of the material is not affected by load and is equal to 0.94 and 0.96 in microwave sinter forging and conventional sinter forging, respectively. Two assumptions are proposed to explain this difference: a cooling rate difference between microwave sinter forging and conventional sinter forging experiments and an effect of microwaves on sintering mechanisms.

*Key words:* Microwaves, sintering, forging, densification, pyrometer, alumina

---

### 1. Introduction

Ceramics are widely used in the aeronautic and biomedical fields to manufacture thermal barriers, gas burner nozzles, ballistic protection, implants, prostheses, functionalized biomaterials [1, 2, 3, 4], etc. Rapid manufacturing of dense ceramics with fine microstructure and high mechanical properties is of great interest for such applications. Hot pressing, hot isostatic pressing, sinter-forging, spark plasma sintering [5], flash sintering, sinter forging and microwave sintering are some of the techniques proposed as alternatives to conventional sintering to improve ceramic processing and properties. Microwave sintering is particularly relevant because it allows rapid volumetric heating with high production rates and low energy consumption. This technique has been used to sinter ceramics, such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14], ZrO<sub>2</sub> [15, 16], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites [17, 18], hydroxyapatite [19]. Several studies tried to compare microwave and conventional sintering of pure alumina. However, comparison of one study with another in terms of final density and microstructure is difficult, because different powders or heating cycles are used. Some authors [13, 14] found that the densities obtained after microwave sintering of pure alumina are equal with densities after conventional sintering while [6, 7, 12, 13, 14] show that densities of doped alumina is higher with microwave sintering than with conventional sintering. Also, Xie et al. [6, 7] found that the grain size is larger in microwave sintering than in conventional sintering for alumina while the same authors [6] found the opposite for zirconia.

Several processes involve the application of a load upon the compact during sintering. If the compact is inside a die, the technique is called hot pressing, whereas it is called sinter forging when the lateral surfaces of the compact are free. Hot pressing allows manufacturing high density materials with fine microstructure. The main disadvantages of this process are its high cost and limited capacity to fabricate complex shape parts [20, 21]. Sinter-forging is a reference process to reduce flaws and grain size of ceramics and to increase their strength and toughness [22, 23, 24, 25, 26]. The load applied on the sample allows reducing sintering temperature [24, 27, 28] and generates a crystallographic texture [29, 30]. To the current knowledge of the authors, no study refers to the manufacturing of ceramics by using the combined benefits of microwave sintering and loading, which is the topic of the present paper.

Thus, this paper describes an original set-up designed to perform sinter-forging in a single-mode cavity microwave furnace. For accurate measurement of the sample temperature during sintering in the cavity, a specific calibration procedure is presented. The set-up is then used to study the behavior of a nanosize  $\alpha$ -alumina powder during microwave sinter forging. The obtained results (deformation, density) are compared to those obtained in conventional sinter forging experiments.

## 2. Experimental Methods

### 2.1. Sample Preparation

Commercial  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BMA15 powder produced by Baikowski is used in this study. The BET specific surface area is 16 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> and the average crystallite size of the powder is 100-150 nm. Cylindrical compacts are fabricated by uniaxial cold pressing in an 8 mm diameter steel die at 200 MPa. Then, the compacts are debinded at 600°C for 2 hours. The compacts finally have a green relative density of 52 ±1% (3,987 g/cm<sup>3</sup> alumina theoretical density), a diameter  $\varnothing_0 \approx 8$  mm and an initial height  $H_0 \approx 8$  mm.  $\varnothing_0$  and  $H_0$  are precisely measured for every compact.

### 2.2. Microwave sinter forging (MWSF) set-up

The experiments have been performed in a 2 kW, 2.45 GHz single mode cavity microwave furnace provided by SAIREM [16]. It includes a high voltage power supply linked to a magnetron that delivers a variable forward power. A rectangular wave-guide of 86.36 mm×43.18 mm section allows the transport of the microwave radiation to a rectangular TE<sub>10p</sub> cavity. This resonant cavity is closed by a coupling iris (a vertical slot in a copper sheet) on the magnetron side and by a reflector (short-circuit piston) on the other side. Sintering tests are performed in air. A prescribed heating cycle is processed by continuously adjusting the length of the cavity through the position of the short-circuit piston, as this length controls the electric field distribution and thus the power dissipated in the sample.

