

Suivi par methode optique du frittage micro-ondes d'oxydes ceramiques.

Daniel Zymelka

▶ **To cite this version:**

Daniel Zymelka. Suivi par methode optique du frittage micro-ondes d'oxydes ceramiques.. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012. Français. NNT : 2012EMSE0640 . tel-00821161

HAL Id: tel-00821161

https://theses.hal.science/tel-00821161

Submitted on 7 May 2013

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.

Ecole Nationale Supérieure des Mines
SAINT-ETIENNE

NNT : *2012 EMSE 0640*

THÈSE

présentée par

Daniel ŻYMEŁKA

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

SUIVI PAR METHODE OPTIQUE DU FRITTAGE MICRO-ONDES D'OXYDES CERAMIQUES

soutenue à Saint-Etienne, le 13 janvier 2012

Membres du jury

Président:	M. Claude P. CARRY	Professeur, Un. Joseph Fournier, Grenoble
Rapporteurs :	M. Claude P. CARRY	Professeur, Un. Joseph Fournier, Grenoble
	M. Frédéric BERNARD	Professeur, Un.de Bourgogne, Dijon
Examinateurs :	M. Sébastien VAUCHER	Ingénieur de Recherche, EMPA, Thun
	M. Jérôme MOLIMARD	Maitre-assistant HDR, ENSM, Saint-Etienne
	M. Sébastien SAUNIER	Ingénieur de Recherche, ENSM, Saint-Etienne
Directrice de thèse :	Mme. Dominique GOEURIOT	Directeur de Recherche, ENSM, Saint-Etienne
Membre invité :	M. François BARTHELEMY	Ingénieur de Recherche, Direction Générale de l'Armement

Spécialités doctorales :	**Responsables :**
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
MECANIQUE ET INGENIERIE	
GENIE DES PROCEDES	F. GRUY Professeur – Centre SPIN
SCIENCES DE LA TERRE	B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	J. BOURGOIS Professeur – Fayol
MATHEMATIQUES APPLIQUEES	E. TOUBOUL Ingénieur – Fayol
INFORMATIQUE	O. BOISSIER Professeur – Fayol
IMAGE, VISION, SIGNAL	JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
GENIE INDUSTRIEL	P. BURLAT Professeur – Fayol
MICROELECTRONIQUE	Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	Fayol
BORBELY	Andras	MR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	Fayol
BOUDAREL	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	Fayol
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSE	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	Fayol
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Sciences de la terre	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	Fayol
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
MALLIARAS	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1ère classe
PR 2	Professeur 2ème classe
MA(MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
Fayol	Institut Henri Fayol
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

Dernière mise à jour le : 23 août 2011

Table des matières

TABLE DES MATIERES **3**

INTRODUCTION GENERALE **7**

PARTIE I. PRINCIPE THEORIQUE ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE FRITTAGE PAR MICRO-ONDES **11**

SYMBOLES 13

CHAPITRE 1 : FONDEMENTS THEORIQUES DU CHAUFFAGE PAR MICRO-ONDES **15**

1 INTRODUCTION 15
2 MICRO-ONDES 16
3 GENERATEURS MICRO-ONDES 17
4 TYPES DES CAVITES 18
5 INTERACTION ENTRE LES MICRO-ONDES ET LA MATIERE 18

CHAPITRE 2 : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX DE FRITTAGE **22**

1 INTRODUCTION 22
2 FOUR CONVENTIONNEL 22
3 FOUR MICRO-ONDES 23
3.1 Améliorations apportées à la cavité *24*
3.2 Creuset *26*

CHAPITRE 3 : MESURE DE LA TEMPÉRATURE **30**

1 INTRODUCTION 30
1.1 Thermocouple *31*
1.2 Thermométrie d'émission *31*
1.2.1 Pyromètre optique 33
1.2.2 Caméra Infra-Rouge (IR) 34
1.3 Mesures de la température dans différents environnements de frittage *35*
1.3.1 Environnement conventionnel 35
1.3.2 Chauffage dans un four micro-ondes 35
1.3.3 Chauffage hybride 36
2 TECHNIQUES DE MESURE DE TEMPERATURE UTILISEES PENDANT LE PROCESSUS DE FRITTAGE 36
2.1 Protocole expérimental *36*
2.1.1 Matériel expérimental au cours du chauffage hybride 36
2.1.2 Détermination de la valeur de l'émissivité et du coefficient ε –slope 37
2.1.2.1 Essai d'étalonnage de la température par thermocouple dans un four conventionnel 38
2.1.2.2 Etalonnage sur la base du point de fusion du germanium durant un chauffage micro-ondes hybride 40
2.1.3 Sensibilité aux changements d'émissivité 41

CHAPITRE 4 : CONTROLE ET SUIVI DE FRITTAGE DANS UN FOUR MICRO-ONDES **46**

1 INTRODUCTION 46
2 ENREGISTREMENT DES DONNEES ET CONTROLE DE LA VITESSE DE CHAUFFAGE 47
3 NOUVELLE APPROCHE POUR LES SUIVIS SIMULTANES ET SANS CONTACT DU RETRAIT ET DU CHAMP DE TEMPERATURE. 49
3.1 Equipements électroniques utilisés *49*
3.2 Méthode de mesure du retrait sans contact *49*
3.2.1 Dispersion des mesures de retrait 50
3.3 Méthode de mesure du champ de température sur la surface de l'échantillon *52*

PARTIE II. ELABORATION ET FRITTAGE DES MATERIAUX CERAMIQUES 55

SYMBOLES 57

CHAPITRE 5 : PRINCIPES DU FRITTAGE ET METHODES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX 59

1 FRITTAGE 59
1.1 L'aspect macroscopique 59
1.2 L'aspect microscopique – Mécanismes de frittage 60
1.3 Les étapes du frittage 61
2 METHODES DE CARACTERISATIONS DES COMPRIMES 62
2.1 Etude dilatométrique 62
2.2 Coefficient d'anisotropie 63
2.3 Densité 63
2.3.1 Densité relative initiale 63
2.3.2 Densité relative finale 64
2.3.3 Densité relative instantanée 64
2.4 Etude de la microstructure 65
2.5 Corrélation entre le taux de densification et de l'évolution des microstructures 66
2.6 Méthode de Wang et Raj 67
2.7 « Master Sintering Curve » 68
2.8 Puissance incidente 71

CHAPITRE 6 : FRITTAGE DE L'ALUMINE 72

1 ALUMINE 72
2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE – FRITTAGE D'ALUMINE 72
2.1 Comparaison les méthodes des frittages 72
2.2 Influence de MgO sur le frittage de l'alumine 75
3 ETUDES EXPERIMENTALES DU FRITTAGE CONVENTIONNEL ET MICRO-ONDES 75
3.1 Caractérisation des poudres 76
3.2 Préparation des échantillons avant frittage 76
3.2.1 Compression 76
3.2.2 Déliantage des comprimés 77
3.3 Frittage 77
3.3.1 Coefficient d'anisotropie 77
3.3.2 Frittage de l'alumine non dopée 78
3.3.2.1 Densification en frittage conventionnel et en frittage micro-ondes 78
3.3.2.2 Vitesse de densification en fonction de la température 81
3.3.2.3 Vitesse de densification instantanée en fonction de la densité 84
3.3.2.4 Gradient de température 86
3.3.2.5 Etude microstructurale 89
3.3.2.6 Energie d'activation du frittage 91
3.3.3 Frittage d'alumine dopée par MgO 95
3.3.3.1 Densification en frittage conventionnel et en frittage micro-ondes 95
3.3.3.2 Vitesse de densification en fonction de la température 98
3.3.3.3 La vitesse de densification en fonction de la densité 100
3.3.3.4 Gradient thermique 103
3.3.3.5 Microstructure 106
3.3.3.6 Energie d'activation du frittage 108
4 CONCLUSION 112

CHAPITRE 7 : FRITTAGE DE L'OXYDE DE ZINC 114

1 OXYDE DE ZINC 114
1.1 Etude bibliographique – frittage d'oxyde de zinc 114
2 ETUDES EXPERIMENTALES DU FRITTAGE CONVENTIONNEL ET HYBRIDE 116
2.1 Caractérisation de poudre 116
2.2 Préparation des échantillons crus 116
2.3 Frittage 117
2.3.1 Densité 117

2.3.2 Vitesse de densification en fonction de la température 121
2.3.3 Vitesse de densification instantanée en fonction de la densité 123
2.3.4 Gradient de la température sur la surface de l'échantillon en cours du frittage hybride 124
2.3.5 Microstructure 126
2.3.1 Energie d'activation du frittage 128
3 CONCLUSION 132

CHAPITRE 8 : BIOMATERIAUX CERAMIQUES 135

1 L'HYDROXYAPATITE STŒCHIOMETRIQUE ET L'HYDROXYAPATITE SILICATEE 135
1.1 Etude bibliographique – frittage 135
2 ETUDES EXPERIMENTALES DU FRITTAGE CONVENTIONNEL ET MICRO-ONDES 136
2.1 Caractérisation de poudre 136
2.2 Préparation des échantillons crus 137
2.3 Frittage 137
2.3.1 Densité 137
2.3.2 Gradient de température sur la surface de l'échantillon en cours de frittage hybride 142
2.4 Conclusion 145

CHAPITRE 9 : QU'EST-CE QUE L'EFFET MICRO-ONDES ? DISCUSSION DES RESULTATS 146

1 RESUME DES RESULTATS 146
1.1 L'évolution de la densité 146
1.2 Gradient thermique 147
1.3 Energie d'activation 148
1.4 Observation de la microstructure 150
2 EXPLICATIONS POSSIBLES DES RESULTATS OBTENUS 150

CONCLUSION GENERALE 155

RÉFÉRENCES 159

ANNEXE 165

Introduction générale

L’industrie des Céramiques techniques et, plus généralement l’industrie des matériaux, obtenus par des procédés « poudres », appelés « métallurgie des poudres », cherche constamment à améliorer l'efficacité de production des processus technologiques en particulier la cuisson de céramique. Elle a besoin de développer des nouvelles technologies moins consommatrices d’énergie.

En réponse à ces demandes, de plus en plus de travaux des laboratoires de recherche portent sur l'étude de l'efficacité du frittage micro-ondes de matériaux céramiques, des métaux et des composites.

L'utilisation de micro-ondes est largement connue, depuis une quarantaine d’années, pour chauffer des aliments dans les fours micro-ondes domestiques. Auparavant, le signal à la fréquence micro-ondes a été d'abord utilisé dans les radars « Radio Detection And Ranging ». Cependant, le développement plus large des études sur l'interaction de la matière avec les micro-ondes datent seulement des années 70.

La littérature scientifique rapporte que l'énergie des micro-ondes a de nombreux avantages potentiels, comme un chauffage sélectif, un chauffage rapide et donc à faible coût énergétique. La consommation d'électricité peut être réduite de plus de moitié en utilisant le frittage assisté par micro-ondes [1].

Malgré de nombreux avantages, le frittage micro-ondes est encore une niche (en particulier dans l'industrie) et la principale raison pour cela est une barrière à la compréhension de la technologie de traitement par micro-ondes. Ces difficultés sont liées au contrôle du processus de frittage et à la compréhension de ce qui se passe réellement dans le matériau lorsqu'il est chauffé en présence de micro-ondes.

D'année en année apparaissent des dizaines de publications sur cette question. De nombreux chercheurs ont observé que le frittage micro-ondes, en plus d'un processus de chauffage rapide, met en place un procédé de frittage à des températures inférieures à celles du frittage conventionnel. Ceci suggère l'existence de forces supplémentaires responsables de l'accélération de la densification et est l'objet d'un intérêt croissant.

Lors de l'étude des échantillons au cours du frittage, en plus de la mesure de température, la variation dimensionnelle de l'échantillon est un élément important, ce qui est possible à l'aide d'un dilatomètre. En raison de la présence de champs électromagnétiques, toutes les mesures par contact sont difficiles au cours du frittage par micro-ondes.

C'est pourquoi nous avons décidé qu'avant l'étude du comportement des échantillons pendant le frittage dans un four micro-onde, nous développerions une méthode sans contact pour le suivi du processus de frittage. Cette méthode permet de mesurer sans contact les variations dimensionnelles des échantillons avec simultanément la mesure du champ de température à sa surface. Cette dernière nous a paru en effet indispensable, car le risque d'un chauffage rapide est de conduire à un champ de température hétérogène, ce qui peut avoir une influence sur le processus de densification. Il a donc été nécessaire de mettre en œuvre une instrumentation d'un four micro-ondes multimodes : programmation d'un logiciel, résolution de nombreux problèmes techniques (mesure de la température, isolation thermique des échantillons) pour le contrôle du cycle de température, l'acquisition et l'exploitation des données Nous avons choisi un four multimodes, de fréquence 2.45 GHz, en complémentarité des autres laboratoires en France travaillant sur le sujet avec des fours monomodes. L'avantage de notre technique pourrait résider dans un transfert industriel potentiel.

Lorsque le four a été instrumenté et la méthode de suivi du frittage au point, nous avons examiné l'influence des micro-ondes sur le comportement lors du frittage des échantillons comparativement au frittage conventionnel. Les études ont été réalisées avec différentes vitesses de chauffage pour chaque type de frittage et à la vitesse de chauffage commune de 20°C/min pour les deux méthodes.

Ce travail est divisé en deux parties composées elles-mêmes de plusieurs chapitres.

1. Dans la première partie, nous présentons quelques données générales sur les micro-ondes. En outre, le dispositif expérimental et les méthodes de suivi du frittage seront présentés. Les problèmes liés à la mesure de température sont aussi discutés.
2. La seconde partie est dédiée à l'application de notre méthode de suivi du frittage. Nous étudierons l'alumine pure et dopée par 800ppm MgO, l'oxyde de zinc et l'hydroxyapatite silicatée. Pour cette première thèse consacrée au frittage micro-ondes dans le laboratoire, nous avons choisi un panel de matériaux aux propriétés diélectriques différentes, afin de balayer dans une première approche les effets potentiels de cette technique :

- l’alumine, isolant électrique, ne peut être chauffée directement par les micro-ondes à la fréquence utilisée ici ; un chauffage hybride par suscepteur est nécessaire. Les pertes diélectriques évoluent avec la température, et l’on peut s’attendre à un couplage direct dans la zone du frittage. L’ajout de MgO est connu pour son effet bénéfique sur le frittage : on peut se demander si l’effet des micro-ondes est additionnel dans ce cas.
- l’oxyde de zinc, matériau diélectrique utilisé dans la fabrication de varistances, peut coupler dès l’ambiante avec les micro-ondes, et présente à toutes températures des pertes diélectriques supérieures à celles de l’alumine.
- les effets thermiques (gradients) pouvant jouer un rôle dans le processus étudié, il nous a paru intéressant d’ajouter au panel de matériaux l’hydroxyapatite, matériau présentant une conductibilité thermique très faible ; dans ce matériau, on attend donc l’existence de forts gradients thermiques au cours d’un frittage rapide.

Les résultats obtenus lors du frittage dans un four micro-ondes et un four conventionnel seront comparés à l’aide des courbes dilatométriques, les microstructures, la vitesse de densification en fonction de la température et de densité et les énergies d'activation.
Cette partie se termine par un chapitre de synthèse dédié à « l’effet micro-onde ». Nous replaçons nos résultats en regard des explications de cet effet développées dans la littérature.

Partie I. PRINCIPE THEORIQUE ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE FRITTAGE PAR MICRO-ONDES

Symboles

ε	émissivité
ε -slope	rapport d'émissivité
T	température
K_B	constante de Boltzmann
U	force électromotrice
c	vitesse de la lumière (dans le vide)
ω	fréquence angulaire
$\hbar$	constante de Planck réduite (constante de Planck divisée par 2π)
λ	longueur d'onde
σ	constante de Stefan – Boltzmann
M	émittance
EM	électromagnétiques
TEM	transversales électromagnétiques
f	fréquence

Comme nous l'avons développé dans l'introduction, nous avons mis au point des moyens techniques pour mener à bien des essais de frittage micro-ondes. Cette partie les présente dans quatre chapitres : une première, qui n'a pas l'ambition d'être exhaustive, donne les fondements des interactions entre les micro-ondes et les matériaux et le principe du frittage MO. Dans le second chapitre, nous décrivons le dispositif de frittage par micro-ondes dont nous avons disposé dans notre étude, les modifications apportées, ainsi que la mise au point du creuset. Ensuite, les techniques de mesure de température sont citées, en développant la pyrométrie optique et les essais menés pour assurer la mesure la plus précise possible au cours d'un frittage micro-ondes. Enfin, nous développerons la méthode de suivi optique du procédé que nous avons mise au point, permettant de connaitre au cours du cycle de température la variation du diamètre d'un échantillon cylindrique, et le gradient thermique à sa surface.

Chapitre 1 : Fondements théoriques du chauffage par micro-ondes

1 Introduction

Les principales méthodes de cuisson utilisées en métallurgie des poudres sont le chauffage conventionnel résistif, micro-ondes, hybride[1], SPS (Spark Plasma Sintering) et par laser. Au cours de ce travail pour chauffer les matériaux étudiés, les méthodes : conventionnelle, micro-onde et hybride sont considérées. Les méthodes de chauffage conventionnel sont bien connues et ne nécessitent pas de discussions détaillées, dans les paragraphes suivants du présent chapitre, nous nous concentrons exclusivement sur la question des micro-ondes et de leurs interactions avec la matière. Au début, essayons de montrer les différences fondamentales entre les méthodes de chauffage utilisées.

Chauffage conventionnel

Pendant le chauffage conventionnel (Figure 1a), l'échauffement de l'échantillon se fait par transport de chaleur à partir d'un élément chauffant. La température dans l'enceinte du four est supérieure ou égale à celle de l'échantillon. Dans le cas d'un chauffage à vitesse élevée (en fonction de la taille de l'échantillon et de sa conductivité thermique), il peut se produire entre le cœur et la surface de l'échantillon un gradient de température significatif, qui peut affecter le processus de frittage [2].

Chauffage micro-ondes

Dans un four micro-ondes le chauffage est sélectif : seuls les matériaux qui absorbent l'énergie du champ électromagnétique (EM) sont directement chauffés (Figure 1b).
Malheureusement, la plupart des matériaux céramiques n'absorbent pas (ou que légèrement) l'énergie du champ EM à température ambiante.

[1] Système de chauffage hybride : chauffage conventionnel et micro-ondes simultanés.

Dans ce cas, la tangente de perte[2] (tg δ) est trop faible pour coupler à température ambiante. Pour ces matériaux, on utilise donc une source de chaleur extérieure pour initier le couplage : c'est le chauffage hybride détaillé ci-dessous.

Chauffage hybride

Dans ce travail, nous avons systématiquement utilisé un environnement hybride, système dans lequel le champ électromagnétique est complété par un élément de chauffage supplémentaire (Figure 1c). Il y a donc un chauffage conventionnel et en même temps un chauffage volumique. Le chauffage conventionnel peut être une résistance alimentée par une source d'énergie extérieure ou un matériau à grande tg δ, absorbant de façon importante le rayonnement EM dès la température ambiante, nommé « susceptteur ».

L'environnement hybride semble être la solution optimale du point de vue technologique. D'une part, l'utilisation des micro-ondes peut considérablement réduire le temps de frittage. D'autre part, la présence d'un élément de chauffage supplémentaire initie le processus et réduit le gradient de température dans l'échantillon.

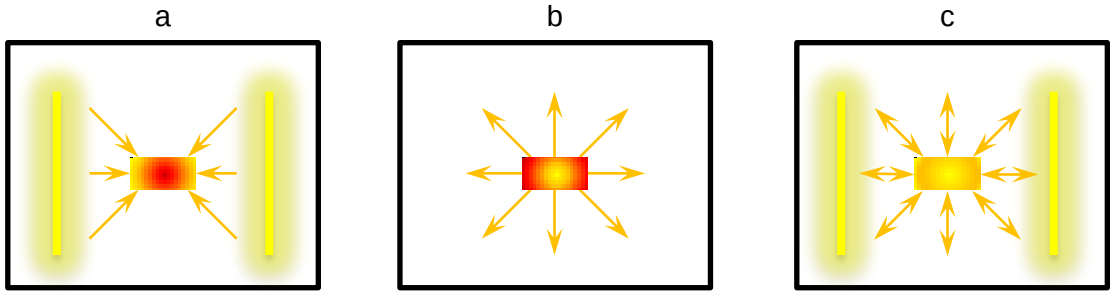


Figure 1 : Transfert de chaleur dans de différents types de chauffage : ***a)*** *conventionnel – température plus élevée sur les faces de l'échantillon,* ***b)*** *micro-ondes – température plus élevée au centre d'échantillon,* ***c)*** *hybride – chauffage externe et volumique.*

2 Micro-ondes

Par le terme « micro-ondes », on définit un domaine de fréquence de l'onde électromagnétique (EM) de 300 MHz à 300 GHz, qui correspond à des longueurs d'onde comprises entre 1 m et 1 mm. Les fréquences typiques utilisées pour le traitement des matériaux sont : 915 MHz, 2.45 GHz, 5.8 GHz et 24.125 GHz. [3]

Une onde plane du champ EM est définie par deux vecteurs perpendiculaires (Figure 2) :

[2] La tangente de perte est définie dans le paragraphe 5 de ce chapitre.

- vecteur du champ électrique $\vec{E}$
- vecteur du champ magnétique $\vec{H}$

Dans un milieu infini sans perte d'énergie, ces vecteurs sont en phase.

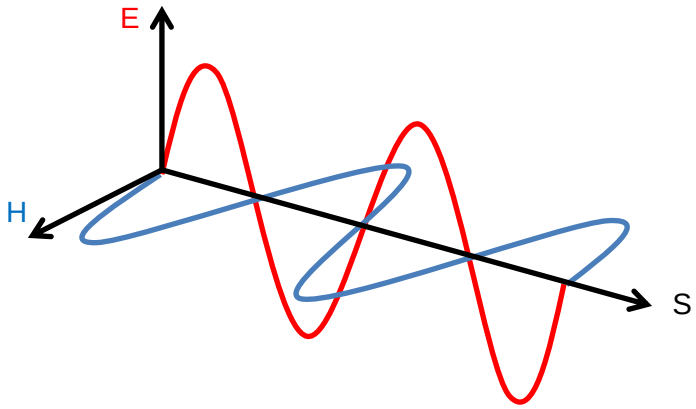


Figure 2 : Ondes TEM dans un milieu infini sans perte d'énergie.

La longueur d'onde « λ » dépend de la fréquence « f », de la vitesse « c » de la lumière dans le vide et est définie par la formule (1).

$$\lambda = \frac{c}{f} \tag{1}$$

3 Générateurs micro-ondes

Le rayonnement EM couvrant la gamme des micro-ondes peut être produit à partir de plusieurs sources disponibles, dont le choix dépend en grande partie de l'application.[3]

- Les magnétrons sont des sources d'ondes dans le domaine compris entre 1 et 30 GHz. Ils sont le plus couramment utilisés comme sources de micro-ondes, principalement en raison de leur faible coût : les prix des magnétrons de fréquence 2,45 GHz oscillent entre 50-3500 $ (l'unité).
- Les klystrons sont utilisés comme une source de rayonnement de forte puissance (pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de kW) dans le domaine 0,3-100 GHz. Leur prix élevé limite leur utilisation aux radars modernes et accélérateurs de particules.
- Les gyrotrons permettent d'obtenir un rayonnement dans le domaine de 30-300 GHz et une puissance jusqu'à 1 MW. Ils sont, par exemple, utilisés dans les expériences de fusion nucléaire pour créer des plasmas.

4 Types des cavités

La cavité est l'espace délimité par les parois métalliques internes, elles sont dites « multimodes » ou « monomodes ».

- Les cavités multimodes sont des cavités avec des dimensions supérieures à celles de la section du guide d'ondes, où les ondes sont transportées vers la cavité. Dans la cavité, les ondes subissent des réflexions multiples, ce qui conduit à une distribution constante du champ électromagnétique, mais hétérogène, d'où un chauffage non-uniforme (en particulier dans le cas des pièces de grandes dimensions). Pour homogénéiser le chauffage, les brasseurs d'ondes ou plateaux tournants sont utilisés.

  Le brasseur d'onde est un élément métallique (en forme d'hélice) qui en tournant dans la cavité introduit une perturbation causant des changements de distribution de champ EM, ce qui améliore l'homogénéité du chauffage.

  Le plateau tournant est une solution bien connue pour les fours micro-ondes ménagers. La distribution du champ EM dans la cavité est constante et hétérogène, mais le plateau tournant permet de moyenner au niveau de l'ensemble de la pièce, l'énergie reçue.
- Les cavités monomodes ou résonnantes ont des dimensions particulières, ajustées en général par un piston coupe-circuit. Cela, permet de créer des phénomènes de résonnance. Le positionnement de l'échantillon dans un ventre ou un nœud des champs magnétique ou électrique est alors possible. Cela, permet un contrôle plus fin du procédé de chauffage que dans le cas des cavités multimodes. Cependant, l'inconvénient de ce type de cavités est qu'en raison de ses dimensions, seuls de petits échantillons peuvent être traités.