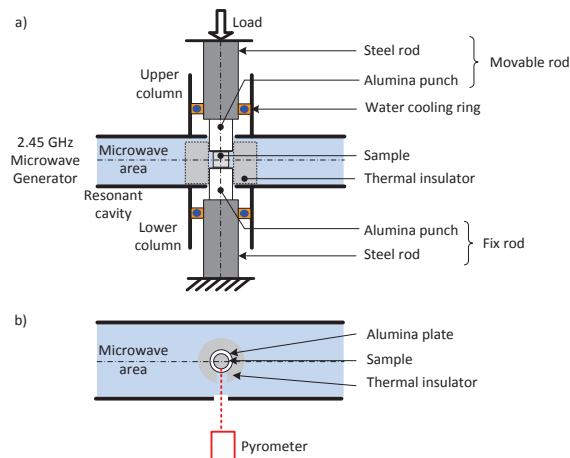


Figure 1: Schematic front (a) and top views (b) of the microwave sinter forging set-up.

The specific set-up designed to realize MWSF is sketched in Figure 1. Figure 1.a shows the front face of the set-up and Figure 1.b shows its cross cutting top view. The green sample is positioned upon a fixed rod composed of a dense alumina punch of 10 mm diameter aligned with a water-cooled steel rod. An identical rod (alumina punch plus cooled steel rod) can translate in the upper column of the microwave cavity. A lever arm pushes on the upper rod thus transmitting a constant force to the sample. With the developed device, a maximum force of  $F = 2500$  N can be applied. An external linear transducer allows recording the upper steel rod displacement and following the axial strain of the sample. The dense alumina punches used to transmit the load to the sample couple with the microwaves from room temperature to high temperature and then they can act as susceptors. This is because of the presence of potassium, sodium, chloral and calcium residues in the material, which favor the interaction between the material and the electric field. However, as the potassium is supposed to favor the sticking of the sample with the punches during sintering, a pure alumina plate of 0.5 mm thickness is inserted between each punch and the sample. A porous thermal insulator, composed of alumina and mullite fiber, with a maximum working temperature of 1600°C (Fiberfrax Duraboard 1600), is placed around the sample and the punches. Sample temperature is measured with a bichromatic pyrometer through a hole in the cavity and the thermal insulator (Figure 1.b). The pyrometer calibration is presented in the next subsection. Considering the sintering configuration, it is assumed that hybrid heating occurs during sintering, i.e., the sample is heated both by direct coupling with the microwaves and by radiative and conductive transfer from alumina punches.

### 2.3. Pyrometer calibration

A bichromatic pyrometer using wavelengths  $\lambda_1 = 1.28 \mu\text{m}$  and  $\lambda_2 = 1.65 \mu\text{m}$  is used to measure sample temperature. The ratio  $k = \varepsilon_1/\varepsilon_2$ , where  $\varepsilon_1$  and  $\varepsilon_2$  are the apparent emissivities of the sample for wavelength  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$ , respectively, has to be estimated in a thermal configuration corresponding to the one found in the microwave cavity. Figure 2 shows the set-up used to calibrate the pyrometer. The sample is comprised between two alumina plates of 0.5 mm thickness, identical to the ones used in the microwave cavity. Sample and alumina plates are comprised between two steel parts. Alumina parts are large enough to avoid steel parts radiation on the sample. Sample, alumina plates and steel parts are confined in the same thermal insulator as the one used in the MW cavity. An induction coil is placed around the insulator and its magnetic field heats up the steel parts, which heats the sample by conduction.

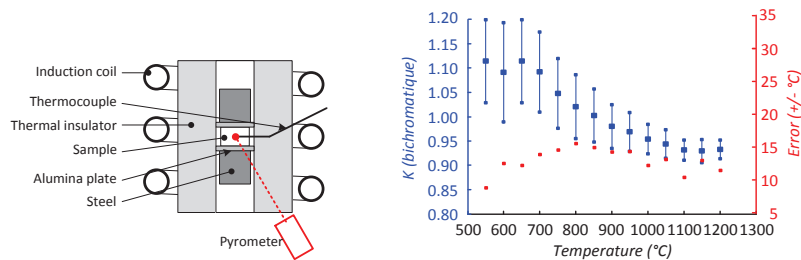


Figure 2: Experimental set-up for pyrometer calibration (left) and results of pyrometer calibration,  $k$  ratio evolution (blue marks) and error done on the temperature (red marks) (right)