5 Interaction entre les micro-ondes et la matière

En fonction des propriétés diélectriques du matériau, les ondes EM peuvent être réfléchies, traverser le matériau ou être absorbées (Figure 3).

Les matériaux conducteurs électriques sont en général opaques. Les matériaux diélectriques présentent un comportement différent, en fonction de la perméabilité complexe « ε^*».

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (2)$$

Dans l'équation (2) la partie réelle « ε'» est connue comme la constante diélectrique. La partie imaginaire « ε''» est appelée le facteur de perte, et détermine comment le matériau absorbe l'énergie du champ électrique. Les matériaux à coefficient élevé « ε''» absorbent fortement l'énergie électrique, et pour cette raison s'échauffent vite. A l'opposé, les matériaux à faible « ε''» sont caractérisés par une absorption faible, c'est pourquoi ils sont soit semi-transparents soit transparents aux micro-ondes. Les propriétés diélectriques peuvent changer en fonction de la température ; pour cette raison même les matériaux transparents, lorsqu'ils sont chauffés au-delà d'une température critique, deviennent de bons absorbeurs des micro-ondes.

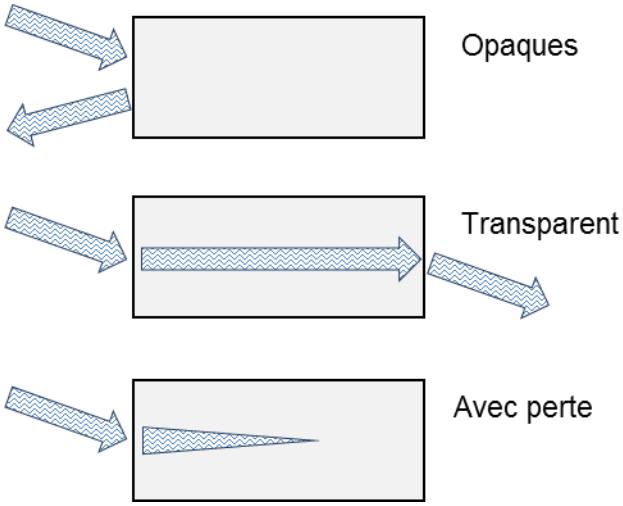


Figure 3 : L'effet des propriétés du matériau sur le champ incident. [4]

Un autre paramètre trouvé fréquemment dans la littérature est la tangente de perte « $\tan\delta$ », définie par l'équation (3).

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{3}$$

La tangente de perte caractérise le matériau et est utilisée comme indicateur pour décrire comment il dissipe l'énergie micro-ondes en chaleur.

Pour tout matériau, les permittivités diélectriques réelle et imaginaire varient avec la fréquence. La Figure 4 représente la réponse diélectrique du matériau en fonction de la fréquence et la contribution des différents types de polarisation.

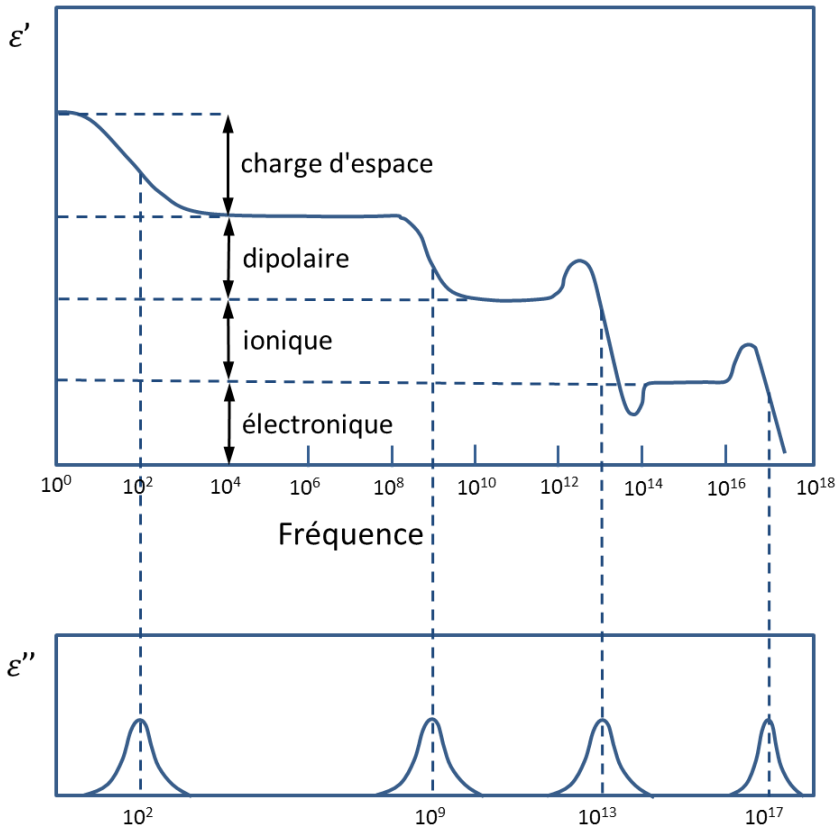


Figure 4 : Réponse diélectrique d'un matériau en fréquence. [5]

Polarisation

Dans le cas du frittage assisté par micro-ondes, la polarisation du matériau est à l'origine de son chauffage.

Un matériau diélectrique, réagit avec le champ électrique, se polarise, et la mobilité des porteurs de charges sous champ cause la dissipation de l'énergie conduisant au chauffage, phénomène décrit plus haut. Nous décrivons ici les différents types de polarisation rencontrés dans les diélectriques. La matière, du point de vue électrique se compose de noyaux positifs entourés d'électrons négatifs. Sous l'influence d'un champ électrique externe, les électrons peuvent être déplacés par rapport au noyau. C'est ce qu'on appelle la polarisation électronique.

Un autre cas est la polarisation ionique. Nous pouvons la définir comme le déplacement des atomes de charge opposées ou groupes d'atomes en position d'équilibre, sous un champ électrique appliqué. La distribution asymétrique de charges entre les atomes non identiques est la source de moments dipolaires permanents. En présence d'un champ électrique externe, ils s'orientent dans la direction du champ (polarisation d'orientation).

Le dernier type de polarisation est la polarisation de la charge d'espace. Dans un diélectrique des porteurs de charge peuvent se déplacer à une certaine distance. Si le flux des

charges est entravé par des barrières physiques (par exemple les joints de grains), il se produit une charge d'espace.

La Figure 5 montre les schémas des différents types polarisations présentées.

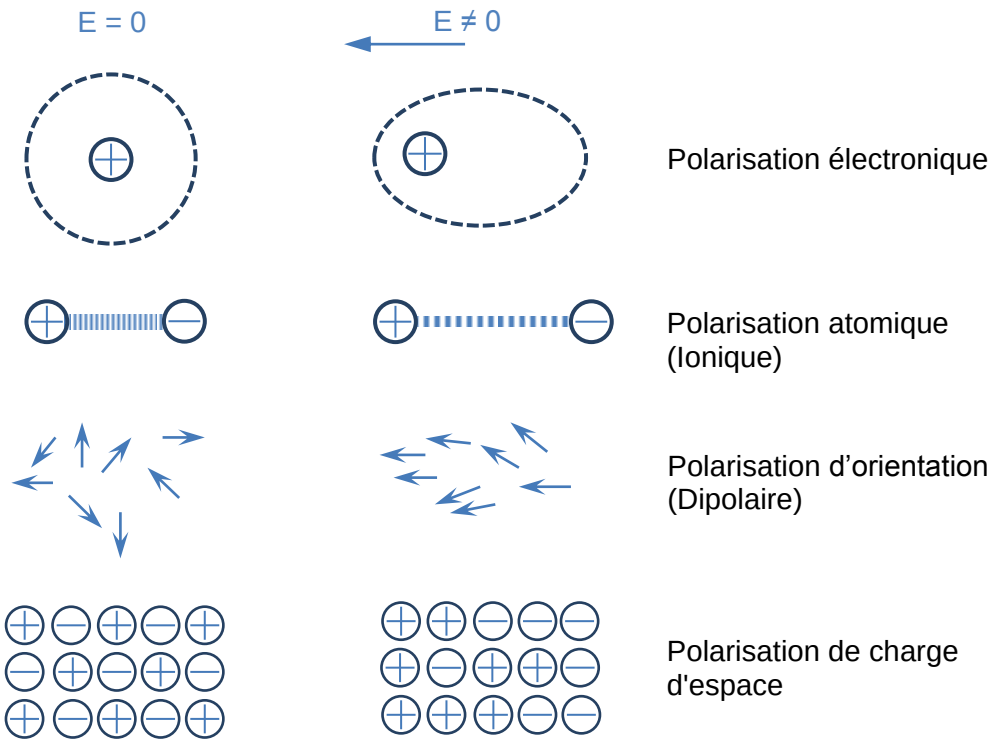


Figure 5 : Mécanismes de polarisation. [6]

Profondeur de pénétration

La profondeur de pénétration d_p des micro-ondes dans les matériaux est définie comme la profondeur à laquelle la puissance transmise chute à 0,368 (1/e, avec e : le nombre d'Euler) de sa valeur à la surface (équation (4)). [4]

$$d_p = \frac{c}{2\sqrt{2} \cdot \pi \cdot f \cdot \sqrt{\varepsilon'} \cdot \left[\sqrt{1 + \tan^2 \delta}\right]^{1/2}} \qquad (4)$$

Après avoir présenté succinctement les fondements physiques du chauffage par micro-ondes, nous allons maintenant décrire les dispositifs expérimentaux de frittage que nous avons utilisés, en particulier le four de frittage micro-ondes.

Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux de frittage

1 Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les paramètres de base des fours utilisés et d'importantes modifications structurelles qui ont été nécessaires à la réalisation des tâches.
De plus, nous allons présenter les méthodes utilisées pour isoler les échantillons au cours du chauffage micro-ondes.

2 Four conventionnel

Le frittage conventionnel a été réalisé dans un dilatomètre SETARAM « Setsys 16/18 ». Cette technique est basée sur le suivi de la longueur d'un échantillon cylindrique tout au long d'un cycle thermique. Le dilatomètre est équipé d'un contrôleur qui permet la détermination précise du cycle de température. Le dispositif est illustré en (Figure 6). Dans chaque cas, la mesure de température a été réalisée en utilisant un thermocouple de type S.
L'équipement, c'est-à-dire le porte-échantillon et le palpeur sont en alumine. Pour chaque cycle thermique, les variations dimensionnelles d'un échantillon dense de même nature que celui étudié, subissant le même cycle, ont été déduites des résultats bruts, de façon à obtenir une courbe décrivant le phénomène de retrait de frittage du produit.

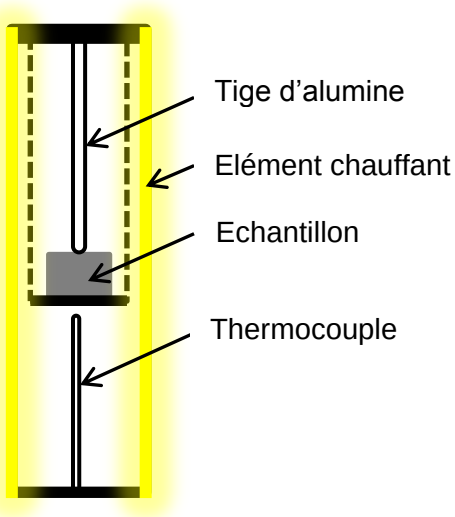


Figure 6 : Schéma du dispositif dans le dilatomètre.

3 Four micro-ondes

Le four micro-ondes (Figure 7) fourni par SAIREM était équipé d'un générateur avec magnétron, un système de refroidissement, un guide d'ondes et une cavité multimodes de dimensions 430 x 430 x 490 mm^3. Le magnétron fournit une puissance de 600 W à 6 kW à une fréquence de 2,45 GHz. En fin de guide d'onde, des pistons permettent de modifier la distribution du champ électromagnétique à l'intérieur de la cavité.

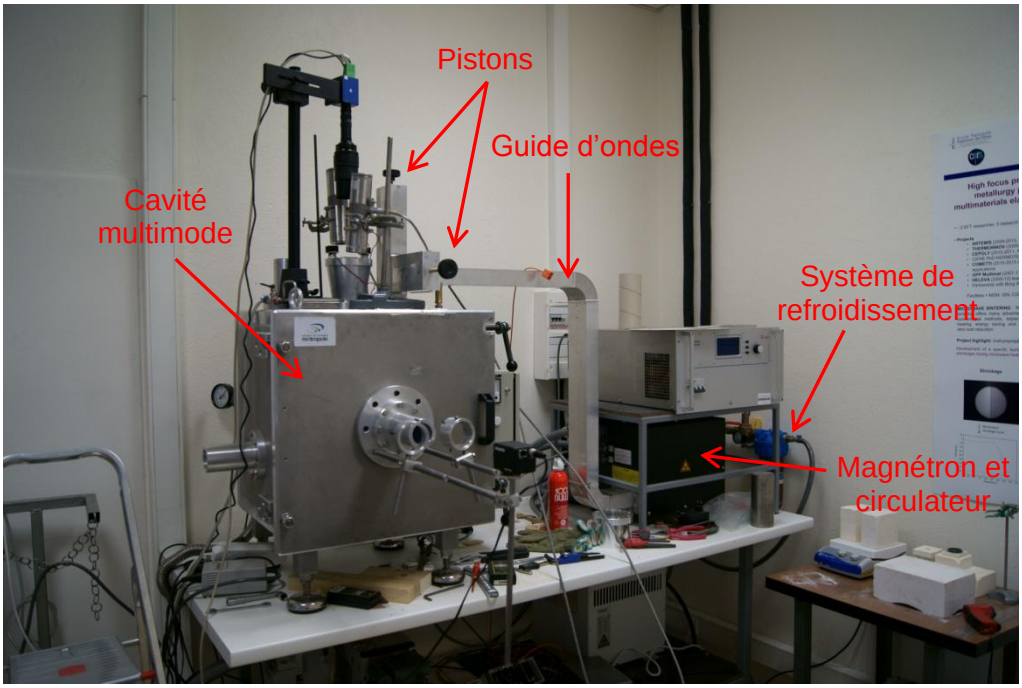


Figure 7 : Four micro-ondes

3.1 Améliorations apportées à la cavité

La version fournie est équipée d'un plateau tournant. Dans notre étude, un dispositif mobile n'est pas possible, car les images de l'échantillon que nous voulons acquérir ne seraient pas stables. C'est pourquoi, nous avons conçu de manière empirique un brasseur d'ondes en cuivre. Lors de la conception du brasseur d'onde, des simulations n'ont pas été effectuées. Les aubes ont été pliées à des angles différents, en notant expérimentalement l'amélioration par rapport à la situation sans le brasseur d'onde, et nous avons ainsi optimisé la forme du brasseur (Figure 8). L'optimisation était basée sur le fait que la bague de SiC (suscepteur) chauffe, donc s'éclaire, de manière homogène. La Figure 9 montre l'efficacité du brasseur ainsi conçu.



Figure 8 : Brasseur d'ondes

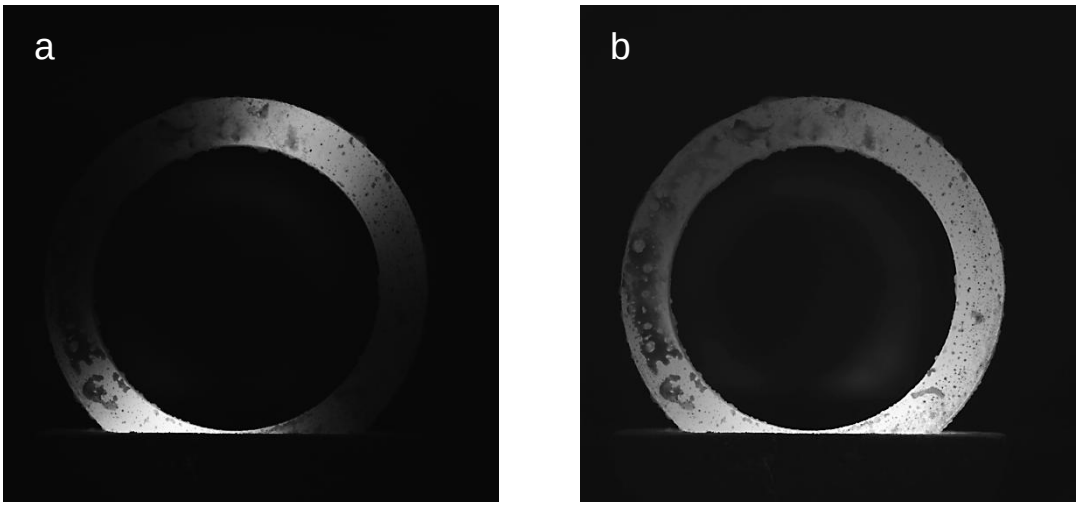


Figure 9 : Suscepteur sans (a) et avec (b) utilisation du brasseur d'ondes.

Une nouvelle « cheminée » d'observation de l'échantillon a remplacé celle fournie initialement : en effet, outre l'observation par caméra de l'échantillon, il fallait aussi prévoir des visées pour les deux pyromètres IR (Figure 10 et Figure 11). Un plan détaillé est présenté en annexe à la page 165.

De plus, la porte du four a été modifiée afin de pouvoir effectuer des observations et des mesures dans une position horizontale (Figure 11). Nous utilisons la même cheminée que pour les observations faites dans la position verticale.

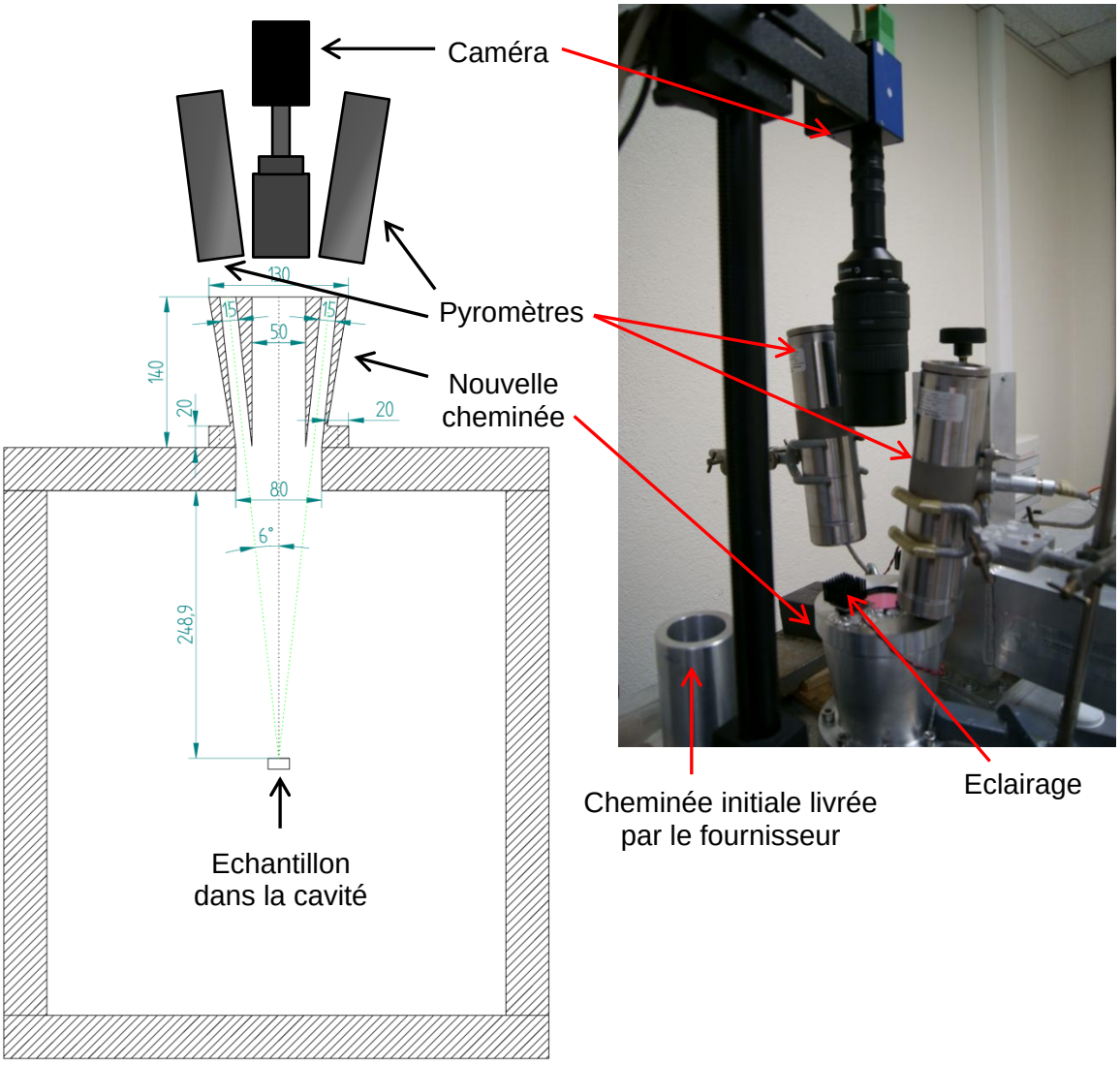


Figure 10 : Dispositif d'observation et de mesure de la température de l'échantillon dans la position verticale.

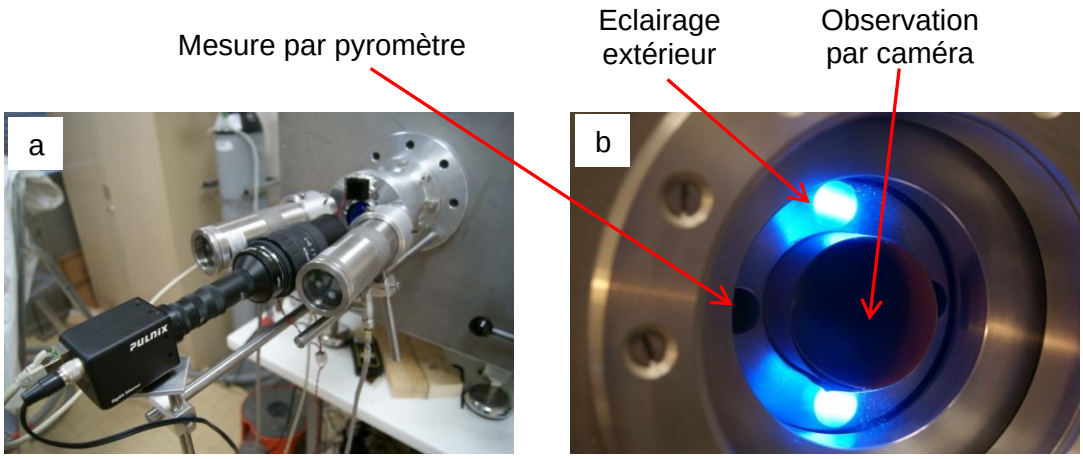


Figure 11 : Dispositif d'observation et de mesure de la température de l'échantillon dans la configuration horizontale.

3.2 Creuset

Pendant ce travail, nous avons rencontré de gros problèmes avec la conception du système porte-échantillon, en particulier l'isolation utilisée pour les températures élevées d'environ 1550°C. En raison des propriétés diélectriques des matériaux frittés, un suscepteur a été nécessaire. Par conséquent, la conception de creuset ne peut pas être aléatoire et limitée à l'isolation thermique des échantillons. Dans notre cas, les critères de choix du creuset ont été:

- La transparence aux micro-ondes
- La résistance thermique, qui permet d'élever la température de l'échantillon jusqu'à environ 1550°C
- La possibilité de placer l'échantillon dans le champ de vision des instruments de mesure
- La meilleure isolation thermique possible de l'échantillon
- Une conception qui permet de transporter la chaleur du suscepteur à l'échantillon, tout en conservant une mesure de température correcte [3].

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, après la modification du four, les mesures à travers des dispositifs optiques ont été possibles, soit dans une configuration verticale, soit dans une configuration horizontale. Les premières expériences de ce travail ont été effectuées dans la position verticale. Le creuset alors utilisé, en fibre d'alumine, est présenté Figure 12. A l'intérieur du creuset a été placé un anneau de suscepteur en SiC. Cet anneau est posé sur la poudre (nous avons choisi de mettre en

[3] La présence du suscepteur peut perturber les mesures de température effectuées par pyromètre IR. Ce problème sera discuté dans le Chapitre 3.

poudre grossière des morceaux d'isolant très riche en alumine, donc résistant en température, qui n'interagit pas avec le suscepteur). Dans ce dispositif, le transport de chaleur à partir du suscepteur jusqu'à l'échantillon se fait par rayonnement et par conduction (à travers le support). Cependant, une grande différence de température entre une partie de l'échantillon en contact avec le bas du creuset et la surface orientée vers le haut, provoque une hétérogénéité de chauffage. Cela se traduit par une microstructure non-uniforme. Par conséquent, pour minimiser cet effet, l'échantillon a été placé sur une pièce d'alumine poreuse.

Un autre élément important a été l'utilisation de tubes en céramique (entre le suscepteur et l'échantillon), qui vise principalement à minimiser le rayonnement du suscepteur perturbant fortement les mesures de température. En outre, le chauffage par l'intermédiaire de ce tube est plus uniforme.

Le diamètre intérieur du tube utilisé est égal à 20 mm. Comme attendu en l'absence d'isolation au-dessus de l'échantillon (nous voulons que la surface de l'échantillon soit dans le champ optique de la caméra) une partie importante de chaleur est perdue. Cela implique trois conséquences majeures:

1. Avec cette configuration, l'échantillon n'est pas correctement isolé. Ainsi, pour augmenter sa température via le suscepteur, celui-ci doit être chauffé à des températures beaucoup plus élevées que l'échantillon. Donc, si nous travaillons à environ 1550°C, l'isolant est endommagé dans la zone du suscepteur, avant que l'échantillon n'atteigne la valeur souhaitée de la température.
2. Dans le cas de matériaux à faible conductivité thermique, qui ont également une faible tg δ, le manque d'isolation sur le dessus peuvent provoquer un gradient de température élevé. Par conséquent, les échantillons ont des microstructures hétérogènes.
3. L'observation des échantillons chauffés en configuration verticale, révèle des vibrations thermiques de l'image (effet de mirage). Cela a une conséquence très négative sur la précision des mesures de retrait décrites dans le Chapitre 4 - 3.2.

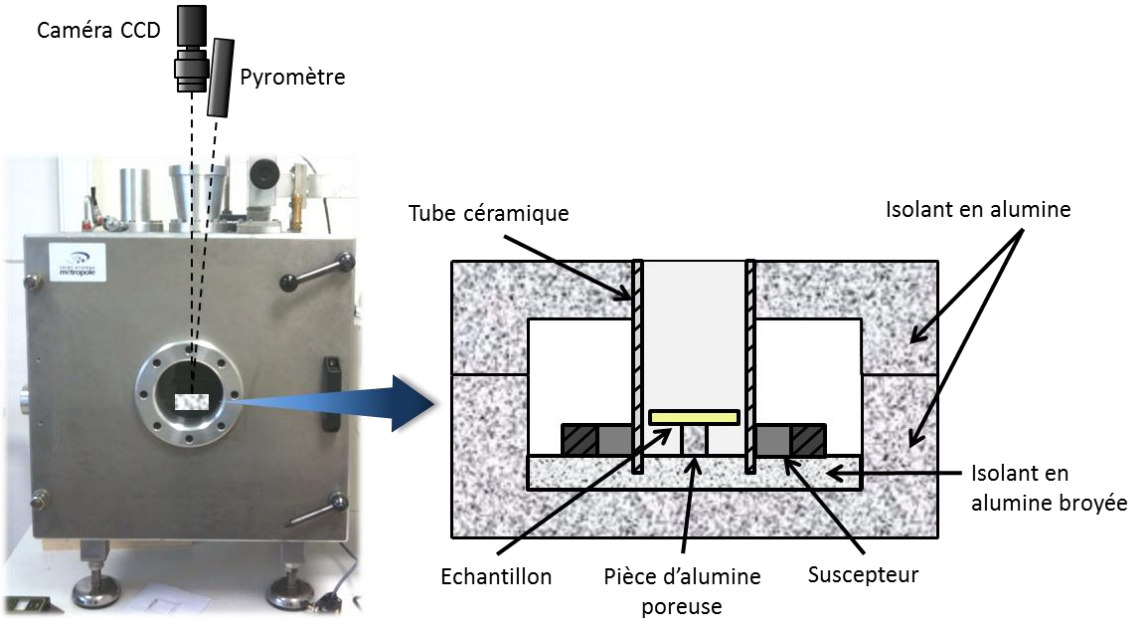


Figure 12 : Dispositif de frittage en configuration verticale.

Les premières expériences ont été faites avec l'oxyde de zinc. Dans ce cas, la température maximale a été fixée à 1000°C. L'oxyde de zinc est un matériau qui absorbe bien les micro-ondes (2,45 GHz) à la température d'environ 600°C [7]. A partir de cette température, il est chauffé en volume par absorption de micro-ondes. C'est pourquoi, les problèmes décrits précédemment n'ont pas été observé dans ce cas. Les problèmes ont commencé quand le travail a débuté avec l'alumine (Al_2O_3) et l'hydroxyapatite (HA). Pour l'alumine, il faut élever la température à environ 1500°C. Dans la configuration présentée en Figure 12 presque chaque tentative a pris fin à cause de la dégradation de l'isolant pour les raisons décrites au point 1. L'hydroxyapatite ne nécessite pas une température de frittage aussi élevée, mais c'est un matériau à faible conductivité thermique. C'est pourquoi en raison d'importantes pertes de chaleur et de gradient de température, des échantillons frittés en configuration verticale se sont déformés.

Pour ces raisons, des modifications ont été apportées dans le concept du creuset. Cela a conduit à des changements dans la conception du four (montré précédemment en Figure 11). Le four micro-ondes a été modifié de telle sorte que la mesure de température et l'observation de l'échantillon soient possibles en configuration horizontale.

Il est connu qu'un gaz chaud monte toujours vers le haut, donc pour réduire les pertes de chaleur, le creuset doit être fermé sur le dessus. Gardant à l'esprit les problèmes décrits ci-dessus, un nouveau creuset a été conçu et est présenté en Figure 13. Dans cette configuration, l'échantillon repose sur deux tiges d'alumine. Les extrémités des tiges, sont situées à l'extérieur du tube pour réduire le transport de chaleur par conduction. L'échantillon ainsi placé permet un transport de chaleur du suscepteur par rayonnement de façon homogène, et non plus par conduction.
Finalement la configuration horizontale ainsi optimisée a été utilisée pour réaliser les expériences de frittage.

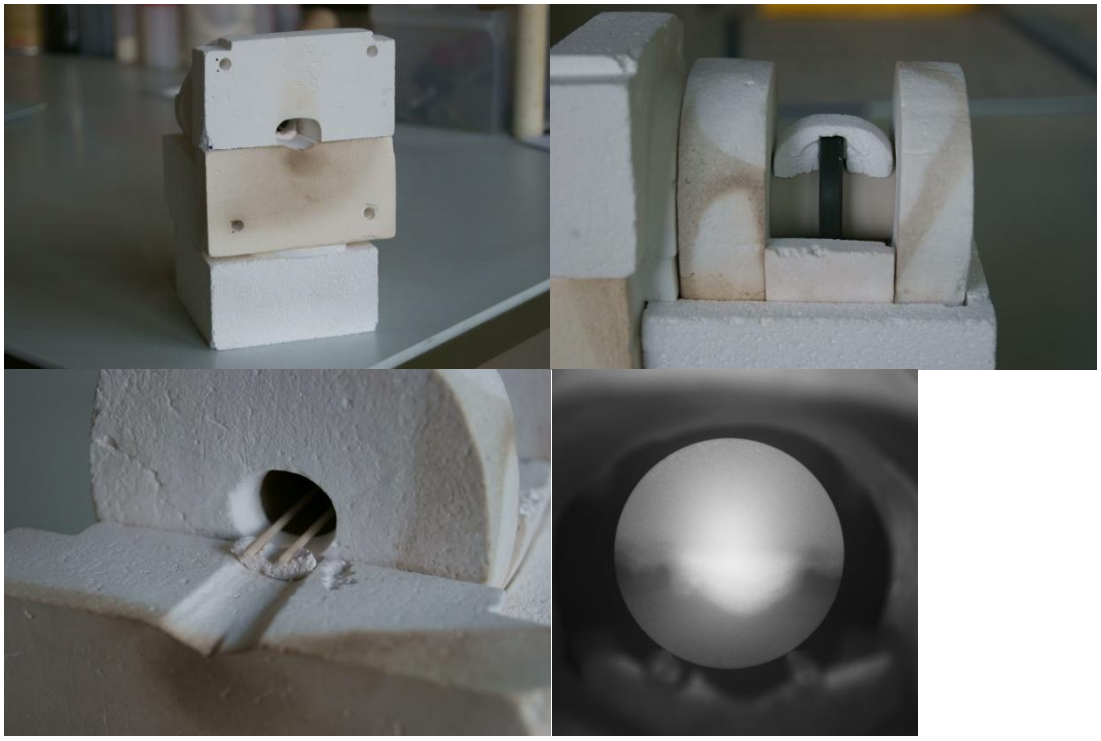


Figure 13 : Dispositif pour frittage en configuration horizontale.

Chapitre 3 : Mesure de la température

1 Introduction

La connaissance exacte de la température dans toutes les étapes du processus technologique est un élément fondamental à sa bonne réalisation. Elle détermine non seulement la qualité du produit, mais permet également d'évaluer le processus énergétique.
Pour la compréhension du comportement des matériaux pendant le frittage, la mesure et donc le contrôle la température est un élément important. Il existe de nombreux instruments pour déterminer ce paramètre. Il s'agit notamment de thermocouples, pyromètres optiques, caméras infrarouges. Ces trois techniques parmi d'autres disponibles sont les plus répandues et peuvent être divisées en deux groupes de méthodes.
Les thermocouples peuvent être classés dans un groupe constitué des détecteurs qui sont dans le plus proche environnement de l'objet du test. Pour ce type d'instrument, le changement de la température de l'environnement provoque le changement de température de l'élément de détection et par conséquent le changement de certains de ces caractéristiques physiques. Comme exemple, nous pouvons citer le thermomètre à mercure, dans lequel le changement de la température de l'environnement, provoque le changement du volume de mercure qui est dans le capillaire.
Le deuxième groupe de détecteurs de la température sont des thermomètres équipés de capteurs de photons (pyromètre, caméra IR), où la lumière incidente provoque des impulsions électriques dont l'intensité dépend de celle de la lumière.
Chacune de ces méthodes, en fonction de l'environnement dans lequel elles sont utilisées, a ses avantages et ses inconvénients.
Dans ce travail, des environnements de chauffage conventionnel, micro-ondes et hybride (conventionnel et micro-ondes) seront discutés. Toutefois, avant il convient d'expliquer brièvement le principe de fonctionnement chacun des instruments.

1.1 Thermocouple

Le principe de fonctionnement du thermocouple (Figure 14) repose sur l'effet Seebeck. Ce phénomène est lié à la création d'une différence de potentiel électrique à l'interface entre des métaux ou des semi-conducteurs. Dans un circuit électrique composé de deux matériaux différents, la différence de température crée des forces électromotrices U directement proportionnelles à la différence de température $T_2 - T_1$ avec $U = \alpha (T_2 - T_1)$.

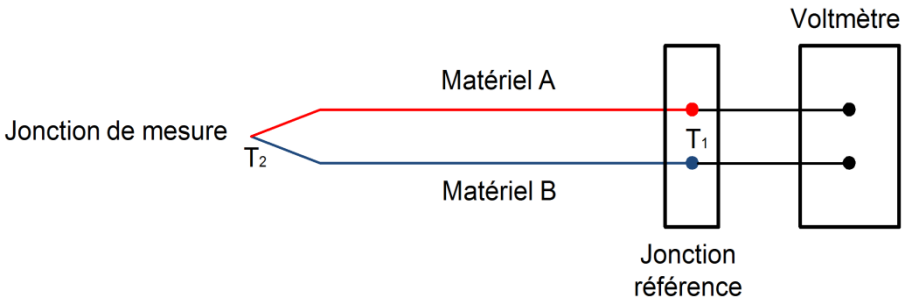


Figure 14 : Schéma de principe du thermocouple.

1.2 Thermométrie d'émission

Nous savons que tout corps à une température plus élevée que 0 K émet un rayonnement thermique. Considérons un objet, capable également d'émission et d'absorption du rayonnement à toutes les longueurs d'onde. Pour une température donnée, la mesure de l'énergie émise par cet objet en fonction de la longueur d'onde permet de trouver une des courbes présentées en Figure 15. L'objet caractérisé par la distribution d'énergie (présentée sur cette figure) est appelé corps noir. La description mathématique de la distribution d'énergie d'un corps noir (5) a été donnée par Max Planck en 1900.

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \tag{5}$$

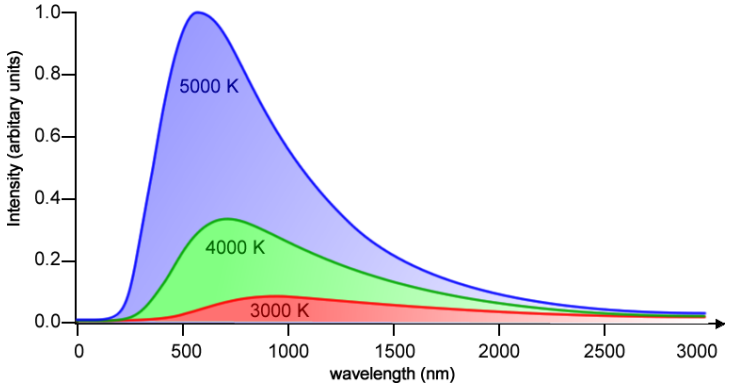


Figure 15 : Distribution d'énergie de corps noir et loi de déplacement de Wien. [8]

Les maxima d''énergie émise se déplacent vers les longueurs d'onde les plus petites avec l'augmentation de la température. Cette analyse a permis de formuler la loi de déplacement de Wien (Wilhelm Wien 1893).

$$T \cdot \lambda_{max} = 2{,}898 \cdot 10^{-3}\ [\mathrm{m \cdot K}] \tag{6}$$

où λ_{max} est la longueur d'onde d'énergie maximale émise à la température T.

L'importance de la loi de déplacement de Wien peut être démontrée en se servant d'un exemple simple. Considérons deux objets, qui se comportent comme des corps noirs par exemple les étoiles. Par comparaison des couleurs de la lumière (des longueurs d'onde) émises par ces objets, nous pouvons déterminer lequel d'entre eux a la température la plus élevée. Ceci est le plus simple exemple de l'utilisation de la thermométrie d'émission. Nous pouvons aussi déterminer la température d'un objet en mesurant l'intensité de sa radiation. Nous utiliserons ici la loi de Stefan-Boltzmann, qui montre que la puissance totale rayonnée par unité de surface (l'émittance[4]) s'exprime par l'équation (7).

$$M = \sigma \cdot T^4 \tag{7}$$

L'application de ces principes est le fondement de la pyrométrie optique. Cependant, l'exemple des étoiles cité ici suppose, que les objets dont la température est mesurée, se comportent comme des corps noirs, c'est-à-dire, des émetteurs idéaux. Dans les

[4] Cela ne doit pas être confondu avec l'émissivité thermique

conditions industrielles ou de laboratoire, il faut prendre en compte de possibles changements de l'émissivité.

Tous les matériaux ont trois principales propriétés optiques : l'émissivité « ε », la réflectivité « γ » et la transmissivité « τ ». La somme de ces trois paramètres est toujours égale à 1. Un corps noir absorbe entièrement le rayonnement arrivant sur lui, sa capacité à émettre est donc de 1 (Figure 16).

$$\varepsilon + \gamma + \tau = 1 \tag{8}$$

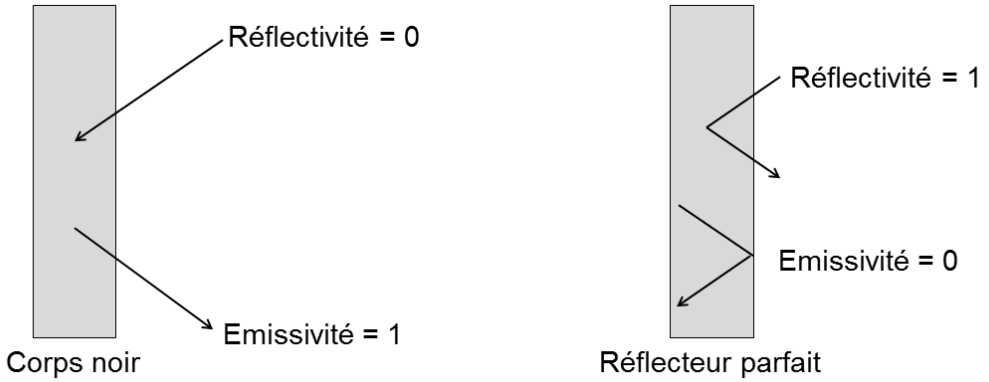


Figure 16 : Relation entre la réflectivité et l'émissivité pour deux surfaces opaques différentes.

Les corps réels, en fonction de la température, de la matière dont ils sont constitués ainsi que leur état de surface, ont différentes valeurs d'émissivité. De plus, la valeur de l'émissivité peut varier en fonction de la longueur d'onde à laquelle est effectuée la mesure. La réalisation d'un étalonnage optimal des appareils, qui est un élément clé pour la précision des mesures, apparaît comme un problème non trivial.

1.2.1 Pyromètre optique

Le pyromètre est un dispositif dont la sonde est sensible soit à une longueur onde (pyromètre mono-chromatique) soit à quelques longueurs ondes (pyromètre bichromatique). Le choix de la longueur d'onde dépend principalement du domaine de températures qui doit être mesuré et de l'environnement dans lequel il travaille.

Le pyromètre mono-chromatique permet l'estimation de la température à partir de la quantité d'énergie reçue par son détecteur. La plupart des pyromètres offre la possibilité de régler la valeur de l'émissivité ; le bon réglage de l'émissivité est une condition essentielle pour une mesure correcte de la température.

Le problème lié au changement de la valeur de l'émissivité peut être résolu par l'utilisation d'un pyromètre bi-chromatique. C'est un instrument qui détermine la température en prenant en compte le rapport entre les énergies mesurées pour deux longueurs d'onde différentes. L'idée de base est d'éliminer l'émissivité, le paramètre dont la connaissance est indispensable pour effectuer une mesure correcte à l'aide d'un pyromètre monochromatique. Cela est possible parce que l'énergie mesurée est fonction de la longueur d'onde et de l'émissivité.

Ainsi, en supposant que les émissivités $\varepsilon(\lambda_1)$ et $\varepsilon(\lambda_2)$ sont les mêmes pour les deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2, leur rapport est égal à 1 mais l'émissivité change en général avec la longueur d'onde. L'utilisation de deux longueurs d'onde proches permet de s'affranchir largement de ces variations, et de les prendre en compte le cas échéant sous la forme d'un développement limité au premier ordre. Pour cela, les pyromètres étudiés utilisent une « pente d'émissivité » soit « ε – slope », définie comme $\varepsilon(\lambda_1)$ / $\varepsilon(\lambda_2)$, avec $\lambda_1<\lambda_2$. Cependant, lors de l'utilisation d'un pyromètre bi-chromatique il faut être très prudent, car une petite erreur de « ε – slope » peut considérablement fausser[5] la mesure.

1.2.2 Caméra Infra-Rouge (IR)

Le principe de fonctionnement d'une caméra infrarouge est le même que celui d'un pyromètre monochromatique. La différence est que dans le cas d'une caméra infrarouge nous avons une matrice de capteurs enregistrant la lumière émise par un objet. De cette façon, la lumière collectée par un système optique sur la matrice crée une image objet qui peut être enregistrée. Ceci permet de mesurer un champ de température à sa surface, ce qui est incontestablement un avantage sur le pyromètre si le phénomène observé présente des gradients spatiaux. Cependant, comme pour le pyromètre, la caméra infrarouge exige une sélection correcte de l'émissivité.

[5] Ce problème sera aussi discuté dans la partie expérimentale de ce chapitre dans le paragraphe 2.1.3.

1.3 Mesures de la température dans différents environnements de frittage

1.3.1 Environnement conventionnel

Dans ce type de chauffage, l'instrument le plus largement utilisé pour mesurer la température est le thermocouple. Avec une sélection correcte du type de thermocouple, nous pouvons obtenir des mesures précises dans un domaine d'intérêt. De plus, des prix bas et la facilité d'utilisation font que c'est la méthode la plus répandue pour mesurer la température dans des conditions standards. Un inconvénient, est que le capteur doit être situé au contact de l'objet.

Il n'en est pas de même dans le cas des instruments avec détecteur de photons. Le dispositif de mesure peut être situé à l'extérieur du four. Dans ce cas, le flux lumineux détecté servant à la mesure de la température, et provenant de la surface de l'échantillon, peut être perturbé par la contribution du reflet de la lumière provenant des éléments chauffant. Cela peut ainsi fausser la mesure de température.

Dans cette situation, il est aussi possible d'utiliser une fibre optique pour le transport du rayonnement de l'échantillon vers le capteur du pyromètre ou d'autres solutions pour limiter l'influence des rayonnements des éléments de chauffe sur la mesure de la température.

1.3.2 Chauffage dans un four micro-ondes

La présence du champ électromagnétique crée de grands problèmes de mesure de température par thermocouples. Un thermocouple incorrectement installé peut provoquer des fuites de rayonnement à l'extérieur de la cavité, ce qui est dangereux pour la santé. Un autre problème est la focalisation des champs électromagnétiques à la jonction du thermocouple avec l'échantillon et par conséquent l'augmentation locale de température [9].

Dans ce type de situation, la possibilité de mesure sans contact, que permettent les méthodes optiques est un avantage certain. De plus, le chauffage sélectif que permet le traitement micro-ondes, élimine les problèmes liés au rayonnement de l'environnement. Dans le cas des mesures de température à l'aide d'un pyromètre ou d'une caméra infrarouge, la principale limitation est que la surface mesurée doit être dans le champ optique

de l'appareil. Cela rend impossible une isolation thermique complète de l'échantillon. Dans ce cas, la conception du creuset est importante[6].

1.3.3 Chauffage hybride

En considérant un système de chauffage hybride, nous avons affaire à la superposition des problèmes décrits dans les sections 1.3.1 et 1.3.2 La mesure de la température en utilisant les caméras ou pyromètre IR est difficile en raison du rayonnement thermique de l'élément chauffant. D'autre part, l'utilisation de thermocouples est difficile en raison de la présence de champs électromagnétiques.
Pour ces raisons, la sélection de la méthode de mesure de température dans ces conditions présente beaucoup plus de difficultés.

2 Techniques de mesure de température utilisées pendant le processus de frittage

2.1 Protocole expérimental

Au cours de ce travail, les échantillons ont été frittés soit classiquement soit par méthode hybride avec utilisation d'un suscepteur.
En frittage conventionnel, la mesure de la température a été faite par un thermocouple de type S. L'utilisation des thermocouples dans les procédés conventionnels, est connue et ne nécessite aucune explication détaillée.
Au cours du chauffage hybride, la température a été mesurée en utilisant des pyromètres. En fonction de la gamme de température, un pyromètre monochromatique ou un pyromètre bichromatique a été utilisé. Selon le matériau et les conditions de frittage, les pyromètres nécessitent une calibration exacte. Ainsi, la description détaillée de l'étalonnage et les paramètres techniques associés seront présentés.

2.1.1 Matériel expérimental au cours du chauffage hybride

Pour cette étude, les deux pyromètres monochromatique et bichromatique utilisés (dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 1) ont une possibilité de réglage de la valeur de l'émissivité. Dans le cas du pyromètre bichromatique, il est possible de

[6] Ce problème a été discuté dans Chapitre 2-3.2

changer le mode de travail. Nous pouvons ainsi mesurer sur une ou deux longueurs d'ondes. Pour travailler dans le mode deux longueurs d'onde, à la place de l'émissivité, il faut sélectionner le coefficient « ε -slope ».

Toutes les opérations liées à des changements de mode de pyromètre, ou de réglage d'émissivité ont été effectuées en utilisant un logiciel « ModView » fourni par le fabricant des deux pyromètres. Il donne la possibilité de définir des paramètres importants en fonction du matériau et les conditions dans lesquelles les mesures sont effectuées.

Comme indiqué au paragraphe 1.2.1 pour la mesure de la température, il est nécessaire de connaître l'émissivité de l'objet. La valeur de l'émissivité peut être obtenue à partir de tables[7] qui sont largement disponibles. Toutefois, il faut accorder une attention à la longueur d'onde à laquelle opère le pyromètre et à la longueur d'onde à laquelle les valeurs d'émissivité données dans les tableaux ont été déterminées. En outre, dans ces tableaux des valeurs sont souvent approximatives. Donc, quand nous avons besoin de la meilleure précision possible de la mesure, les valeurs de l'émissivité ou du coefficient « ε–slope » doivent être déterminées par étalonnage.