The sample is heated at  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  from room temperature to  $1200^\circ\text{C}$ . In the range  $550 - 1200^\circ\text{C}$ , 5 min isothermal steps are performed every  $50^\circ\text{C}$ . During these steps, a thermocouple measures the internal temperature,  $T_{th}$ , at mid-height of the sample inside a hole drilled in it.  $T_{th}$  is taken as the reference temperature. The pyrometer measures the surface temperature  $T_{pyro}$  in the side of the sample, through a hole in the thermal insulator. The  $k$  ratio is adjusted to obtain  $T_{th} = T_{pyro}$ . Measures are repeated five times, each time with a new green sample. Figure 3 shows the results obtained for BMA15 samples. The blue marks show the average  $k$  values and the associated error for temperature comprises between  $550$  and  $1200^\circ\text{C}$ . Red marks depict the maximal temperature error taking in account the dispersion of  $k$  ratio.  $k$  decreases with increasing temperature from 1.10 to 0.95. The associated error on the temperature is always below  $15^\circ\text{C}$ . In the following microwave experiments, the variation of  $k$  vs. temperature presented in Figure 2 is taken in the range  $500 - 1200^\circ\text{C}$ . For temperatures below  $1200^\circ\text{C}$  a constant  $k$  value is assumed in every  $50^\circ\text{C}$  wide temperature range. Above  $1200^\circ\text{C}$ ,  $k$  is taken to be equal to 0.9.

### 2.4. Conventional sinter-forging (CSF) set up

CSF experiments are realized in a conventional furnace. Samples can be heated up to a maximum temperature of  $1450^\circ\text{C}$  in argon atmosphere. Figure 4 shows the compression set-up. A ceramic punch applies an axial load between 0 and 500 N upon the sample positioned on a fixed ceramic support. Carbon plates of 0.5 mm thickness are positioned between the sample and the ceramic parts to avoid sticking. A thermocouple in the center of the heated chamber, which is positioned at 30 mm from the sample, records the temperature of the chamber. For heating rate inferior to  $25^\circ\text{C min}^{-1}$ , the temperature is supposed to be homogeneous in the center of the chamber and equal to the sample temperature. For higher heating rate, the measured temperature is not representative of the sample temperature.

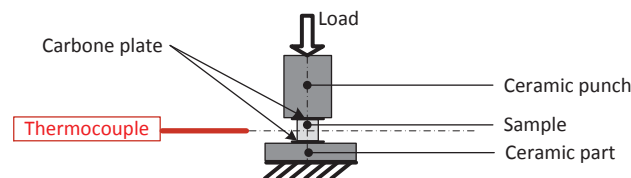


Figure 4: Schematic of the loading device in the conventional furnace.

### 2.5. Sinter forging experiments

The heating and loading cycles applied to the samples are presented in Figure 5.a and Figure 5.b, for MWSF and CSF experiments, respectively. Note that the presented temperature cycle are taken from experimental measurements. Note that the stress values specified in the following are calculated with the initial cross section of the sample. As this section changes during sintering, the stress also changes.

- MWSF experiments (Figure 5.a) were realized under initial stresses of 0, 4, 8, 17 and 30 MPa. To avoid sample damage under high load, the load was applied at 950°C when the material has been slightly consolidated. Thus, the sample was firstly heated at 200°C min<sup>-1</sup> up to 950°C with a dwell time of 5 min. Then, the load was applied and the sample was heated up at 25°C min<sup>-1</sup> to 1450°C and maintained at this temperature during 5 min. Then, the samples naturally cooled down to room temperature. Between 1450 and 1000°C, the mean cooling rate is about 380°C/min. Finally, the load was removed.
- For CSF experiments (Figure 5.b), the sample was loaded at 0, 4 or 8 MPa at room temperature. Then, it was heated at 25°C min<sup>-1</sup>, from room temperature to 1450°C and maintained at this temperature during 5 min. Then, the sample naturally cooled down to room temperature. Due to thermal inertia of the furnace, the mean cooling rate is about 80°C/min between 1450 and 1000°C. Finally, the load was removed.

Without load (0 MPa), the experiments are called microwave sintering (MWS) and conventional sintering (CS).

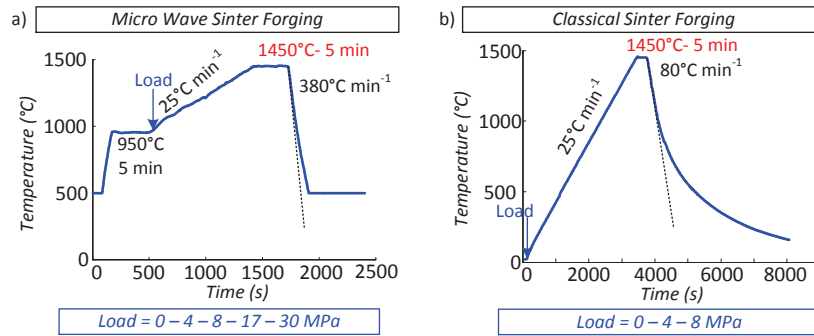


Figure 5: Heating cycle and loading during MWSF (a) and CSF (b).

### 2.5 Sample analysis

The final diameter and height of every sample,  $\varnothing_f$  and  $H_f$ , respectively, have been measured. When a sample is not cylindrical after sintering, the diameter at mid-height  $\varnothing^c$  and the one close to the upper surface  $\varnothing^u$  are measured and the mean diameter of the sample is calculated as  $\varnothing_f = (\varnothing^c + \varnothing^u)/2$ . From the initial and final dimensions of the sample, the axial and radial shrinkages are estimated as  $\ln(H_f/H_0)$  and  $\ln(\varnothing_f/\varnothing_0)$ , respectively. The density of sintered samples is measured using the Archimedes method. Results are given with  $\pm 1\%$  accuracy.

### 3. Results and Discussion

After CS and MWS experiments (0 MPa), the samples are cylindrical, as expected. Under 4 and 8 MPa, the final samples are cylindrical in CSF while they are diabolo-shaped in MWSF. Under 17 MPa, the MWSF sample is almost cylindrical while it is barrel shaped under 30 MPa. In CSF, the carbon plates act as a lubricant between the punches and the sample. Thus, the radial shrinkage is not hindered. In MWSF, the sample lightly sticks to the alumina plates, which prevents the radial shrinkage close to upper and lower surfaces, leading to barrel and diabolo shapes. Note that carbon plates cannot be used in the microwave furnace because they significantly perturb the electromagnetic field.

The axial and radial strains are presented as function of the initial stress in Figure 6. The strain is positive when the material expands and negative when it shrinks. The axial strain decreases and the radial strain increases with increasing stress. In CS and in MWS, both axial and radial strains are about equal to  $-0.2$ , i.e., the shrinkage has been isotropic. The results obtained in CSF and MWSF experiments with 4 or 8 MPa stress are close to each other. In MWSF under 17 or 30 MPa, the radial strain is almost zero, which means that the free sintering shrinkage is balanced by the radial expansion due to the axial compressive stress.

The final relative density of the samples is also plotted vs. stress in Figure 6. Taking into account the estimated uncertainty of density measurement, we deduce that the density does not significantly depend on the applied stress. However it is influenced by the heating mode since it is about 0.96 in CSF and 0.94 in MWSF. The reason for this discrepancy can be due to a difference of cooling rate between the two experiments. The CSF initial cooling rate is much lower ( $\sim 80^\circ\text{C min}^{-1}$ ) than the MWSF cooling rate ( $\sim 380^\circ\text{C min}^{-1}$ ). Thus, the sample still densifies at the beginning of CSF cooling, whereas it is stopped in MWSF. In [13], the densification difference is about 3% between the beginning and the end of the cooling stage. This could explain the 2% variation in relative density between MWSF and CSF. Finally a specific effect of microwaves can be considered. The literature is unclear on the question of microwave effects on densification of alumina powder. Most authors found a positive effect that they attribute to an enhancement of diffusion mechanisms [6, 7, 12, 31, 32, 33] whereas other ones did not observe any difference [13, 14, 34]. It is difficult to compare these results with each other and with ours because all the experimental devices are different: single mode or multimode cavity, use of a susceptor or not, shape and material of the susceptor, etc. Thus, with the available information, the assumption of a microwave effect explaining a lower densification in MWSF compared to CSF cannot be confirmed nor taken away.