Tableau 1 : Spécifications de base des pyromètres utilisés

	Modèle	Gamme	Optique	Longueur onde
mono-chromatique	Ircon 5G-1007	250°C – 1000°C	1 : 75	1,6 μm
bi-chromatique	Ircon 5R-3015	1000°C – 3000°C	1 : 150	0,75-1,05 et 1-1,1 μm

2.1.2 Détermination de la valeur de l'émissivité et du coefficient ε–slope

Pour déterminer l'émissivité ou la valeur du coefficient ε-slope des matériaux étudiés, le logiciel « ModView » a été utilisé. Le programme, après l'entrée de la température de l'échantillon, calcule la valeur de l'émissivité (respectivement ε-slope). Cependant, la connaissance de la température est nécessaire. Ceci peut être obtenu par un instrument de mesure de la température, ou sur la base du point de fusion d'un matériau situé sur la surface de l'échantillon. Dans cette étude, les tentatives d'étalonnage ont été faites des deux façons. La première a été de calculer l'émissivité d'un matériau à partir de la température mesurée par un thermocouple. La deuxième a été la détermination de l'émissivité sur la base du point de fusion du germanium.

[7] Un de ces tableaux est placé dans l'annexe à la page 167.

2.1.2.1 Essai d'étalonnage de la température par thermocouple dans un four conventionnel

L'objectif est d'utiliser les pyromètres pour mesurer la température des échantillons frittés dans un four à micro-ondes. Cependant, en raison de problèmes liés à l'utilisation de thermocouples dans un environnement micro-ondes, il a été décidé d'effectuer l'étalonnage dans un four conventionnel. Le système utilisé est illustré en Figure 17.

Le thermocouple a été en contact avec l'échantillon. Pour mieux reproduire les conditions de mesure d'un four à micro-ondes, l'échantillon d'oxyde de zinc a été placé dans un creuset avec un suscepteur, configuration identique à celle utilisée pendant le frittage dans un environnement hybride.

De cette manière, nous pouvons nous attendre à déterminer une valeur d'émissivité qui correspond à la température des échantillons. Nous avons utilisé le pyromètre monochromatique dans la gamme de 250-1000°C, puis le pyromètre bichromatique pour mesurer respectivement les « ε » et « ε –slope » à 1000°C. En raison des limitations du four (la température maximale est de 1050°C), les essais ont été limités à 1000°C.

Selon les données présentées dans les tableaux la valeur de l'émissivité doit être proche de 0,4 (valeur donnée pour λ = 1 μm).

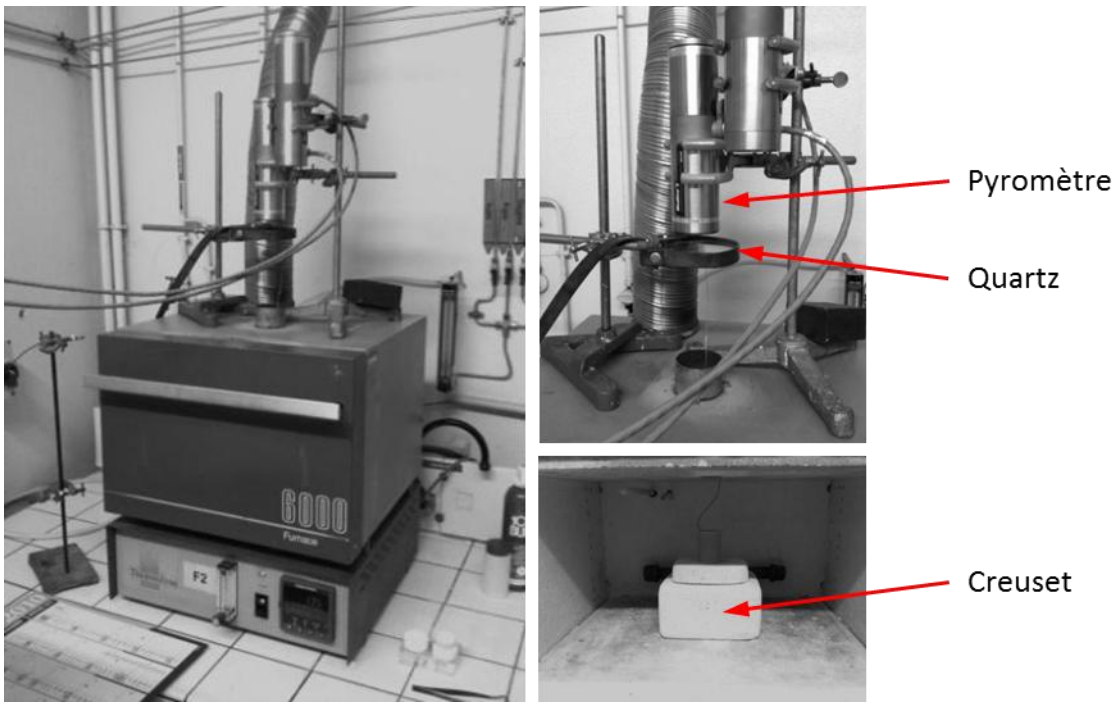


Figure 17 : Système de mesure pour l'étalonnage du pyromètre sur la base de la température mesurée par le thermocouple

Les résultats des expériences ne sont pas satisfaisants. Pendant le chauffage à une vitesse de 5°C/min il était impossible de calculer ε. Même si l'émissivité fixée par le pyromètre était égal à 1, les températures indiquées ont largement dépassé celles indiquées par le thermocouple.

En présence de ces difficultés, il a été décidé d'élever la température jusqu'à 1000°C puis d'éteindre le four. L'objectif était de déterminer la valeur de l'émissivité au cours du refroidissement, lorsque le rayonnement de l'environnement est réduit.

Les résultats de l'expérience sont présentés Figure 18. En analysant ce graphique, il faut prendre en compte, qu'en élevant la température jusqu'à 1000°C, l'échantillon de ZnO a été presque complètement densifié. Les variations de l'émissivité pendant le refroidissement devraient donc être justes fonction de la température. Après l'arrêt du four, nous pouvons voir une nette chute de l'émissivité mesurée. Ce résultat est probablement dû à la réduction du rayonnement provenant des éléments de chauffage et non à des changements de l'émissivité dans ZnO entre 1000°C et 950°C. Ensuite, à une température 850°C l'émissivité se stabilise à un niveau de 0,88. En dessous de cette température l'émissivité diminue encore, jusqu' à 0,78 pour une température de 550°C.

Le montage proposé ne permet donc pas de mesurer l'émissivité réelle du matériau, mais plutôt un facteur correctif prenant en compte l'émissivité, mais aussi les radiations thermiques de l'environnement réfléchies par l'échantillon. Les problèmes décrits ici conduisent à se demander si, en général, l'étalonnage proposé a un sens. Dans l'expérience conduite, l'échantillon est placé dans un creuset, comme pendant le chauffage hybride. Cependant, dans un environnement hybride, l'équilibre thermique dans le système creuset-suscepteur-échantillon est différente de l'équilibre thermique dans l'expérience décrite ci-dessus. Dans un environnement conventionnel, ce qui est le cas de la configuration utilisée, les parois du creuset sont une source supplémentaire de rayonnement. Cela explique la surévaluation des valeurs d'émissivité apparente trouvées.

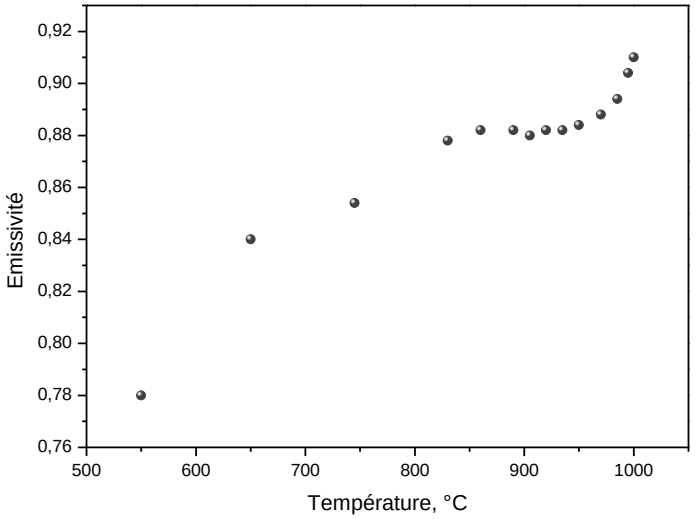


Figure 18 : Emissivité apparente en fonction de la température, pendant le refroidissement. Mesure par pyromètre monochromatique (λ=1,6 μm).

2.1.2.2 Etalonnage sur la base du point de fusion du germanium durant un chauffage micro-ondes hybride

Un étalonnage sur la base du point de fusion de germanium (938°C) a été fait dans le four à micro-ondes dans des conditions identiques aux conditions de frittage en environnement hybride.

Une petite quantité (environ 1 mm^3) de germanium (Ge) a été placée sur la surface de l'échantillon ; dans le cas de la configuration verticale, une encoche a été faite sur la face verticale, pour en glisser un petit morceau. Pendant toute l'expérience, le germanium a été observé à l'aide d'une caméra CCD. La mesure de l'émissivité a été effectuée à proximité du morceau de germanium. La motivation de cette investigation était de trouver une valeur d'émissivité apparente de l'échantillon placé dans le même environnement que celui utilisé lors du frittage.

Puis, en connaissant la température mesurée par pyromètre monochromatique, à 1000°C la valeur du coefficient « ε –slope » pour le pyromètre bichromatique a été trouvée. Pour chaque matériau la valeur « ε –slope » attendue est égale à 1. Les valeurs de l'émissivité apparente et le coefficient « ε –slope » trouvés dans cette configuration sont présentées dans le Tableau 2. Les différences entre des valeurs « ε » et « ε –slope » trouvées et attendues sont discutées dans le paragraphe suivant.

Tableau 2 : Valeurs de l'émissivité apparente et du coefficient « ε –slope » déterminées en environnement hybride.

	1,6 µm (monochromatique) émissivité	**2-couleurs (bichromatique) ε –slope**
ZnO	0,526 (0,53[8])	–
Si-HA	0,48	0,996
Al2O3 + 800ppm MgO	0,5	1,001
Al_2O_3	0,5	1,001

Il est possible que les valeurs déterminées de cette manière soient aussi surestimées car il est impossible d'exclure totalement l'effet du rayonnement du suscepteur. Cela ne signifie pas que l'étalonnage mené de cette manière soit inutile. Il faut juste garder à l'esprit que la valeur d'émissivité apparente donnera une mesure de température correcte, mais seulement dans les conditions où elle a été déterminée.

En particulier, les mesures ont montré qu'un changement de la forme ou du matériau du creuset peuvent modifier la valeur de l'émissivité apparente mesurée.

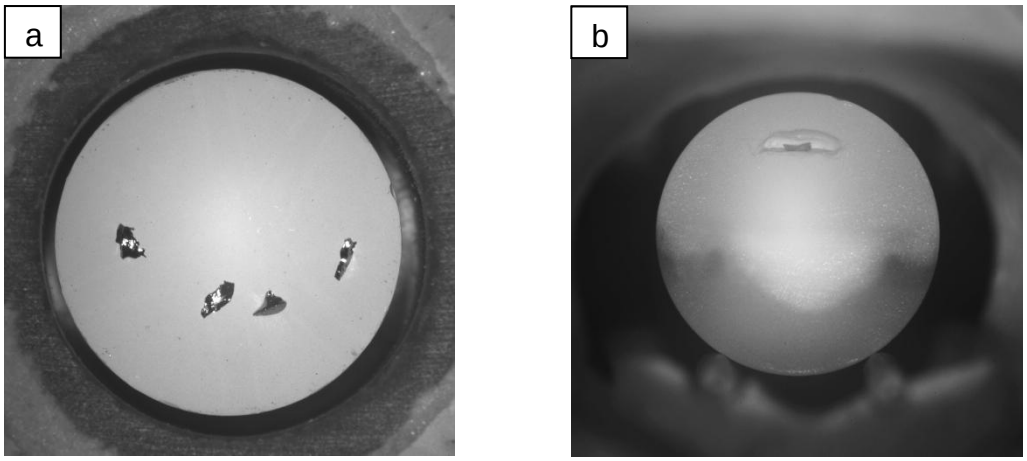


Figure 19 : Pièces de germanium sur la surface des échantillons : (a) dans une configuration verticale, (b) dans une configuration horizontale.

2.1.3 Sensibilité aux changements d'émissivité

Après détermination de la valeur de l'émissivité apparente et « ε –slope » des matériaux d'intérêt pour ce travail, nous avons examiné la sensibilité des pyromètres aux variations de l'émissivité et du coefficient « ε-slope » dans différentes gammes de température.

[8] Émissivité déterminée dans un dispositif vertical.

L'objectif de cette étude était d'évaluer l'amplitude de l'erreur qui peut être causée par une valeur imprécise de « ε » ou « ε-slope ».

Sur les deux pyromètres, la valeur de référence de l'émissivité est fixée à ε = 0,5. Pour le pyromètre bi-chromatique, la valeur de référence de « ε-slope » est égale 1. Lorsque la température atteint un niveau et après stabilisation, nous avons changé « ε » et « ε-slope », puis relevé la température donnée par le pyromètre. L'émissivité des pyromètres a été modifiée d'une valeur minimale de 0,1 à une valeur maximale de 1. Le coefficient ε-slope a été modifié dans la gamme 0,875 – 1,1. Les mesures ont été réalisées tous les 100 degrés entre 300 et 1400°C.

Les résultats des expériences sont présentés ci-dessous (Figure 20 à Figure 22, les tableaux de valeurs sont en annexe à la page 168).

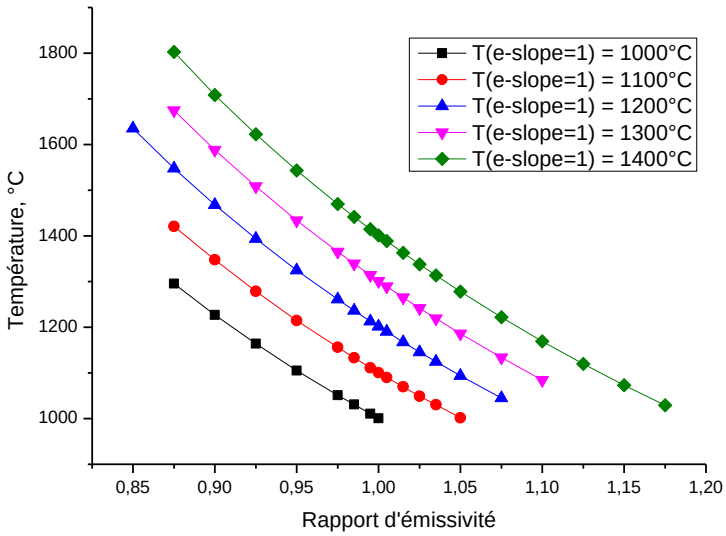


Figure 20 : Changements des indications de la température en fonction de la valeur du coefficient ε-slope. Mesures réalisées pour λ_1 = 0,75 µm et λ_2 = 1,1 µm.

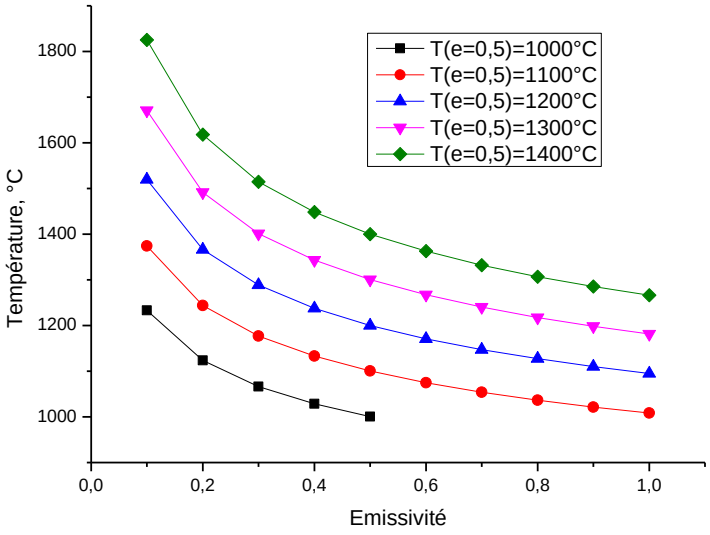


Figure 21 : Changements des indications de la température en fonction de l'émissivité. Mesures réalisées pour λ = 1,1 µm.

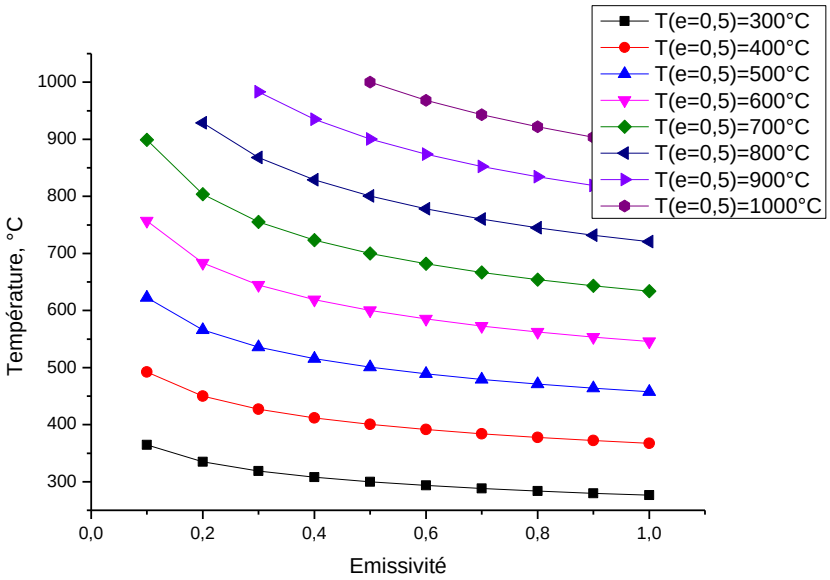


Figure 22 : Changements des indications de la température en fonction de l'émissivité. Mesures réalisées pour λ = 1,6 µm.

En se basant sur ces données nous pouvons composer une équation *(9)* où « x » est soit l'émissivité soit « ε-slope », en fonction du pyromètre utilisé. Les paramètres « a » et « b » pour chacun des pyromètres sont respectivement donnés ci-dessous.

		$T(x) = a \cdot x^b$ (9)
1,6µm	a	$T_{\varepsilon=0,5}$·0,87369+17,60065
	b	-0,12541+$T_{\varepsilon=0,5}$· (1,02379·10^{-4})+(-3,80157·10^{-7}·$T_{\varepsilon=0,5}^2$)+(3,28517·10^{-10}·$T_{\varepsilon=0,5}^3$)+(-9,68016·10^{-14}·$T_{\varepsilon=0,5}^4$)
1,1µm	a	$T_{\varepsilon=0,5}$·0,86218+53,15312
	b	-3,06482+$T_{\varepsilon=0,5}$·0,00953+(-1,14405·10^{-5}·$T_{\varepsilon=0,5}^2$)+(6,04565·10^{-9}·$T_{\varepsilon=0,5}^3$)+(-1,19642·10^{-12}·$T_{\varepsilon=0,5}^4$)
2 – c	a	$T_{\varepsilon\text{-slope}=1}$·0,99798+2,11149
	b	8,79777+$T_{\varepsilon\text{-slope}=1}$·(-0,03618)+(4,50743·$10^{-5}$·$T_{\varepsilon\text{-slope}=1}^2$)+(-2,46174·$10^{-8}$·$T_{\varepsilon\text{-slope}=1}^3$)+(4,98696·$10^{-12}$·$T_{\varepsilon\text{-slope}=1}^4$)

Par cette équation, nous pouvons calculer la différence de température pour deux différentes valeurs d'émissivité (ou « ε –slope ») (équation *(10)*).

$$\Delta T(x_A, x_B) = T(x_A) - T(x_B) \quad (10)$$

L'application de l'équation *(10)* est détaillée dans un exemple ci-dessous.

Pour l'alumine nous avons trouvé une valeur « ε-slope » égale 1,001 (Tableau 2), alors que la valeur attendue est 1. Donc, nous pouvons calculer quelle est la différence de température correspondante, et comment cette différence change avec la température. Les résultats sont montrés Figure 23. Nous voyons que la différence entre la valeur attendue et la valeur mesurée à 1000°C est environ -1,9°C et monte jusqu'à -2,7°C à 1400°C. Ces résultats permettent de valider nos mesures effectuées pour opérer le frittage des alumines (Chapitre 6) dans des conditions précises de température.

La même étude effectuée pour Si-HA est montrée Figure 24. Dans ce cas la différence maximale (en température) calculée à partir de la valeur « ε-slope » trouvée (0,996) et attendue (1) est environ 10°C.

Les courbes présentées plus haut montrent que les pyromètres utilisés sont plus sensibles aux incertitudes dans le domaine des hautes températures. De plus, en analysant la Figure 21 et la Figure 22 (pour des pyromètres monochromatiques) nous voyons que, en supposant une valeur d'incertitude constante, l'erreur augmente vers les émissivités plus basses. L'analyse d'incertitude pour le pyromètre monochromatique sera présentée dans le paragraphe sur le frittage de l'oxyde de zinc (Chapitre 7-2.3.1).

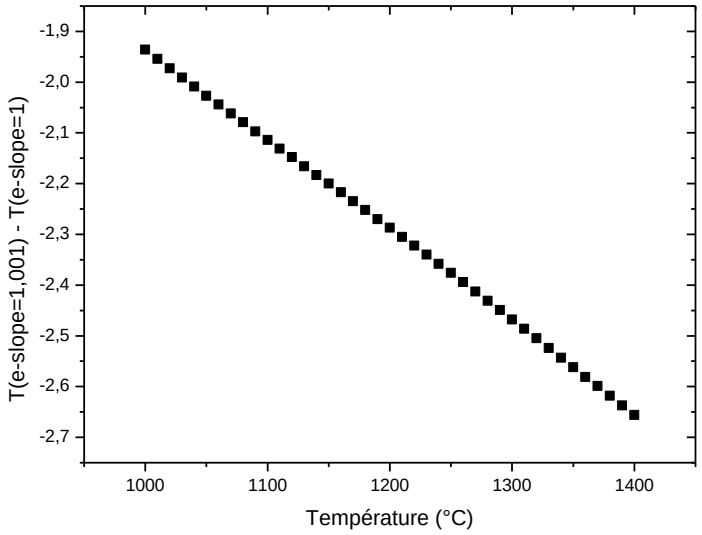


Figure 23 : Evolution de la différence de température entre les mesures effectuées avec deux différentes valeurs du coefficient « ε-slope ». (Pour Al_2O_3)

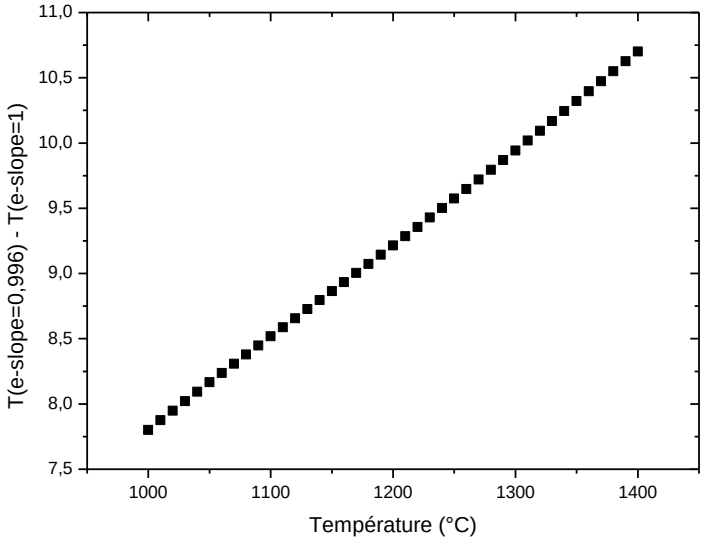


Figure 24 : Evolution de la différence de température entre les mesures effectuées avec deux différentes valeurs du coefficient « ε-slope ». (Pour Si-HA)

Après ce chapitre consacré à la détermination de température, nous allons maintenant décrire l'instrumentation que nous avons développée pour le suivi du frittage dans un four micro-ondes.

Chapitre 4 : Contrôle et suivi de frittage dans un four micro-ondes

1 Introduction

D'année en année, le frittage micro-ondes est étudié par un nombre croissant de chercheurs. Cependant, il y a encore un manque de recherche sur le suivi complet du processus de densification.

Ces études nécessitent l'utilisation d'un dilatomètre, difficile à mettre en œuvre dans un four micro-ondes pour des raisons techniques. Il faut donc soi-même adapter un dilatomètre pour une utilisation dans un four à micro-ondes [10] ou le construire seul comme Marinel et Savary [11]. Le dilatomètre mis au point par ces deux auteurs mesure une variation de diamètre d'éprouvettes de test sphériques placées dans une cavité monomode. Le principe de la méthode développée consiste en une tige d'alumine dont l'une des extrémités est en contact avec l'échantillon pendant le frittage, tandis que l'autre se trouve en dehors la cavité. La position de la tige d'alumine est obtenue par triangulation laser, ce qui permet d'atteindre une précision micrométrique.

Toutefois, un tel système pourrait perturber l'expansion de la pièce chauffée et modifier la distribution du champ électromagnétique. Nous proposons une méthode permettant la mesure sans contact. Ce type de solution a déjà été décrit dans la littérature [12–15] et a été appliquée à la recherche dans un four conventionnel.

Au-delà de l'étude des changements dimensionnels dans les échantillons, nous pouvons obtenir la distribution de la température à sa surface, information tout aussi importante, en étudiant la radiation émise spontanément par la surface. La connaissance de la distribution de température permettra de déterminer l'ordre de grandeur du gradient de température et sa direction. C'est pourquoi, une méthode pour l'étude simultanée des variations dimensionnelles de l'échantillon et de la distribution de température sur la surface de l'échantillon a été mise en œuvre.

Pour la réalisation de ces tâches, la meilleure solution semble être l'utilisation d'une caméra infrarouge. Les traitements pour obtenir une distribution de température sont classiques, et il est possible de suivre les changements de dimensions des échantillons par traitement d'image. Cependant, la faible résolution des caméras infra-rouge et le gran-

dissement nécessaire à l'essai rendent le montage délicat. D'autre part, la gamme de température visée implique une radiation dans le proche infra-rouge, mais aussi dans la gamme visible, en particulier pour la zone de température où ont lieu l'essentiel des transformations. Nous avons donc préféré une solution alternative : le couplage d'un pyromètre infrarouge et d'une caméra CCD sensibles à la gamme des radiations du spectre visible et du proche infra-rouge. Par rapport à une caméra infra-rouge, cette caméra se caractérise par plus haute résolution spatiale (2048x2048 pixels) et a été équipée d'un objectif avec une focale de 210 mm. La méthode proposée est décrite dans le paragraphe 3 du présent chapitre.

Il est important pour cette recherche de comparer les résultats obtenus dans le four à micro-ondes à ceux obtenus dans un dilatomètre classique, dans lequel le cycle de température est réalisé avec une vitesse constante de chauffage. Par conséquent, il est nécessaire de mettre en place un contrôle de la vitesse de chauffage dans le four micro-ondes. Dans ce travail, un programme a été conçu et réalisé spécifiquement pour contrôler la vitesse de chauffage.

2 Enregistrement des données et contrôle de la vitesse de chauffage

Préalablement à l'exécution de toute recherche, il était nécessaire d'assurer la surveillance, l'enregistrement et le contrôle des différents paramètres.

Tous les appareils électroniques constituant notre dispositif expérimental, tels que le générateur, les pyromètres et la caméra ont été connectés à l'ordinateur, sur lequel était installé un programme spécialement conçu. Avec le programme, ont été surveillés et enregistrés les paramètres suivants :

- température,
- puissance incidente,
- puissance réfléchie,
- intensité de la lumière émise par l'échantillon mesuré dans une zone spécifique,
- images (fichier tiff: 12-bit, 2048 x 2048 p),
- temps.

Ce programme, comme tous les autres utilisés dans ce travail a été programmé dans l'environnement LabView fourni par National Instruments.

Le paramètre ajustable dans le processus de frittage a été la température, contrôlée indirectement en changeant la puissance du générateur. Le contrôle de la puissance de

sortie (contrôle de la température) peut se faire manuellement ou automatiquement. En mode automatique, la puissance de sortie est calculée sur la base de la comparaison de la température du pyromètre avec la température d'un cycle de commande. La commande de puissance est ajustée via un algorithme PID (Proportional-Integral-Derivative).
La régulation du four micro-ondes diffère sensiblement du contrôle d'un chauffage conventionnel. La différence la plus importante est le fait que dans le processus conventionnel, une augmentation de la puissance incidente est toujours accompagnée d'une augmentation de la température. Lors du chauffage dans un four à micro-ondes une élévation de la température n'est pas toujours observée en réponse à une augmentation de puissance. Il y a des changements dans les propriétés diélectriques des matériaux chauffés, ce qui provoque parfois un emballement thermique ou au contraire, une difficulté de chauffage.
C'est pourquoi, une réponse rapide du régulateur PID a été un élément important dans la régulation de la température. Dans le cas où le contrôleur réagit trop rapidement ou si une augmentation de la puissance n'a pas entrainé une augmentation de la température, le positionnement des pistons est changé, respectivement soit pour augmenter soit pour réduire la puissance réfléchie.
La méthode ci-dessus a été testée pour des cycles et des éprouvettes différentes. Finalement, une bonne régulation en température est obtenue, comme le montre l'exemple de la Figure 25.

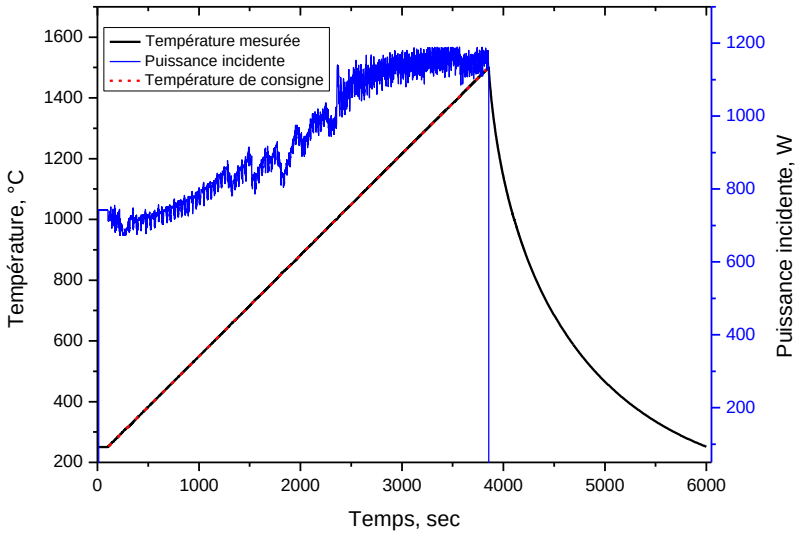


Figure 25 : Exemple de cycle de température réalisé avec un régulateur PID, pendant le chauffage dans le four micro-ondes.

3 Nouvelle approche pour les suivis simultanés et sans contact du retrait et du champ de température

3.1 Equipements électroniques utilisés

- caméra CCD 12 bits (matrice : 2048 x 2048 pixels)
- Pyromètres infrarouge (présentés page 37, Tableau 1)
- Logiciel : LabView 2010 (utilisation de National Instruments Vision Development Module)
- Eclairage externe : 2 diodes LED pilotées par LabView

3.2 Méthode de mesure du retrait sans contact

Notre approche pour la mesure du retrait est basée sur le contraste entre l'échantillon et son environnement. Dans les deux premières étapes de la phase de chauffage et de refroidissement finale (en dessous de la gamme visible d'émission thermique) les images sont enregistrées en utilisant une source de lumière externe. Lorsque l'échantillon émet suffisamment de lumière, la lumière externe doit être éteinte pour permettre les mesures de température simultanées.

Un algorithme de détection de bord construit par National Instruments est appliqué à chaque image acquise, ensuite le rayon est obtenu selon le schéma suivant (Figure 26) :

a) enregistrement de l'image,
b) pré-sélection de la zone dans laquelle le bord de l'échantillon est situé, en tenant compte des marges pour la dilatation et le retrait lors du frittage,
c) définition des « lignes de recherche » – lignes le long desquelles le bord de l'échantillon est recherché,
d) détection du bord (sur la longueur de chaque ligne de recherche),
e) identification du meilleur cercle passant par tous les points obtenus.

Dans la Figure 26 (f), nous pouvons voir que le cercle trouvé (ligne rouge) se superpose au bord de l'échantillon.

Finalement, le résultat obtenu est la variation de rayon moyen en fonction du temps ou de la température (Figure 27 et Figure 28).

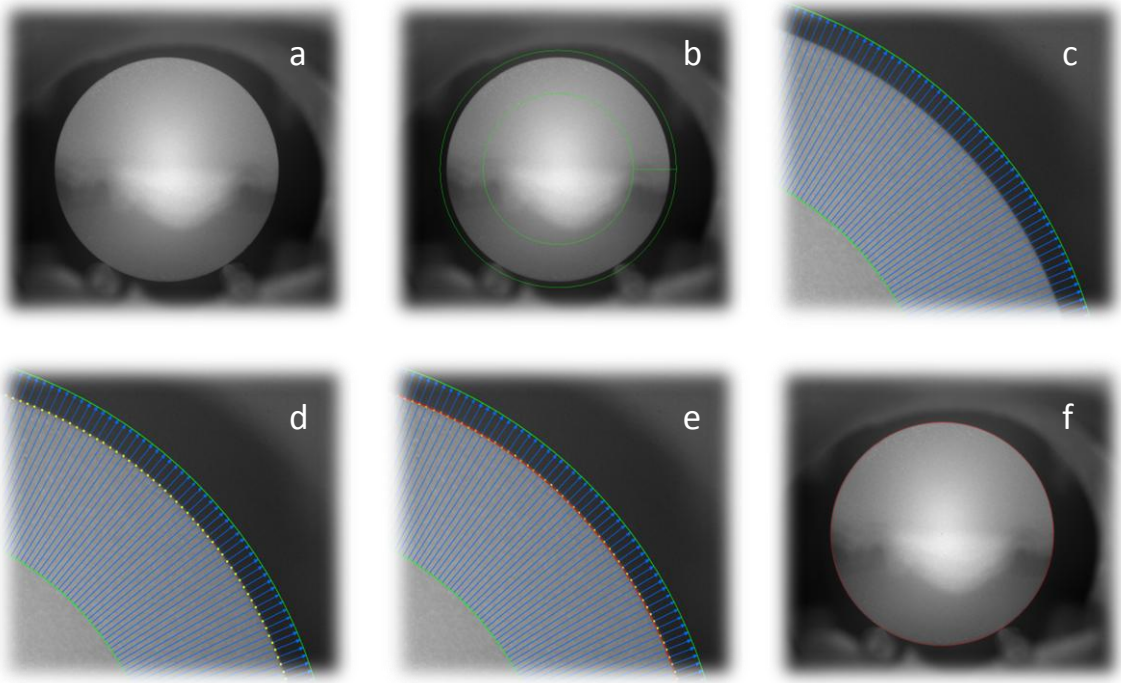


Figure 26 : Méthode de mesure de retrait, à l'aide « NI Vision Development Module ».

3.2.1 Dispersion des mesures de retrait

La précision de mesure de retrait dépend fortement de la netteté de l'image et la résolution. Pour augmenter cette précision, la surface maximale (en pixels) de la matrice CCD devrait être utilisée.

A partir des expérimentations réalisées, on constate que le système de mesure choisi (vertical ou horizontal) a un très grand impact sur la précision des calculs des variations dimensionnelles.

Dans chacun de ces systèmes, le creuset a été ouvert afin de permettre l'observation d'échantillons. Cependant, dans une disposition de la caméra selon un axe vertical, l'air chauffé par la surface de l'éprouvette provoque un «effet de mirage» qui détériore de manière significative la qualité des images et, par conséquent, la précision dans la détection des bords de l'échantillon. La Figure 27 montre un exemple de courbe dilatométrique pour l'oxyde de zinc, enregistrée dans une disposition verticale. A des températures autour de 950°C, c'est-à-dire à la température pour laquelle le retrait de ZnO est achevé, la dispersion des mesures de diamètre a été caractérisée par un écart-type. Le

calcul a été effectué sur un groupe d'environ 50 données un résultat *de* 2,14 pixels, soit[9] 21,8 µm.

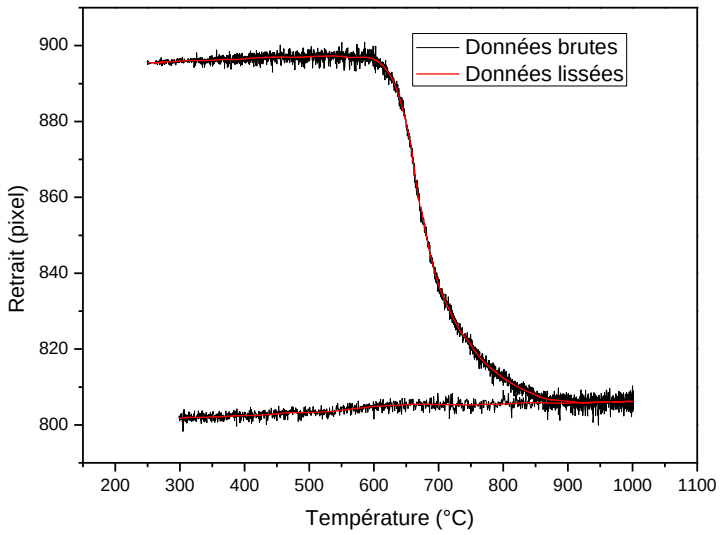


Figure 27 : Courbe dilatométrique (oxyde de zinc) obtenue en utilisant la méthode décrite ci-dessus avec une configuration verticale.

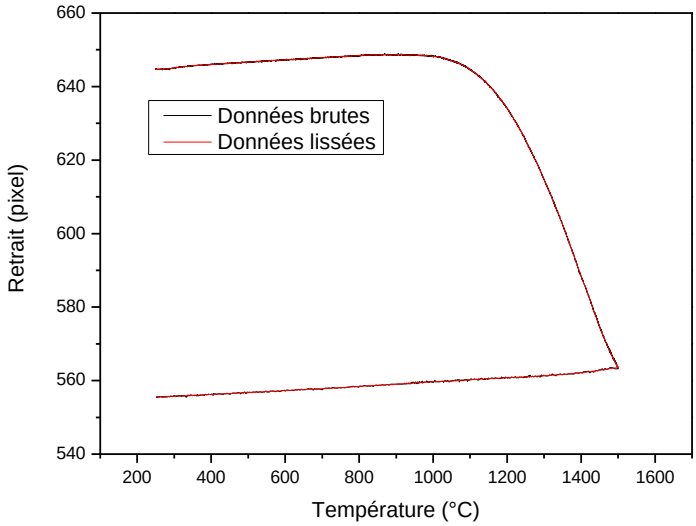


Figure 28 : Courbe dilatométrique (alumine) obtenue en utilisant la méthode décrite ci-dessus avec une configuration horizontale.

[9] Connaissant le diamètre initial de l'échantillon mesuré à l'aide d'un pied à coulisse et par le dilatomètre optique, nous pouvons convertir les unités, ici, 1 pixel ≈ 9,8 µm.
Il faut noter que la précision des mesures effectuées via un pied à coulisse est beaucoup plus mauvaise que pour le dilatomètre optique. Donc, pour éviter d'ajouter des erreurs de mesure lors de l'analyse du frittage, la conversion entre pixel et µm n'a pas été effectuée. Cette conversion a été réalisée uniquement dans cette section pour faciliter l'estimation de la méthode.

Le montage avec la caméra placée selon un axe horizontal, réduisant significativement les pertes de chaleur, l'« effet de mirage » devient indétectable. La courbe dilatométrique obtenue pour le frittage d'alumine, avec ce système est présentée Figure 28. Comme précédemment, l'écart type a été calculé, et est égal à 0,09 pixel ≈ 0.85 µm.
Comme le montrent les résultats ci-dessus, la configuration horizontale permet d'obtenir des résultats avec une bien meilleure précision, si bien que les mesures permettent non seulement de suivre le retrait, mais nous sommes également capables d'observer la dilatation thermique de l'échantillon.
En dépit d'une erreur de mesure plus grande, dans une disposition verticale, les résultats obtenus sont acceptables et permettent une analyse du processus de densification.

3.3 Méthode de mesure du champ de température sur la surface de l'échantillon

La méthode proposée pour mesurer la distribution de température à la surface de l'échantillon est basée sur la mesure de l'intensité de la lumière émise [16]. Il est bien connu que chaque corps émet un rayonnement dont la longueur d'onde la plus intense varie en fonction de sa température (Chapitre 3 - 1.2). La caméra que nous avons utilisée est sensible à la partie visible et proche infra-rouge du rayonnement thermique, donc ces mesures étaient possibles seulement à partir d'environ 700 – 800°C. Le seuil de détection dépend des paramètres de l'objectif adopté (ouverture et temps d'exposition).
La lumière émise est recueillie par la caméra CCD et convertie numériquement en niveaux de gris. La caméra que nous avons utilisée est 12 bits, soit 4096 niveaux de gris. Le passage d'une image enregistrée en niveaux de gris à une cartographie de température est réalisé en utilisant une table d'étalonnage associant la température mesurée avec des pyromètres à l'intensité de la lumière émise par l'échantillon dans la même zone.
Connaissant les caractéristiques optiques de chaque pyromètre, et la distance entre le capteur et l'échantillon, on peut calculer le diamètre de la surface sur laquelle a eu lieu la mesure de température. Finalement, le pyromètre monochromatique effectue une mesure sur une tâche de 6,4 mm et le pyromètre bi-chromatique sur une tâche de 3,3 mm.
Ensuite, la surface correspondant à la mesure par pyromètre est sélectionnée dans la zone observée par la caméra CCD. En d'autres termes, les mesures combinées faites par la caméra CCD et le pyromètre sont appliquées uniquement à ce petit secteur (Figure 29). Sur cette base, la relation entre la température et l'intensité est tracée. En-

suite, les valeurs d'intensité de chaque pixel de la matrice CCD peuvent être converties en valeurs de température, selon l'équation obtenue après ajustement des données expérimentales

Il faut noter que pendant l'expérience toutes les fonctions automatiques de la caméra (balance des blancs, gain, exposition, etc.) sont désactivées.

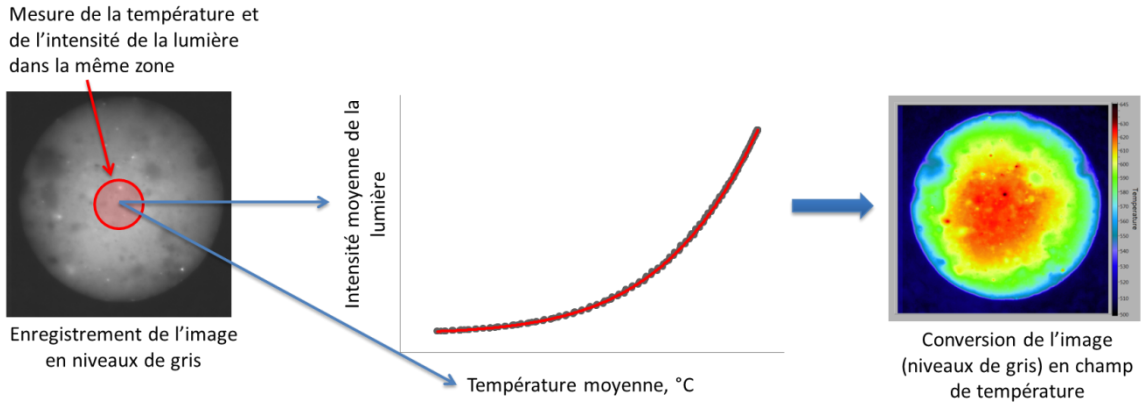


Figure 29 : Méthode de conversion d'une image enregistrée en niveaux de gris à un champ de température.

La précision de la mesure du champ de température est fortement liée à la précision de la mesure par le pyromètre et la digitalisation de la caméra. L'analyse de l'incertitude du champ de température (Figure 30) montre que pendant l'utilisation de notre caméra 12-bits (4096 niveaux de gris), l'erreur relative est inférieure à 1% pendant tout le processus.

Par comparaison, l'incertitude du champ de température lors de l'utilisation d'une caméra 8-bits (256 niveaux de gris) varie de quelques pourcents à plus de 10% en fonction des conditions de température. Cela montre l'importance de l'utilisation d'une caméra au minimum 12-bits dans le processus.

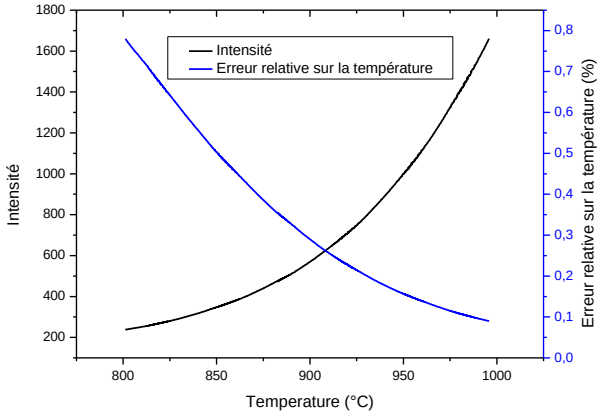


Figure 30 : Incertitude du champ de température lors de l'utilisation d'une caméra CCD 12-bits.

L'ambition de la première partie de ce travail de thèse était de disposer d'un four de frittage MO instrumenté. Pour cela, nous avons légèrement modifié la configuration d'un four « Sairem » pour permettre des visées optiques, par caméra et pyromètre Infra-Rouges. Le creuset de frittage a été mis au point, assurant la meilleure isolation possible de l'échantillon, à la fois d'un point de vue thermique, mais aussi pour éviter des pollutions lumineuses et permettre une mesure optimale de température. Des calibrations ont été menées pour parfaire cette mesure. Nous avons en parallèle développé une méthode de suivi optique des variations dimensionnelles et du gradient thermique en surface de l'échantillon au cours d'un cycle de frittage MO. Les travaux menés pour la mise au point du dispositif nous ont permis d'étudier le frittage de différents oxydes, objet de la « Partie II ».

Partie II. Elaboration et frittage des matériaux céramiques

Symboles

h_0	hauteur initiale de l'échantillon
h_f	hauteur finale de l'échantillon
h(t)	hauteur instantanée de l'échantillon
Φ_0	diamètre initial de l'échantillon
Φ_f	diamètre final de l'échantillon
$\Phi(t)$	diamètre instantané de l'échantillon
L_0	soit la hauteur soit le diamètre initial
L_f	soit la hauteur soit le diamètre final
L(t)	soit la hauteur soit le diamètre instantané
α	coefficient d'anisotropie
r	rayon de l'échantillon
m	masse de l'échantillon
m_{air}	masse de l'échantillon dans l'air
m_{alc}	masse de l'échantillon dans l'alcool
ρ_{alc}	densité théorique de l'alcool
ρ_0	densité initiale
ρ_f	densité finale
dTh	densité théorique
E_a	énergie d'activation

Pour la description des échantillons la nomenclature suivante est utilisée :

CS – échantillon fritté conventionnellement

MS – échantillon fritté par chauffage micro-ondes

P – poudre d'alumine pure

M – poudre d'alumine dopée par MgO

Z – poudre de ZnO

SH – poudre d'hydroxyapatite silicatée

Exemple : MS-SH-20 correspond à l'échantillon d'hydroxyapatite silicatée fritté par la méthode micro-ondes avec une vitesse de chauffage de 20°C/min.

Cette partie est développée en cinq chapitres (5 à 9) : le cinquième donne les fondements des principes du frittage et les méthodes que nous avons utilisées pour fritter et caractériser les matériaux.

Les chapitres 6 à 8 décrivent l'étude comparative du frittage par micro-ondes et par méthode conventionnelle, respectivement pour les deux alumines, l'oxyde de zinc et l'hydroxyapatite silicatée. Les résultats sont comparés à l'aide des courbes dilatométriques, la vitesse de densification en fonction de la température, ainsi que les densités, les microstructures et les énergies d'activation. De plus, l'évolution du gradient thermique pendant chauffage hybride est présentée.

Le neuvième et dernier chapitre montre une brève revue bibliographique sur l'« effet micro-ondes ». Nous résumons nos observations et nous essayons de les associer avec les théories présentées dans la littérature.

Chapitre 5 : Principes du frittage et méthodes de caractérisation des matériaux

1 Frittage

Le frittage est un processus pendant lequel un ensemble de grains en contact, après chauffage à une température appropriée, se lient les uns aux autres, les pores formés se rétrécissant ensuite pour conduire à la densification du matériau.