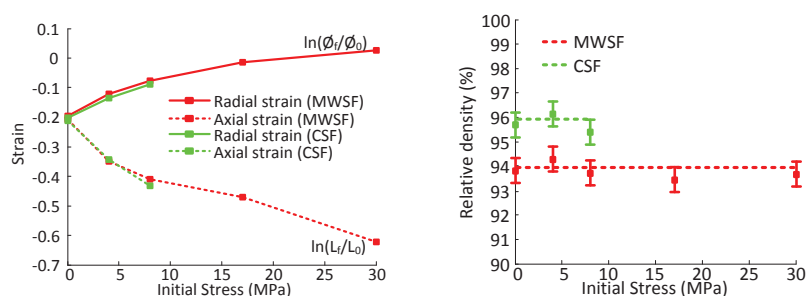


Figure 6: Final strain as function of the applied stress (initial value) (left) and final relative density as function of the applied stress (initial value) (right)

#### 4. Conclusions

In this paper, a, original microwave sinter forging experimental set-up has been presented. The press allows:

- sintering ceramic cylindrical compacts of 8 mm diameter,
- with a heating rate of  $1^\circ\text{C/min}$  to  $250^\circ\text{C/min}$ ,
- up to a maximum temperature of  $1600^\circ\text{C}$ ,
- under a maximal axial stress of 50 MPa,
- in air atmosphere.

A bichromatic pyrometer has been used to measure the sample temperature in the microwave furnace. A specific procedure was developed to calibrate this pyrometer in an environment similar to the one found in the microwave cavity. Such a procedure can be adapted to other thermal configuration in a microwave cavity and to other materials. Experiments of microwave sinter-forging have been achieved with Baikowski BMA15  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  powder up to a temperature of  $1450^\circ\text{C}$ . The obtained results have been compared to those obtained by conventional sinter-forging. MWSF tests were realized with a stress between 0 and 30 MPa whereas conventional sinter-forging ones were realized under 0, 4 and 8 MPa. As we aim at comparing both types of experiments, we chose an intermediate heating rate of  $25^\circ\text{C min}^{-1}$  during the sintering period. We found that a stress of 4 MPa was high enough to obtain a significant deformation of the sample in comparison with free sintering. At 17 MPa, the final diameter has the same value as the one before sintering. The experiments also showed that the density of the final material is not significantly affected by load. The relative density is equal to about 94% in MWSF and to 96% in CSF. Two assumptions have been proposed to explain this difference: (i) the cooling rate difference between MWSF and CSF and (ii) CSF and a specific microwave effect on sintering mechanisms.

Our device will be used in the future to achieve very fast experiments, with heating rates superior to  $100^\circ\text{C min}^{-1}$ , which is of great interest for industrial applications. Also the microstructure of MWSF



samples will be analyzed and compared to the one resulting from free sintering and from conventional sinter forging with special attention to the average grain size and to possible morphological or crystallographic texture. Hot pressing is a natural extension of this study. However, several technical issues have to be solved for this purpose such as the sticking of the sample to the die and the sample temperature measurement.

#### **Acknowledgement**

The authors wish to acknowledge the financial support of the ANR research program BAMBI (Project reference: ANR-11-ASTR-0025).

#### **References**

- [1] W. Ma and H. Dong, Ceramic thermal barrier coating materials, *Thermal Barrier Coatings*, 25-52, 2011.
- [2] T. Kokubo, H-M. Kim, and M. Kawashita. *Handbook of advanced ceramics, Chap 14: Ceramics for biomedical applications*. Elsevier, 2003.
- [3] L. Treccani, T. Y. Klein, F. Meder, K. Pardun, and K. Rezwani. Functionalized ceramics for biomedical, biotechnological and environmental applications. *Acta Biomaterialia*, 9:7115–7150, 2013.
- [4] D. Arcos and M. Vallet Regi. Bioceramics for drug delivery. *Acta Materialia*, 61:890–911, 2013.
- [5] M. Demuyne, J.-P. Erauw, O. Van der Biest, F. Delannay, and F. Cambier. Densification of alumina by SPS and HP: A comparative study. *Journal of the European Ceramic Society*, 32:1957–1964, 2012.
- [6] Z. Xie, J. Yang, and Y. Huang. Densification and grain growth of alumina by microwave processing. *Materials Letters*, 37:215–220, 1998.
- [7] Z. Xie, J. Yang, X. Huang, and Y. Huang. Microwave processing and properties ceramics with different dielectric loss. *Journal of the European Ceramic Society*, 19:381–387, 1999.
- [8] J. Cheng, D. Agrawal, Y. Zhang, and R. Roy. Microwave sintering of transparent alumina. *Materials letters*, 56:587–592, 2002.
- [9] Y. Fang, J. Cheng, and D.K. Agrawal. Effect of powder reactivity on microwave sintering of alumina. *Materials Letters*, 58:498–501, 2004.
- [10] M. Mizuno, S. Obata, S. Takayama and S. Ito, N. Kato, T. Hirai, and M. Sato. Sintering of alumina by 2.45 GHz microwave heating. *Journal of the European Ceramic Society*, 24:387–391, 2004.
- [11] R.R. Menezes, P.M. Souto, and R.H. Goldschmidt. Microwave fast sintering of submicrometer alumina. *Materials Research*, 13:345–350, 2010.
- [12] L. Yin, M. Fan-Fei and Z. Jin-Bo, and Z. Ming-Xu. Effect of  $Al_2O_3$  powder on microstructure and properties of alumina ceramics by microwave sintering. *Materials Science and Engineering A*, 546:328–331, 2012.