1.1 L'aspect macroscopique

Le retrait de l'échantillon est la manifestation macroscopique du frittage. Dans la Figure 31, nous pouvons voir les étapes du comportement caractéristique de l'échantillon au cours du frittage :

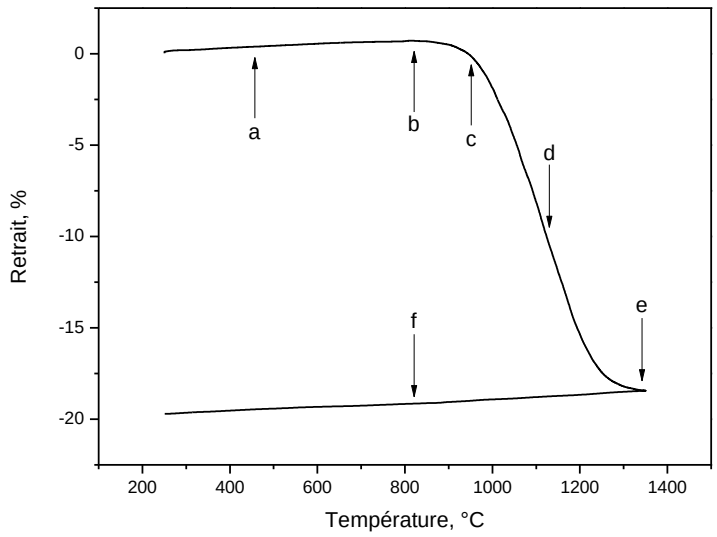


Figure 31 : Retrait de l'échantillon au cours du frittage. La courbe a été obtenue par la méthode optique décrite dans le Chapitre 4 -3.2.

a) L'augmentation de la température entraîne une augmentation des dimensions des échantillons due à la dilatation thermique.
b) Le retrait de l'échantillon l'emporte sur sa dilatation thermique. La température correspondant à ce point définit la température du début de frittage.
c) Fin du stade initial du frittage. Les pores forment un réseau interconnecté, la porosité est dite ouverte.
d) Point d'inflexion de la courbe dilatométrique indiquant la vitesse maximale de frittage. C'est l'étape principale de densification de l'échantillon et de l'élimination de la porosité ouverte.
e) Stade final du frittage. La densité du matériau est proche de 100% de la densité théorique. La porosité ouverte a été éliminée. Les pores (s'ils existent encore) sont fermés entre les grains. La poursuite du chauffage de l'échantillon conduit à la croissance des grains.
f) Le refroidissement de l'échantillon entraîne une contraction thermique.

1.2 L'aspect microscopique – Mécanismes de frittage

Les six différents mécanismes atomiques qui sont responsables du transfert de masse dans les matériaux polycristallins pendant le procédé de frittage sont les suivants :

1. Diffusion en surface
2. Diffusion en volume du grain vers le col
3. Transport en phase vapeur
4. Diffusion aux joints de grains
5. Diffusion en volume, proche du joint de grain
6. Ecoulement plastique

Pendant le frittage, la matière migre d'une région source de potentiel chimique plus élevé que celui de la région cible [17], [18]. La Figure 32 représente les six mécanismes susmentionnés. Parmi ces mécanismes, les mécanismes 1, 2 et 3 sont non densifiants. Même si ces mécanismes ne conduisent pas à la densification, ils provoquent une diminution du rayon de courbure du cou (croissance de la taille du cou). La croissance du cou ainsi provoquée conduit à une augmentation de la force de compaction. Les mécanismes qui conduisent à la densification sont les 3, 4 et 6.

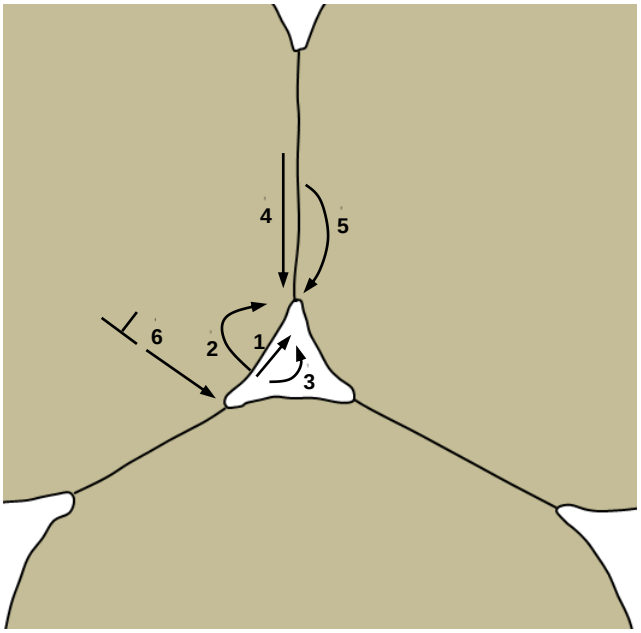


Figure 32 : Illustration du transport de masse lié aux mécanismes de frittage.

1.3 Les étapes du frittage

La Figure 33 illustre les structures géométriques qui représentent les trois étapes principales du frittage :

- Initiale (jusqu'à ≈ 65 % D.T.)
- Intermédiaire (≈ 65 – 92 % D.T.)
- Finale (> ≈ 92 % D.T.)

En analysant la microstructure dans l'étape initiale, on peut voir la croissance du cou entre particules, qui s'opère en général rapidement. Dans l'étape intermédiaire, la porosité est interconnectée. À l'étape finale, la porosité ouverte est éliminée et la porosité fermée disparait progressivement.

Les différents mécanismes qui se produisent pendant le frittage sont souvent analysés mathématiquement, soit d'un point de vue microscopique, à l'échelle d'un amas de grains, soit en utilisant des modèles macroscopiques : le matériau est considéré comme homogène.

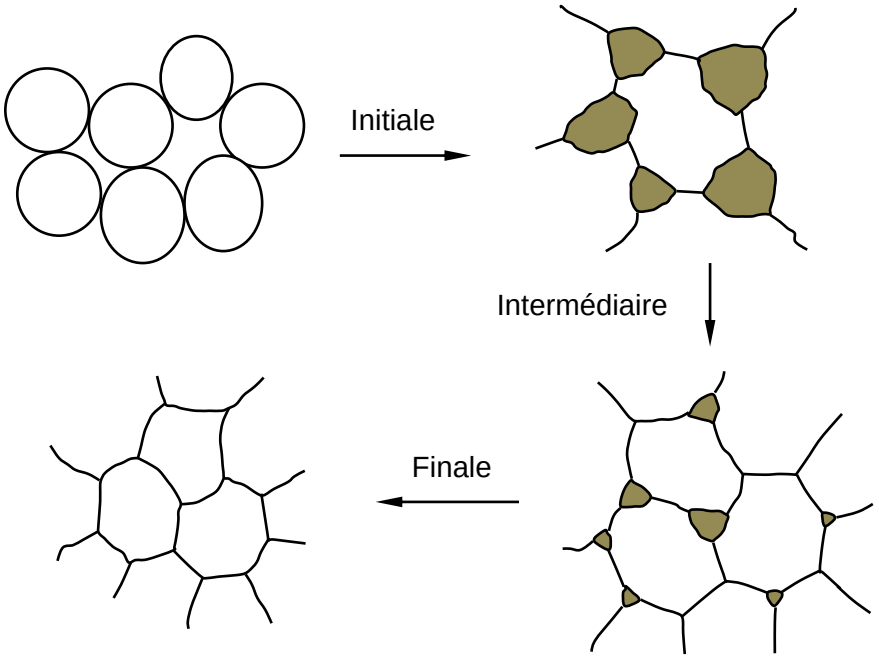


Figure 33 : Modifications de la géométrie des grains lors du frittage.

2 Méthodes de caractérisations des comprimés

2.1 Etude dilatométrique

Au cours du frittage conventionnel, des changements de hauteur des échantillons ont été mesurés par un dilatomètre conventionnel. Ce type de dilatomètre est équipé d'une tige en alumine et d'un porte-échantillon, qui sont en contact, pendant les mesures, avec l'échantillon et chauffent avec lui. Compte-tenu de cette configuration il faut retrancher à la courbe dilatométrique obtenue, la courbe d'un échantillon dit « blanc », de même nature et de même hauteur que l'échantillon testé. Après cette l'opération la dilatation de l'échantillon est retranchée, et les courbes représentent ainsi seulement le retrait dû au frittage.

Au cours du frittage dans un four micro-ondes, le retrait a été mesuré au niveau du diamètre de l'échantillon. Dans ce cas nous avons utilisé un dilatomètre optique. Ce dispositif permet d'effectuer des mesures sans contact. Ainsi, nous ne sommes pas obligés de faire une correction des courbes dilatométriques pour éliminer la dilatation du système de mesure. Cependant pour comparer des résultats entre les deux méthodes, la dilatation de l'échantillon a été retranchée. Pour faire cela, une droite de régression $(Retrait_{brut} = A \cdot Température + B)$ a été ajustée à la partie « refroidissement ». Les paramètres trouvés A et B ont été substitués dans l'équation ci-dessous.

$$Retrait_{corrigé} = Retrait_{brut} - (Température \cdot A + B) \quad (11)$$

Dans le cas de l'alumine les échantillons ont été frittés à 1500°C avec différentes vitesses de chauffage. Pour le frittage conventionnel, les vitesses de chauffage sont les suivantes : 5, 10, 15 et 20°C/min. Pour le frittage hybride, les vitesses de montée en température sont : 20, 30, 40 et 50°C/min. Pour le frittage conventionnel, le refroidissement est de 35°C/min. En revanche dans le four micro-ondes, le refroidissement n'est pas contrôlé (quand la température maximale est atteinte, le générateur est coupé).

2.2 Coefficient d'anisotropie

Les coefficients d'anisotropie sont déterminés par les mesures des dimensions en diamètre et en hauteur de l'échantillon avant et après frittage. Le facteur d'anisotropie du retrait « α » est calculé par l'équation (12).

Dans le cas de l'utilisation du dilatomètre conventionnel, le retrait radial final est calculé sur la base de mesures avec le pied à coulisse. Cependant, pour le retrait axial, nous avons pris la dernière valeur obtenue par le dilatomètre. La situation est inverse lorsque nous utilisons la méthode optique. Dans ce cas le retrait radial est estimé à partir de mesures faites sur les images, le retrait axial est lui mesuré par pied à coulisse.

$$\alpha = \frac{\Phi_f - \Phi_0}{\Phi_0} \cdot \frac{h_0}{h_f - h_0} \quad (12)$$

2.3 Densité

2.3.1 Densité relative initiale

Le taux de densification initial ρ_0 a été calculé par méthode géométrique suivant l'équation (13). Les dimensions de l'échantillon ont été mesurées avec un pied à coulisse.

$$\rho_0 = \frac{m}{\pi r^2 h_0} \cdot \frac{1}{\rho_{th}} \quad (13)$$

2.3.2 Densité relative finale

Pour déterminer le taux de densification final, la méthode d'Archimède a été utilisée en immergeant les échantillons dans l'alcool éthylique. On peut déterminer la densité finale ρ_f en se basant sur l'équation (14).

$$\rho_f = \frac{m_{air} \cdot \rho_{alc}}{m_{air} - m_{alc}} \cdot \frac{1}{\rho_{th}} \tag{14}$$

2.3.3 Densité relative instantanée

En connaissant la densité finale de l'échantillon nous pouvons calculer la densité à tout instant par l'équation (15). Cependant pour utiliser cette équation il faut connaitre les deux retraits radiaux « Φ » et les hauteurs « h » depuis le début jusqu'à la fin de l'expérience. Les dilatomètres classiques permettent habituellement de mesurer le retrait dans une dimension.

$$\rho(t) = \frac{\left(1 + \frac{\Phi_f - \Phi_0}{\Phi_0}\right)^2 \left(1 + \frac{h_f - h_0}{h_0}\right)}{\left(1 + \frac{\Phi(t) - \Phi_0}{\Phi_0}\right)^2 \left(1 + \frac{h(t) - h_0}{h_0}\right)} \cdot \rho_f \tag{15}$$

En supposant le cas du suivi de l'évolution d'une seule dimension (soit le diamètre soit la hauteur) et en supposant que dans ce cas le coefficient d'anisotropie est égal à 1, la densité à tout instant peut être calculée suivant l'équation (16).

α = 1

$$\rho(t) = \frac{\left(1 + \frac{L_f - L_0}{L_0}\right)^3}{\left(1 + \frac{L(t) - L_0}{L_0}\right)^3} \cdot \rho_f \tag{16}$$

Dans la plupart des cas le retrait est anisotrope et la mesure du diamètre ne fournit que la variation d'une dimension d'échantillon. Dans ce cas par l'utilisation d'équation (12) on peut trouver les paramètres manquants de l'équation (15). Des formules pour calculer les densités relatives sont reportées dans les équations (17) et (18) respectivement pour

les dilatomètres conventionnel et optique. Tous les calculs effectués dans ce travail sont basés sur ces équations.

Dilatomètre conventionnel

$$\alpha \neq 1 \qquad \rho(t) = \frac{\left(1+\alpha\cdot\frac{h_f-h_0}{h_0}\right)^2\left(1+\frac{h_f-h_0}{h_0}\right)}{\left(1+\alpha\cdot\frac{h(t)-h_0}{h_0}\right)^2\left(1+\frac{h(t)-h_0}{h_0}\right)}\cdot\rho_f \qquad (17)$$

Dilatomètre optique

$$\alpha \neq 1 \qquad \rho(t) = \frac{\left(1+\frac{\Phi_f-\Phi_0}{\Phi_0}\right)^2\left(1+\frac{1}{\alpha}\cdot\frac{\Phi_f-\Phi_0}{\Phi_0}\right)}{\left(1+\frac{\Phi(t)-\Phi_0}{\Phi_0}\right)^2\left(1+\frac{1}{\alpha}\cdot\frac{\Phi(t)-\Phi_0}{\Phi_0}\right)}\cdot\rho_f \qquad (18)$$

2.4 Etude de la microstructure

Les observations des microstructures ont été réalisées par microscopie électronique à balayage. Les échantillons n'ont pas été polis, car cela exigerait une attaque thermique au cours de laquelle la microstructure des échantillons frittés dans un environnement micro-ondes pourrait changer. Pour cette raison, la microstructure a été observée sur des faciès de rupture. La fracture a été à peu près diamétrale, grâce à des entailles de quelques dixièmes de mm de profondeur sur les faces de l'échantillon, faites avant la cassure. Nous avons sélectionné 9 zones (Figure 34) pour l'observation de la microstructure. Ce choix permet de voir d'éventuels effets des gradients thermiques dans les deux directions.

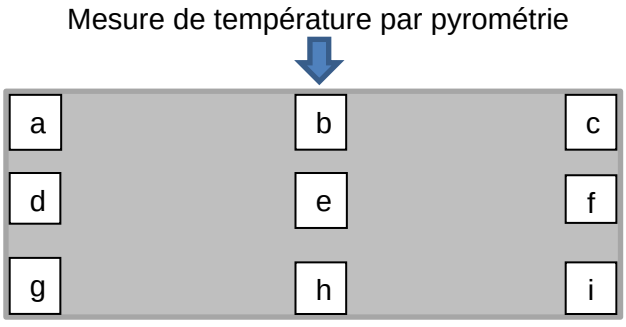


Figure 34 : Zones où les observations microscopiques ont été effectuées.

Afin de comparer les deux méthodes de frittage (CS et MS), pour chaque matériau les microstructures obtenues ont été comparées avec la même vitesse de chauffage 20°C/min, qui est la vitesse limite du four conventionnel/dilatomètre.

2.5 Corrélation entre le taux de densification et de l'évolution des microstructures

Les courbes de vitesse de densification en fonction du taux de densification peuvent être corrélées avec l'évolution globale des microstructures lors du frittage [19].

La Figure 35 représente un exemple :

- Le point 1 correspond à la densité initiale.
- La première partie de la courbe peut renseigner sur l'état d'agglomération de la poudre initiale. En effet, d'après les travaux de D. Lance [19], la partie ascendante de la courbe est linéaire jusqu'à la vitesse de densification maximale si la poudre est désagglomérée. Dans le cas inverse, la courbe présente une cassure : le changement de pente correspond à une densité limite en-deçà de laquelle le frittage a lieu dans les agglomérats, et au-delà entre les agglomérats.
- Le point 3 correspond à la vitesse maximale de la densification.
- Un palier au point 4 est le signe de grossissement anormal des grains.

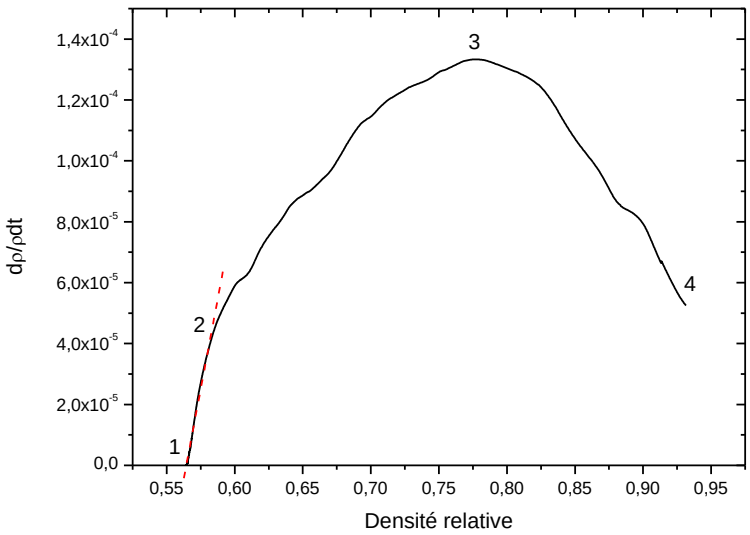


Figure 35 : Courbe de vitesse de densification en fonction de la densité.

2.6 Méthode de Wang et Raj

Dans ce travail, les énergies d'activation ont été déterminées par deux méthodes en conditions anisothermes. La première méthode utilisée était la méthode proposée par Wang et Raj [20].

Avec cette méthode, le calcul de l'énergie d'activation est réalisé sur la base des courbes dilatométriques à des vitesses de chauffage différentes. La vitesse de densification de l'échantillon lors du frittage avec un chauffage à vitesse constante est décrite par l'équation (19).

$$T \cdot \frac{d\rho}{dt} = A \cdot \frac{f(\rho)}{G^n} \cdot exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (19)$$

Où : T – température [K]

ρ – densité relative

t – temps

A – constante

f(ρ) – fonction dépendante uniquement de la densité relative

G^n – taille moyenne des grains (l'exposant « n » dépend du mécanisme de diffusion, n = 3 pour la diffusion en volume, n = 4 pour la diffusion aux joints de grains)

E_a – énergie d'activation

R – constante des gaz

Par transformation logarithmique de la formule (19) on peut écrire l'équation (20).

$$ln\left(T \cdot \frac{d\rho}{dt}\right) = -\frac{E_a}{RT} + ln[f(\rho)] + ln\, A - \mathrm{n}\, ln\, G \quad (20)$$

En supposant que la taille de grains et la fonction de densité relative sont constantes, l'équation (20) devient :

$$ln\left(T \cdot \frac{d\rho}{dt}\right) = -\frac{E_a}{RT} + B \quad (21)$$

Où : B – est une constante

En utilisant l'équation (21) on peut calculer et tracer $T \cdot \frac{d\rho}{dt}$ en fonction de T^{-1} pour une vitesse de chauffage et une densité données.

Si le mécanisme de densification est le même pour chaque vitesse à densité fixée, les points doivent s'aligner. La pente de la droite passant par ces points est égale à l'énergie d'activation.

Dans ce travail, pour chaque matériau ont été calculées des énergies d'activation moyennes dans une certaine gamme de densité. Les courbes ont été déterminées à différentes densités, avec un intervalle de 0,5 %. Nous n'avons retenu que les conditions de vitesse pour lesquelles une droite peut être obtenue.

2.7 « Master Sintering Curve »

La seconde méthode qui nous permet de calculer l'énergie d'activation en conditions anisothermes est méthode « Master Sintering Curve » (MSC). Le concept MSC permet d'ailleurs de modéliser le processus du frittage. C'est donc un outil prédictif important pour optimiser le procédé de frittage. Il permet de prévoir le comportement du matériau pendant le chauffage à vitesse constante. L'évolution de ce modèle a été décrite dans la littérature [21–23].

Cette méthode est basée sur le modèle des étapes combinées [21]. La vitesse de retrait instantanée est décrite par l'équation (22).

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{\gamma\Omega}{k_B T}\left(\frac{\Gamma_V \mathrm{D}_V}{G^3} + \frac{\Gamma_b \delta \mathrm{D}_b}{G^4}\right) \quad (22)$$

Où : $\frac{dL}{Ldt}$ – retrait linéaire

t – temps

γ – énergie de surface

Ω – volume atomique

k_B – constante de Boltzmann

T – température absolue

Γ_V – facteur géométrique correspondant à la diffusion en volume

Γ_b – facteur géométrique correspondant à la diffusion aux joints de grains

D_V – coefficient de diffusion en volume

D_b– coefficient de diffusion aux joints de grains

G – taille moyenne des grains

δ – épaisseur du joint de grains

Si le retrait est isotrope, par relation (23), on peut convertir les vitesses de retrait en vitesses de densification (24).

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{d\rho}{3\rho dt} \tag{23}$$

$$\frac{d\rho}{3\rho dt} = \frac{\gamma\Omega}{k_B T}\left(\frac{\Gamma_V \mathrm{D}_V}{G^3} + \frac{\Gamma_b \delta \mathrm{D}_b}{G^4}\right) \tag{24}$$

En supposant qu'un seul mécanisme de densification existe, l'équation (24) peut être transformée (25) :

$$\frac{d\rho}{3\rho dt} = \frac{\gamma\Omega\Gamma(\rho) D_0}{k_B T\left(G(\rho)\right)^n}\, exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{25}$$

Où : n est un exposant qui dépend du mécanisme de diffusion, n = 3 pour la diffusion en volume

Cette l'équation peut être réarrangée et intégrée sous la forme présentée par l'équation (26) :

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{\left(G(\rho)\right)^n}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho = \int_0^t \frac{\gamma\Omega D_0}{k_B T} exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt \tag{26}$$

La densité peut être déterminée empiriquement en fonction de la partie linéaire. Donc la densité est tracée en fonction de « Θ ».

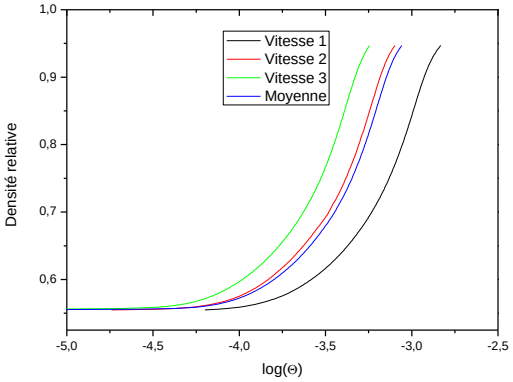
$$\Theta\left(t, T(t)\right) \equiv \int_0^t \frac{1}{T} e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} dt \tag{27}$$

La relation entre « $\Theta\left(t, T(t)\right)$ » et la densité « ρ » est définie comme la « Master Sintering Curve ».

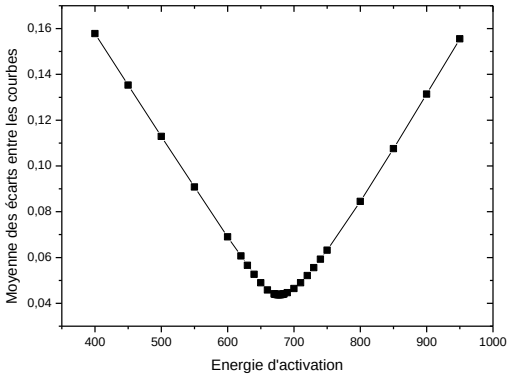
Connaissant la dépendance ci-dessus, nous pouvons trouver la valeur de l'énergie d'activation en cherchant l'écart minimal entre les courbes représentant la densité « ρ » en fonction « log $\Theta\left(t, T(t)\right)$ ».

Dans ce travail, l'écart a été calculée par la méthode des moindres carrés. La démarche pour déterminer « E_a » est présentée ci-dessous.

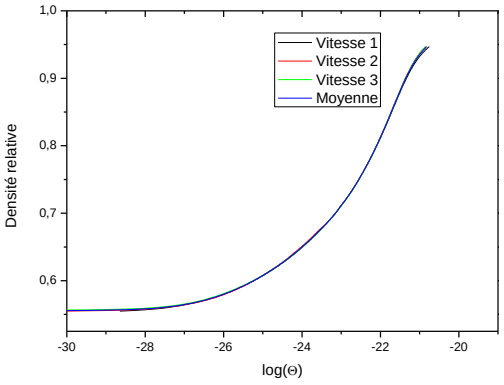
Calcul de la courbe des densités relatives en fonction de log(Θ) pour différentes vitesses de chauffage et d'une valeur supposée de E_a.
Cette opération est répétée pour différentes valeurs de E_a.
Dans chaque cas, la moyenne des courbes pour différentes vitesses est calculée.



Pour chaque valeur de la moyenne par la méthode des moindres carrés, l'erreur est calculée.
Nous recherchons la valeur de l'énergie d'activation qui correspond à la plus petite erreur.



Pour une énergie d'activiation E_a optimale toutes les courbes sont superposées.



La forme de courbe présentée dans cette dernière figure est donnée par l'équation (28).

$$\rho = \rho_0 + \frac{a}{\left[1 + exp\left(-\frac{Log\Theta - \mathrm{Log}\Theta_0}{b}\right)\right]^c} \qquad (28)$$

Où : a, b, c – sont des constantes

En connaissant tous les paramètres de l'équation (28), nous pouvons prédire la densification du matériau.

2.8 Puissance incidente

Lors des cycles utilisant la régulation de la température à l'aide de contrôleur PID, la puissance incidente a été calculée automatiquement. Les pistons ont été placés dans une position qui permet d'obtenir des puissances incidentes (en fonction de la température) comparables entre tous les vitesses des chauffages (Figure 36) ; les fluctuations sont liées à la régulation.

Le Tableau 3 représente les intervalles de puissances incidentes appliqués dans les domaines du retrait des matériaux investigués dans ce travail.

Tableau 3 : Intervalles des puissances incidentes appliqués pour différents matériaux, dans le domaine du retrait de frittage.

Matériau	Intervalle de la puissance
Alumines pure et dopée	1000 – 1150 W
Oxyde de zinc	800 – 950 W
Hydroxyapatite silicatée	1000 – 1150 W

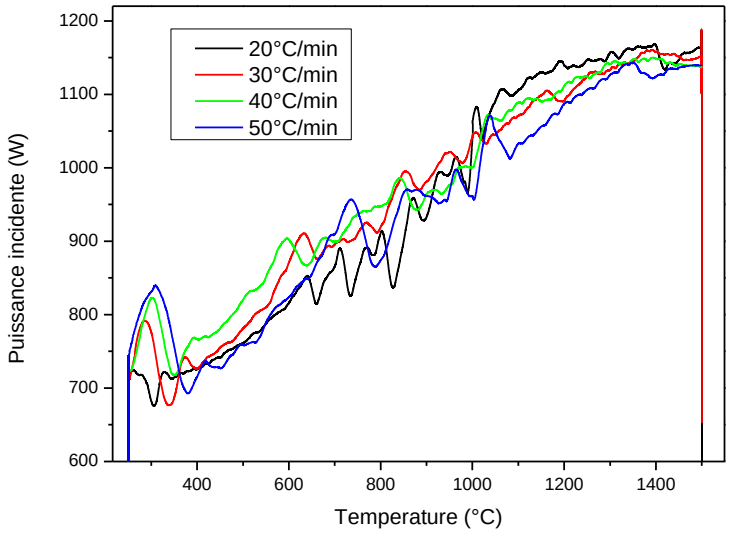


Figure 36 : Exemple de cycle de puissance en fonction de la température (alumine pure).

Chapitre 6 : Frittage de l'alumine

1 Alumine

L'oxyde d'aluminium ou alumine est couramment utilisée dans l'industrie céramique par exemple comme isolant dans les bougies d'allumage. L'alumine pure (>99,5%) est utilisée comme un matériau d'implant. Elle présente de nombreuses variétés polymorphes métastables à température ambiante, dont les principales sont :

- α – Al_2O_3 (corindon) est la variété la plus stable, qui se distingue par une dureté élevée. Les autres propriétés qui motivent son utilisation sont : une bonne conduction de la chaleur, une résistance aux produits chimiques et une insolubilité dans les acides.
- γ – Al_2O_3 est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides forts, utilisée par exemple dans le domaine de la catalyse.

2 Etude bibliographique – frittage d'alumine

2.1 Comparaison les méthodes des frittages

Dans le cas de l'alumine, les avantages du frittage micro-ondes par rapport aux méthodes conventionnelles ont été décrits par de nombreux chercheurs [24–35]. Dans presque chaque cas, il est souligné la possibilité d'obtenir une densité plus élevée à une température inférieure à celle nécessaire en frittage classique. Par exemple Xie et al. [30] ont présenté les résultats qui indiquent une augmentation significative de la densité après frittage micro-ondes entre 1000 et 1500°C. Cependant, après un frittage à 1500°C, ils ont obtenu un résultat identique à la méthode conventionnelle. Brosnan et al. [31] ont aussi obtenu de meilleurs résultats pour le frittage micro-ondes dans la gamme testée (900 - 1500°C), cependant, les densités données pour le frittage conventionnel sont étonnamment basses. A 1500 °C, les échantillons atteignent seulement 70% de dTh.
Cependant, Cheng et al. [24] comparent des cycles micro-ondes avec une vitesse de chauffe de 50°C/min avec des cycles conventionnels à une vitesse de chauffe de

10°C/min. A 1400 et 1450°C, les densités sont plus faibles après frittage micro-ondes ; elles sont plus élevées pour 1500°C. Un frittage conventionnel à 1500°C avec 15 minutes de palier semble donc conduire à une densification. Ces résultats peuvent être expliqués par les vitesses de chauffe différentes utilisées dans les deux techniques.

La plupart des publications traitant de frittage micro-ondes décrivent les résultats obtenus à des fréquences micro-ondes de 2,45 GHz. Cependant, nous pouvons également trouver des travaux [26], [28], [36] dont les résultats ont été obtenus à des fréquences beaucoup plus élevées de 28 GHz et 83 GHz. Janey et al. après frittage micro-ondes à 28 GHz obtiennent une densité de 95% pour une température de seulement 1000 °C. A la même température, un échantillon similaire fritté de manière conventionnelle a une densité de 57,5%. Par ailleurs, ils ont présenté les résultats du calcul de l'énergie d'activation de frittage : 160 kJ/mol et 575 kJ/mol respectivement pour le frittage micro-ondes et conventionnel. Brosnan et al. [31] ont également calculé l'énergie d'activation E_a pour les deux méthodes, et obtenu respectivement 85 kJ/mol et 520 kJ/mol pour le frittage micro-ondes et conventionnel.

Les résultats de recherche provenant des publications sélectionnées sont présentés dans le Tableau 4. Nous pouvons voir que dans de nombreux cas, les auteurs ne donnent pas toutes les informations importantes comme la densité initiale du matériau ou la pureté de la poudre. Des informations concernant la méthode de frittage (par exemple la présence du suscepteur) ou des méthodes de mesure de température sont également incomplètes. Ceci peut expliquer les résultats contradictoires que nous avons parfois relevés, en termes de taux de densification ainsi que d'énergie d'activation.

Tableau 4 : Revue des publications sélectionnées sur le frittage micro-ondes

<table>
<tr><th rowspan="2">Température</th><th colspan="3">Frittage micro-ondes</th><th colspan="3">Frittage conventionnel</th><th rowspan="2">References</th></tr>
<tr><th>Temps de maintien/Vitesse de chauffage</th><th>Densité finale</th><th>Taille de grains finale</th><th>Temps de maintien/Vitesse de chauffage</th><th>Densité finale</th><th>Taille de grains finale</th></tr>
<tr><td>1400°C</td><td>45 min (50°C/min)</td><td>98,8 %</td><td>–</td><td>45 min (10°C/min)</td><td>99,3 %</td><td>–</td><td rowspan="4">[24] Cheng et al.</td></tr>
<tr><td>1450°C</td><td>15 min (50°C/min)</td><td>92,8 %</td><td>–</td><td>15 min (10°C/min)</td><td>98,3 %</td><td>–</td></tr>
<tr><td>1500°C</td><td>15 min (50°C/min)</td><td>99,3 %</td><td>–</td><td>15 min (10°C/min)</td><td>97,6 %</td><td>–</td></tr>
<tr><td></td><td colspan="6">Contrôle de la température : pyromètre IR
Four MO : 2,45 GHz (multimode)</td></tr>
<tr><td>1300°C</td><td>30 min (28°C/min)</td><td>97,6 %</td><td>1,2 µm</td><td rowspan="3">120 min (3,3°C/min)</td><td>89 %</td><td>0,7 µm</td><td rowspan="4">[25] Xie et al.</td></tr>
<tr><td>1400°C</td><td>–</td><td>–</td><td>–</td><td>97,5 %</td><td>–</td></tr>
<tr><td>1500°C</td><td>15 min (28°C/min)</td><td>99,7 %</td><td>–</td><td>99,7 %</td><td>–</td></tr>
<tr><td></td><td colspan="6">Contrôle de la température : Fibre optique pyromètre
Four MO : 2,45 GHz (multimodes), Suscepteur : SiC
Poudre : 99,97 % Al_2O_3 + 0,05 wt.% MgO (taille de grains – 0,4 µm)
ρ_0 = 57 %</td></tr>
</table>

900°C	60 min (50°C/min)	67 %	–	–	–	–	[26] Janney et al.
950°C		92 %	–	–	–	–	
1000°C		95 %	–	–	57,5 %	–	
1100°C		97,5 %	–	–	61,5 %	–	
1200°C		98 %	–	–	71,5 %	–	
1300°C	–	–	–	–	86 %	–	
1350°C	–	–	–	–	92,5 %	–	
	Energie d'activation calculée : 160 kJ/mol (MS), 575 kJ/mol (CS) Four MO : 28 GHz Poudre : haute pureté Al_2O_3						
1000°C	30 min (20°C/min)	67,5 %	0,4 µm	120 min (3°C/min)	60 %	0,4 µm	[30] Xie et al.
1150°C		82,5 %	0,5 µm		70 %	0,42 µm	
1300°C		97,5 %	1,15 µm		90 %	0,65 µm	
1400°C		98,5 %	1,75 µm		96 %	1,4 µm	
1500°C		99,5 %	2,54 µm		99,5 %	2,47 µm	
	Contrôle de la température : Fibre optique pyromètre Four MO : 2,45 GHz (multimodes) Suscepteur : SiC Poudre : 99,97 % Al_2O_3 (taille de grains – 0,4 µm) ρ_0 = 57 %						
900°C	(~45–60°C/min)	43 %	–	10°C/min	43 %	–	[31] Brosnan et al.
1000°C		44 %	–		43 %	–	
1100°C		47 %	–		43 %	–	
1200°C		56 %	–		43 %	–	
1300°C		78 %	–		45 %	–	
1400°C		97,5 %	–		52,5 %	–	
1500°C		99 %	–		70 %	–	
1600°C	–	–	–		92 %	–	
	Contrôle de la température : Fibre optique pyromètre Four MO : 2,45 GHz (multimodes) Suscepteur : SiC Poudre : 65 % α–Al_2O_3, 35 % γ–Al_2O_3 + 350ppm Y_2O_3 et 500ppm MgO						
1300°C	(~33°C/min)	~ 70 %	–	–	–	–	[35] Mizuno et al.
1350°C		~ 73 %	–	–	–	–	
1400°C		~ 77 %	–	–	–	–	
1450°C		~ 83 %	–	–	–	–	
1500°C		~ 90 %	–	–	–	–	
1550°C		~ 95 %	–	–	–	–	
1600°C		~ 97,5 %	–	–	–	–	
1650°C		~ 98,5 %	–	–	–	–	
	Four MO : 2,45 GHz Poudre : haute pureté Al_2O_3 ρ_0 = ~53 %						
1300°C	30 min	95,4 %	–	–	–	–	[34] Clark et al.
1350°C		96 %	–	–	–	–	
1425°C		96 %	–	–	85,3 %	–	
1450°C		–	–	–	89,8 %	–	
1500°C		–	–	–	95,4 %	–	
	Four MO : 2,45 GHz Poudre : 85% Al_2O_3						

2.2 Influence de MgO sur le frittage de l'alumine

L'oxyde de magnésium est depuis longtemps utilisé comme ajout de frittage de l'alumine, et de nombreux auteurs ont mentionné son effet sur la densification l'évolution de la microstructure. Nous ne citerons pas ici une bibliographie exhaustive, mais nous proposons d'en résumer les principaux résultats ([37], [38]) :

- l'oxyde de magnésium entre en solution solide dans l'alumine à hauteur de quelques centaines de ppm ; ceci entraine un accroissement conjoint des lacunes d'oxygène et des aluminiums interstitiels. Le frittage de l'alumine se faisant par la diffusion de l'oxygène par ces lacunes et aussi de l'aluminium par ces interstitiels, on comprend que l'ajout est favorable.

- MgO augmente la diffusion superficielle, et donc la mobilité des pores : ceci aura pour conséquence une augmentation de la taille des grains dans les régions poreuses.

- Par contre, dans les régions denses, la microstructure est gouvernée par la mobilité des pores : en présence de MgO, la mobilité des pores est diminuée, donc la séparation pores/joint de grain est retardée, ce qui a pour conséquence la limitation du grossissement des grains que l'on trouve dans de nombreux systèmes céramiques en fin de densification.

L'oxyde de magnésium agit donc en solution solide dans l'alumine. Les teneurs en ajout couramment utilisées sont supérieures à la limite de solubilité de MgO à la température de frittage (de l'ordre de 100ppm). Il en résulte la formation d'une phase spinelle ($MgAl_2O_4$) aux joints de grains. MgO étant volatile, les auteurs considèrent que cette phase est un « réservoir » permettant de maintenir en solution solide assez d'ajout dans l'alumine pour un bon contrôle de la microstructure.

3 Etudes expérimentales du frittage conventionnel et micro-ondes

Deux poudres d'alumine ont été étudiées : une poudre d'alumine pure et une poudre d'alumine dopée par MgO, c'est pourquoi nous avons présenté une analyse des résultats par type de poudre, et pour chaque poudre par type de frittage. Les poudres ont été frittées à différentes vitesses.

Pour comparer des résultats entre les méthodes de frittage une vitesse de chauffage 20°C/min a été choisie. C'est une vitesse maximale pour le dilatomètre conventionnel utilisé dans ce travail.

3.1 Caractérisation des poudres

Les poudres d'alumine ont été élaborées par la société BAIKOWSKI. Nous utilisons deux types d'alumine de type alpha : ultra pure et dopées par MgO (800ppm), de surface spécifique 10 m^2/g. Les poudres ont subi un processus d'atomisation par le fabricant, après ajout de liant/plastifiant. La densité relative a été calculée à partir de la masse volumique théorique de 3,987 g/cm^3.

3.2 Préparation des échantillons avant frittage

3.2.1 Compression

Les comprimés ont été préparés à l'aide d'une machine de compression Instron (modèle 5584). Le pressage a été effectué dans des matrices en acier de diamètres 8 pour les frittages conventionnels et 12 mm pour les frittages hybrides respectivement.
La compression a été réalisée avec une vitesse de 10 $mm \cdot min^{-1}$, jusqu'à 400 MPa. La vitesse de diminution de la pression est égale à la vitesse de compression. Le cycle de compression d'un échantillon est présenté sur la Figure 37. Pour les échantillons obtenus avec les matrices de diamètres 8 mm et 12 mm, les hauteurs finales après compression sont respectivement de 5,8 mm et 3,8 mm.

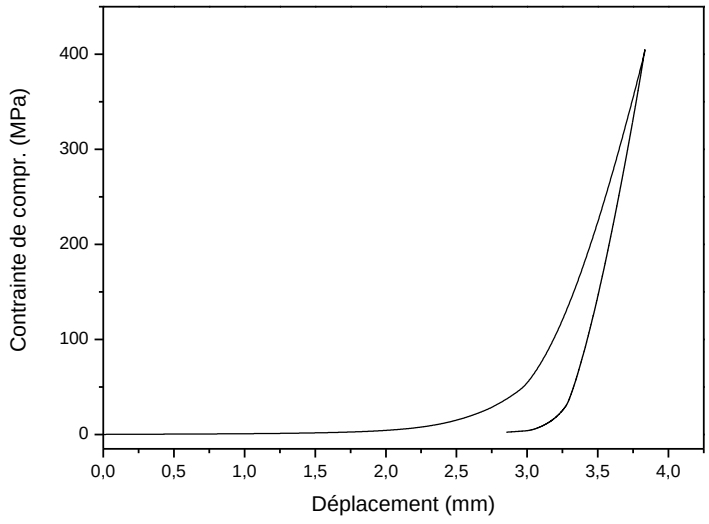


Figure 37 : Cycle de compression des échantillons d'alumine

3.2.2 Déliantage des comprimés

Après compaction, les phases organiques présentes dans les comprimés ont été éliminées. Pour cela les échantillons sont placés dans un four et traités thermiquement selon le cycle de déliantage présenté Figure 38.

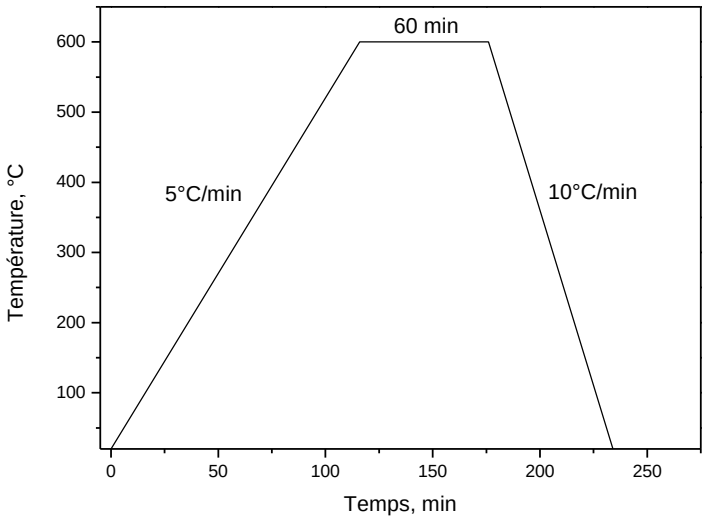


Figure 38 : Cycle de déliantage.

3.3 Frittage

3.3.1 Coefficient d'anisotropie

La Figure 39 reporte l'évolution du coefficient d'anisotropie de l'ensemble des échantillons d'alumine frittés selon les deux types de méthodes.

Dans le cas du frittage conventionnel, les coefficients d'anisotropie sont voisins, compris entre 0,94 et 0,97.

Dans le cas du frittage micro-ondes, les résultats sont différents selon le dopage ou non de l'alumine : l'anisotropie est très marquée pour les échantillons d'alumine pure, alors que le dopage par MgO conduit à une homogénéisation des retraits, qui augmente avec la vitesse de chauffe.

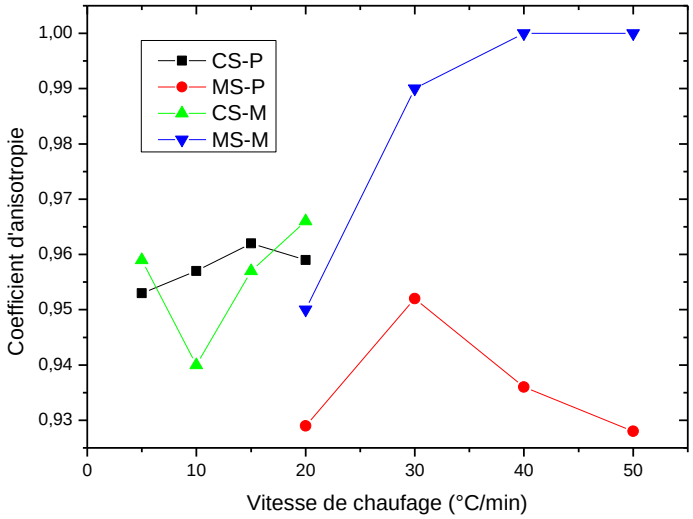


Figure 39 : Comparaison des coefficients d'anisotropie des échantillons en fonction du type d'alumine (dopée ou non) et du type de frittage.

3.3.2 Frittage de l'alumine non dopée

3.3.2.1 Densification en frittage conventionnel et en frittage micro-ondes

La Figure 40 présente, dans le cas du frittage conventionnel, l'évolution de la densité relative en fonction de la température de frittage, pour différentes vitesses de chauffe. Le retrait de densification débute entre 1000 et 1050°C, pour toutes les rampes de chauffe, et les densités atteintes varient entre 91,6 et 93,6% dTh. Ces courbes sont conformes à ce qui peut être attendu : le retrait débute le plus tôt et la densité finale est la plus élevée pour la vitesse de chauffe la plus lente.

Le Figure 41 présente les courbes dilatométriques, obtenues pour les échantillons frittés par micro-ondes. Comme dans le cas précédent, le début de densification s'opère à une température d'autant plus élevée que la vitesse de chauffe est importante, ceci dans la même gamme de température (1000-1050°C). L'ordre est identique à celui obtenu en frittage conventionnel. Un fait remarquable est que les densités finales sont plus faibles. De plus, il existe un écart important entre la courbe faite à 20°C/min et les autres à rampes de chauffe plus élevées. Ceci est probablement dû au changement dans le mécanisme de frittage. Ce point sera discuté à l'occasion du calcul de l'énergie d'activation dans paragraphe 3.3.2.6.

En comparant les résultats entre les deux méthodes de frittage (Figure 42 et Figure 43) à la même vitesse de chauffage 20°C/min, nous voyons que pour le frittage conventionnel la densité finale est la plus élevée. Cependant, au cours de la montée en température, les courbes sont confondues. Le comportement en frittage est donc le même, et les densités obtenues à 1500°C sont identiques (Tableau 5).

L'écart de densité finale s'explique par le fait qu'en conventionnel, le refroidissement est lent, et la densification continue pendant environ 100°C. L'ensemble des résultats de densités avant et après frittage à 1500°C sont reportés dans le Tableau 5.

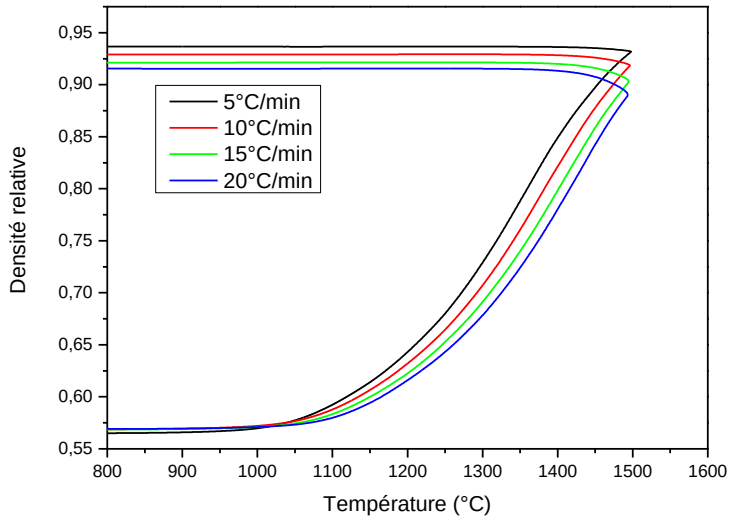


Figure 40 : Densités relatives en fonction de la température pour des vitesses de chauffages différentes, en frittage conventionnel.

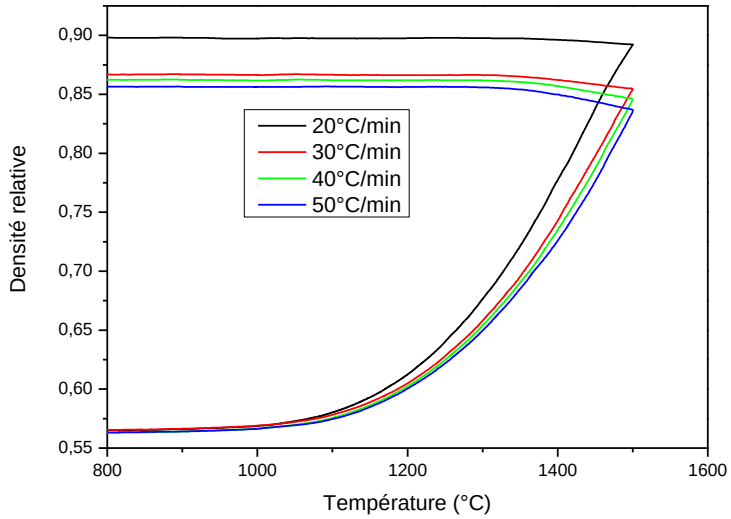


Figure 41 : Densités relatives en fonction de la température pour des vitesses de chauffage différentes, en frittage hybride.

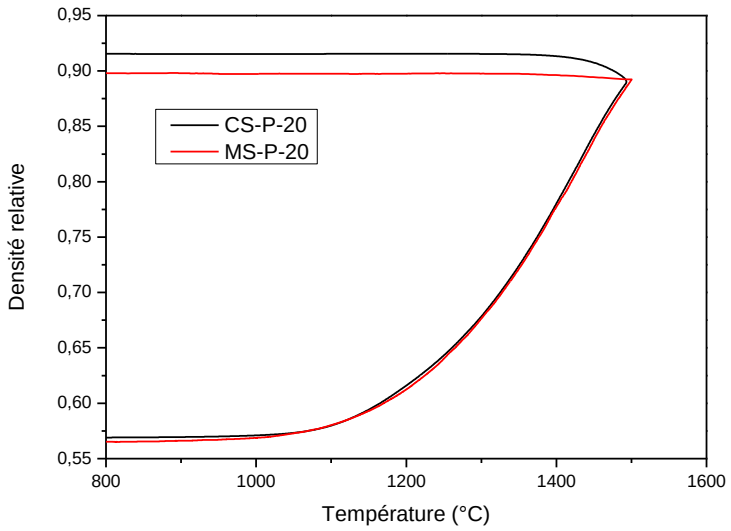


Figure 42 : Comparaison des densités relatives en fonction de la température en frittage conventionnel et hybride à vitesse de chauffage constante 20°C/min.

Tableau 5 : Densités avant et après frittage pour l'alumine non dopée.