- [13] D. Zymelka, S. Saunier, D. Goeuriot, and J. Molimard. Densification and thermal gradient evolution of alumina during microwave sintering at 2.45 GHz. *Ceramics international*, 39:3269–3277, 2013.
- [14] F. Zuo, C. Carry, S. Saunier, S. Marinel, and D. Goeuriot. Comparison of the microwave and conventional sintering of alumina: Effect of MgO doping and particle size. *Journal of the American Ceramic Society*, 96:1732–1737, 2013.
- [15] D.D. Upadhyaya, A. Ghosh, K.R. Gurumurthy, and R. Prasad. Microwave sintering of cubic zirconia. *Ceramics*, 27:415–418, 2001.
- [16] S. Charmond, C.P. Carry, and D. Bouvard. Densification and microstructure evolution of Y-tetragonal zirconia polycrystal powder during direct and hybrid microwave sintering in a single mode cavity. *Journal of European Ceramic Society*, 30:1211–1221, 2010.
- [17] S.T. Oh, K-I. Tajima, M. Ando, and T. Ohji. Fabrication of porous  $Al_2O_3$  by microwave sintering and its properties. *Materials Letters*, 48:215–218, 2001.
- [18] R.R. Menezes and R.H.G.A. Kiminami. Microwave sintering of alumina - zirconia nanocomposites. *Journal of materials processing technology*, 203:513–517, 2008.
- [19] A. Thuault, E. Savary, J.C. Hornez, G. Moreau, M. Descamps, S. Marinel, and A. Leriche. Improvement of the hydroxyapatite mechanical properties by direct microwave sintering in single mode cavity. *Journal of European Ceramic Society*, 34:1865–1871, 2014.
- [20] M.P. Harmer. Hot pressing: technology and theory, Brook R.J. (Ed) *Concise encyclopedia of advanced ceramic materials*, 222-225,1991.
- [21] C. Hu, F. Li, D. Qu, Q. Wang, R. Xie, H. Zhang, S. Peng, Y. Bao and Y. Zhou. Developments in hot pressing (HP) and hot isostatic pressing (HIP) of ceramic matrix composites, *Advances in Ceramic Matrix Composites*, 164–189, 2014.
- [22] K.R. Venkatachari and R. Raj. Enhancement of strength through sinter forging. *Journal of the American Ceramic Society*, 70:514–520, 1987.
- [23] Y.J. He, A.J.A. Winnubst, H. Verweij, and A.J. Burggraaf. Improvement of mechanical properties of zirconia-toughened alumina by sinter forging. *Journal of Materials Science*, 29:5868–5874, 1994.
- [24] Y.J. He, A.J.A. Winnubst, H. Verweij, and A.J. Burggraaf. Sinter forging of zirconia toughened alumina. *Journal of Materials Science*, 29:6505–6512, 1994.
- [25] C.S. Nordahl and G.L. Messing. Transformation and densification of nanocrystalline  $\theta$ -alumina during sinter forging. *Journal of the American Ceramic Society*, 79:3149–3154, 1996.
- [26] R. Chaim, M. Levin, A. Shlayer, and C. Estournes. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powder: a review. *Advances in applied ceramics: Structural, Functional and Bioceramics Journal*, 107:159–169, 2008.
- [27] S.C. Liao, Y.J. Chen, B.H. Kear, and W.E. Mayo. High pressure/ low temperature sintering of nanocrystalline alumina. *NanoStructured Materials*, 6:1063–1079, 1998.