Vitesse de chauffage	Densité initiale, %	Densité finale, %	Densité calculée à 1500°C, %
CS 5°C/min	57,01	93,65	93,16
CS 10°C/min	56,99	92,93	91,82
CS 15°C/min	56,95	92,15	90,25
CS 20°C/min	57,05	91,56	88,97
MS 20°C/min	56,77	89,69	89,23
MS 30°C/min	56,8	86,65	85,61
MS 40°C/min	56,85	86,17	84,74
MS 50°C/min	56,78	85,68	83,93

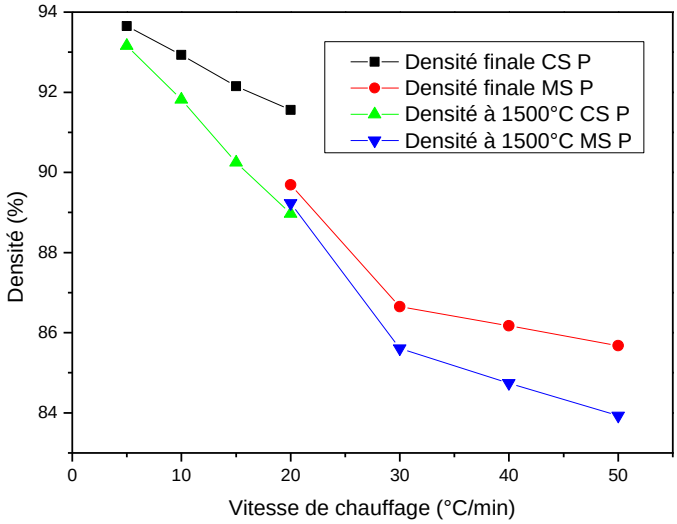


Figure 43 : Evolution des densités finales et calculées à 1500°C en fonction de la vitesse de chauffage.

La courbe regroupant l'ensemble des densités à 1500°C (Figure 43), en fonction de la rampe de chauffage, est continue, proche d'une allure linéaire à deux pentes, la cassure intervenant à partir de 30°C/min. Ceci nous conduit à supposer que le comportement en frittage est similaire dans les deux techniques, et fonction uniquement de la vitesse de chauffe ; le changement de régime à 30°C/min est à rapprocher de l'observation sur la Figure 41 : où la courbe à 20°C/min se détache de l'ensemble des autres.

3.3.2.2 Vitesse de densification en fonction de la température

Les Figure 44 et Figure 45 représentent les courbes de vitesse de densification instantanée en fonction de la température, respectivement pour les échantillons frittés conventionnellement et par chauffage hybride. Nous pouvons voir que la vitesse de densification augmente avec la vitesse de chauffage.

La Figure 46 montre que les vitesses de densification maximales se déplacent vers des températures plus élevées lorsque la vitesse de chauffage augmente. Nous retrouvons sur cette courbe un comportement continu avec deux pentes, nous conduisant là encore à supposer que le comportement en frittage est gouverné par la vitesse de chauffe, les micro-ondes ne semblent donc pas apporter d'effet additionnel.

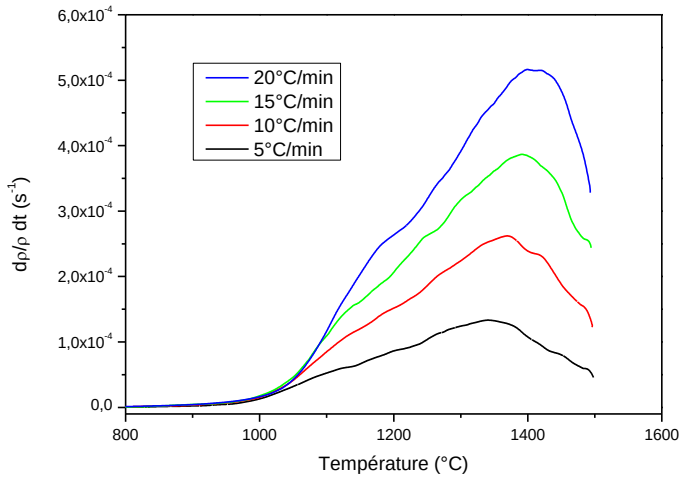


Figure 44 : Vitesse de densification en fonction de la température en frittage conventionnel à différentes vitesses de chauffage.

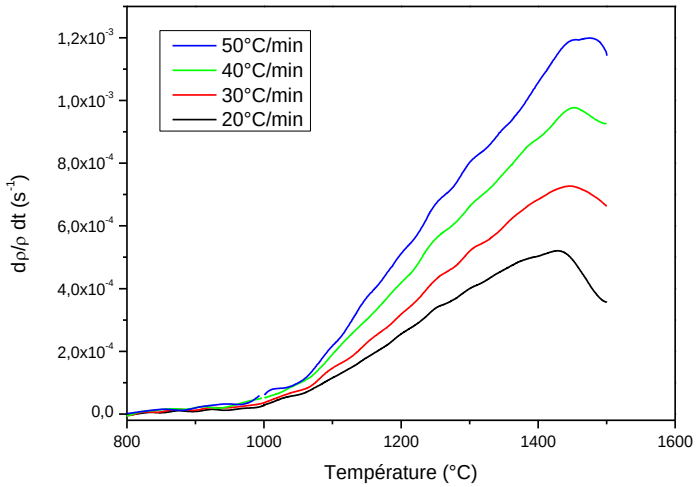


Figure 45 : Vitesse de densification en fonction de la température en frittage hybride à différentes vitesses de chauffage.

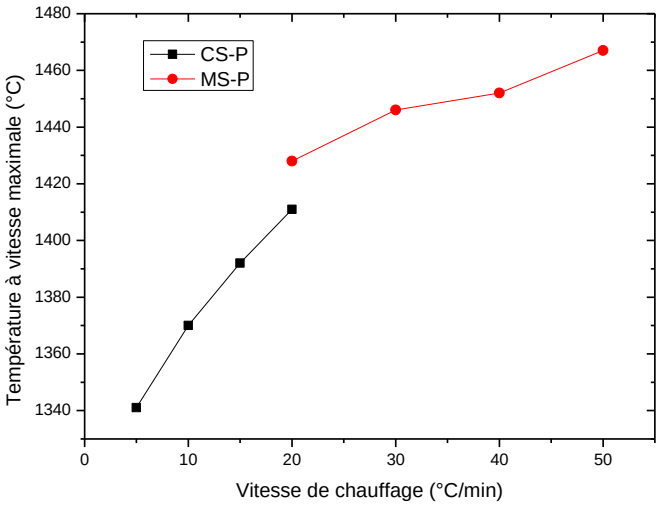


Figure 46 : Evolution des températures correspondant aux vitesses maximales de densification en fonction de la vitesse de chauffage.

Ceci est confirmé par la comparaison des essais à 20°C/min pour les deux techniques : la Figure 47 montre que pour le comprimé MS-P-20 le début du frittage se produit à une température légèrement plus basse que pour CS-P-20. Ensuite, on note des fluctuations dans le cas de la courbe en conventionnel. Toutefois, la densification a lieu à une vitesse comparable pour les deux techniques de frittage. Les échantillons atteignent la vitesse maximale de densification respectivement à 1411°C pour CS-P-20 et 1428°C pour MS-P-20.

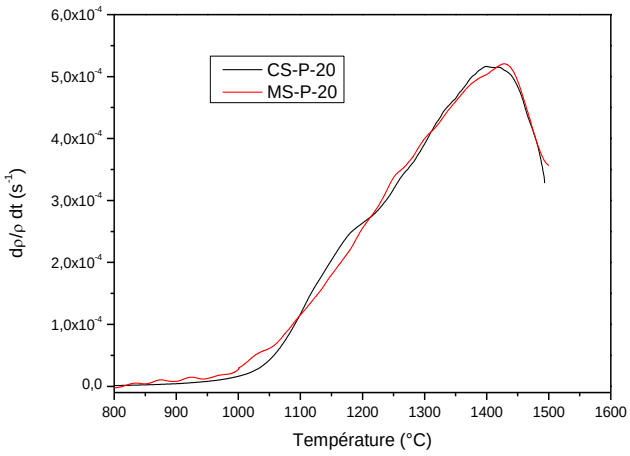


Figure 47 : Comparaison des courbes de vitesses de densification en fonction de la température de frittage.

3.3.2.3 Vitesse de densification instantanée en fonction de la densité

La Figure 48 reporte, dans le cas du frittage conventionnel, l'évolution de $\frac{d\rho}{\rho\, dT}$ en fonction de ρ.

Toutes les courbes présentent deux pentes dans la partie ascendante, avec un changement de pente à la densité relative de 0,6 environ. Comme l'a montré D. Lance [19], cette forme correspond au frittage d'une poudre agglomérée : frittage intra-agglomérats pour la première partie de la courbe, suivi du frittage inter-agglomérats. Les maxima correspondent à la même densité relative 78% environ. Les formes de courbes présentées sont pratiquement identiques, nous pouvons donc conclure qu'elles sont indépendantes de la vitesse de chauffage.

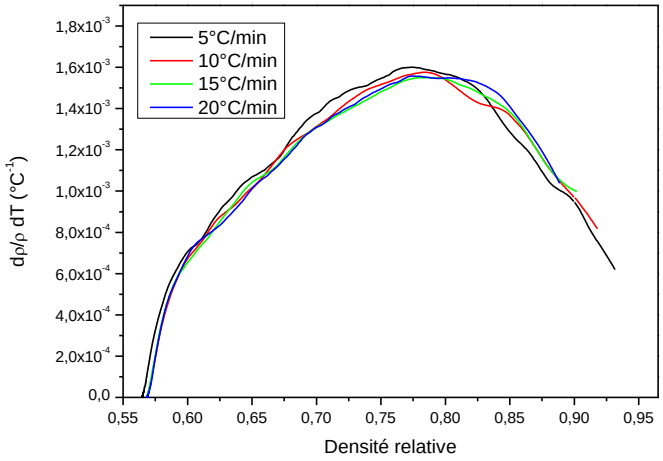


Figure 48 : dρ/ρdT = f(ρ) pour les échantillons frittés conventionnellement.

Les courbes obtenues en frittage hybride, présentées sur la Figure 49 montrent la même allure avec deux pentes dans la partie ascendante, mais la tendance est moins évidente que pour le frittage conventionnel. Le changement de pente a lieu pour les 3 rampes les plus élevées à 0.62, et à 0.65 pour la rampe 20°C/min. La courbe à 20°C/min se détache des autres courbes : la vitesse de densification maximale de l'échantillon MS-P-20 correspond à la densité relative d'environ 0,81. Cette valeur est un peu plus élevée que la densité relative des autres échantillons (0,79 environ). De même, la valeur du maximum est plus haute.

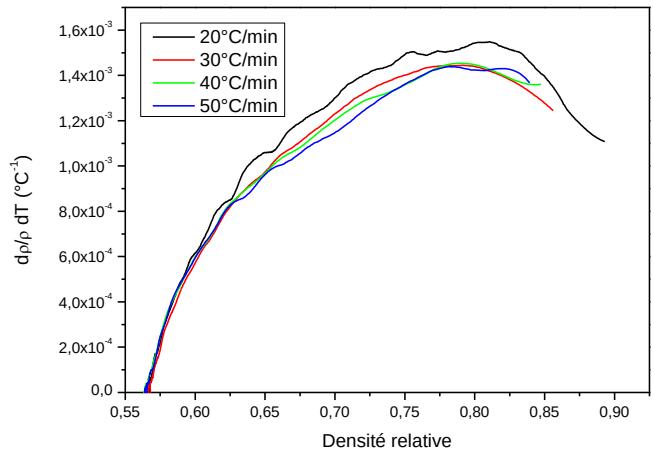


Figure 49 : dρ/ρdT = f(ρ) pour les échantillons frittés dans un four micro-ondes.

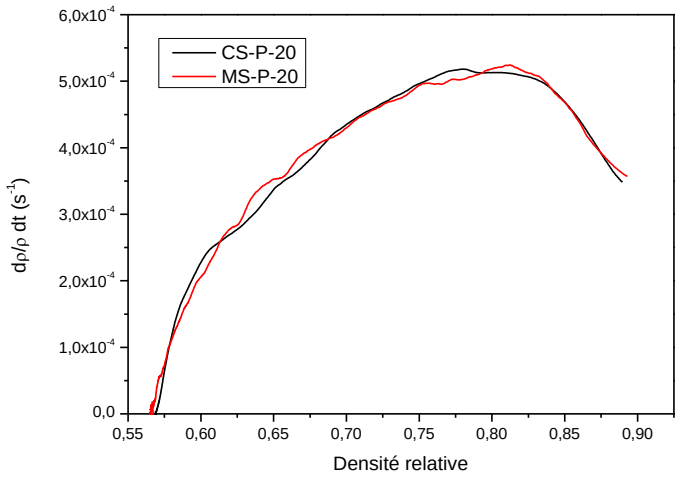


Figure 50 : Comparaison des vitesses de densification en fonction de la densité en frittage conventionnel et hybride pour la même rampe de chauffage 20°C/min.

Les courbes obtenues à 20°C/min (Figure 50) sont similaires, avec une légère tendance dans le cas du frittage hybride de prolonger le frittage intra agglomérat. Il se peut que l'hétérogénéité de densité en cru explique ce phénomène : en effet, les échantillons frittés en conventionnel sont plus petits (diamètre 8mm, pour 12mm en frittage hybride), d'où une hétérogénéité en cru plus importante.

3.3.2.4 Gradient de température

La Figure 51 montre la distribution de la température à la surface de l'échantillon pendant le frittage hybride avec la vitesse de chauffage 20°C/min. Les résultats obtenus pour la vitesse 50°C/min sont présentés dans la Figure 52. Les mesures ont été réalisées aux environs de quatre niveaux de température : 850, 1050, 1250 et 1450°C. Au-dessous de chaque image représentant le champ de température, une image montre la distribution de température d'une ligne tracée le long d'un diamètre entre le point le plus froid et le plus chaud de l'échantillon.

Ces figures montrent que systématiquement la partie supérieure gauche de la surface est plus chaude, probablement en lien avec un chauffage hétérogène du suscepteur. À 850°C, pour les deux vitesses de chauffe, on peut voir que les bords de l'échantillon sont nettement plus chauds qu'au centre ; la courbe selon le diamètre est donc concave, en lien avec l'effet du suscepteur. La différence de température sur la surface de l'échantillon ne dépasse pas 25°C pour la vitesse 20°C/min et 30°C pour 50°C/min.

À 1050°C, la courbure du profil de température diminue, la courbe pour la plus basse vitesse tend vers une droite. Les gradients sont plus faibles que dans le cas précédent : ils ne dépassent pas 15°C pour la vitesse 20°C/min et 20°C pour la vitesse 50°C/min. Ces évolutions montrent que l'alumine commence à coupler et donc nous pouvons dire qu'à 1050°C le chauffage devient progressivement hybride.

Pour la température de 1250°C, le chauffage volumique est évident et prend le pas sur l'effet du suscepteur, comme le montre les profils de température obtenus pour les deux vitesses. Le gradient diminue : 12°C pour la vitesse de 20°C/min et 14°C pour la vitesse de 50°C/min.

À 1450°C nous voyons dans les deux cas, un chauffage volumique nettement prépondérant par rapport à l'effet du suscepteur. La valeur la plus élevée de la température est clairement déplacée vers le centre. Pour les deux vitesses 20°C/min et 50°C/min, la valeur du gradient de température augmente légèrement par rapport à 1250°C, et atteint 20°C.

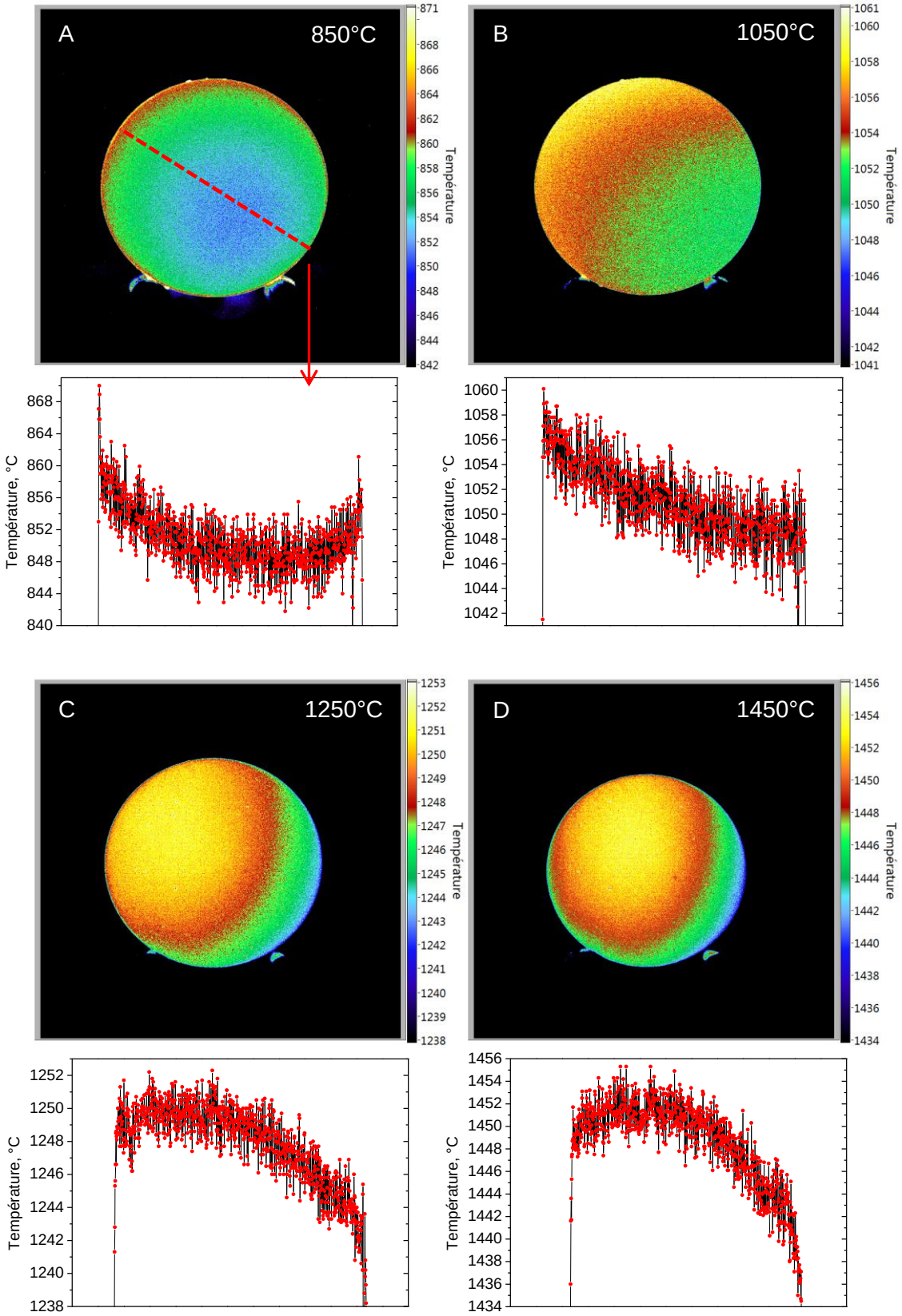


Figure 51 : Distribution de la température sur la surface globale et le long d'une ligne tracée entre le point le plus froid et le point le plus chaud pour l'échantillon MS-P-20.

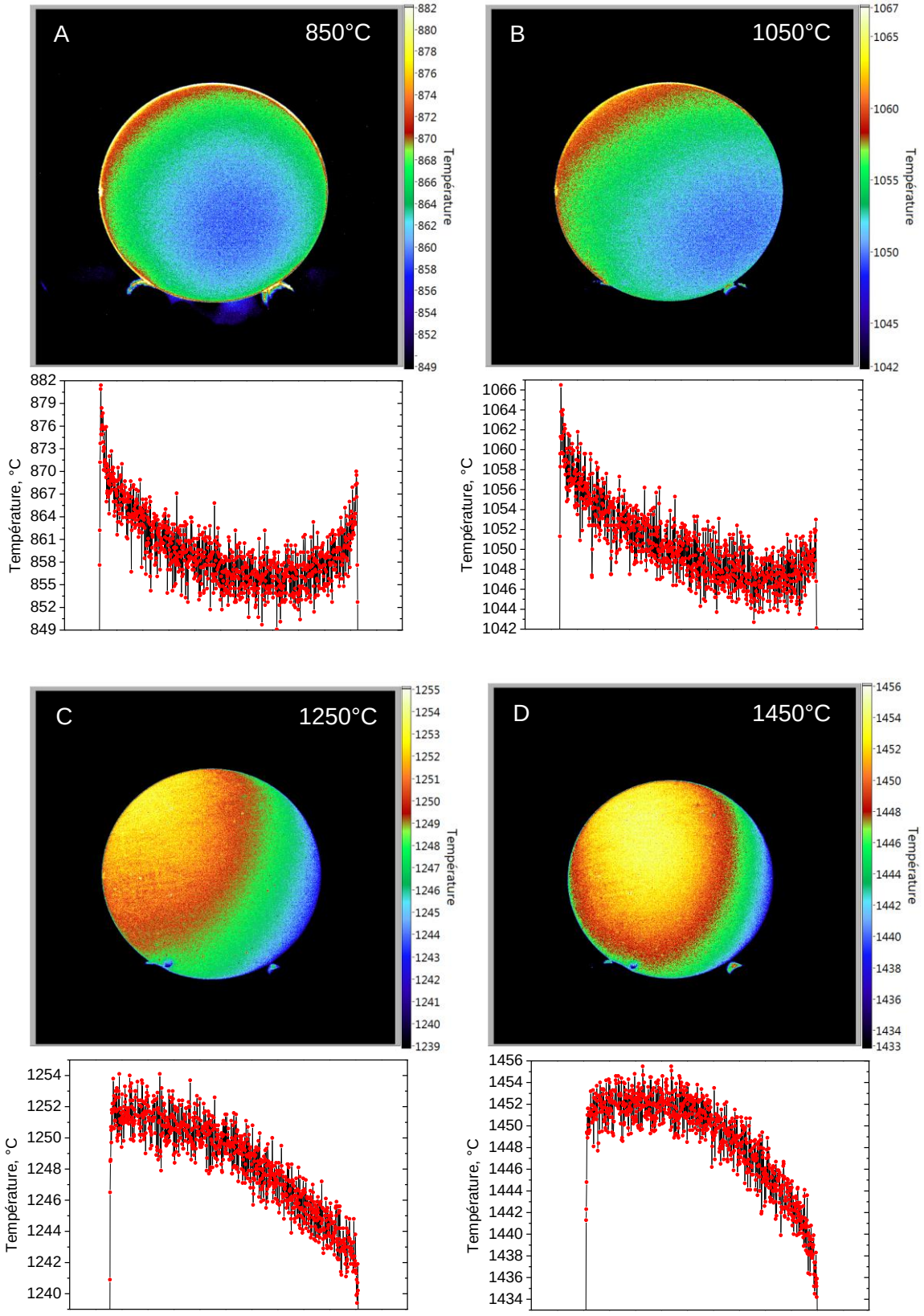


Figure 52 : Distribution de la température sur la surface globale et le long d'une ligne tracée entre le point le plus froid et le point le plus chaud pour l'échantillon MS-P-50.

3.3.2.5 Etude microstructurale

Les échantillons fracturés ont été observés, soit à cœur, soit vers le bord, pour en comparer les microstructures.

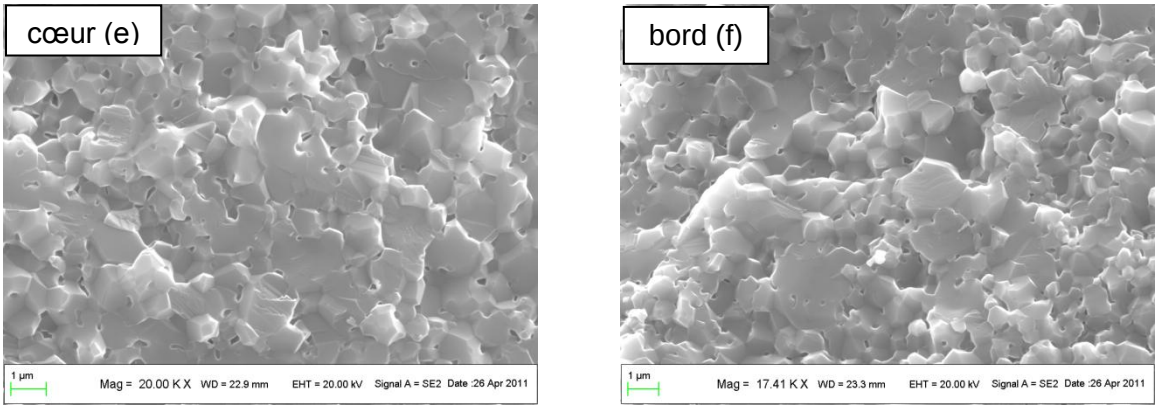


Figure 53 : Microstructure de l'échantillon CS-P-5 (ρ_{finale}=93,65%dth)

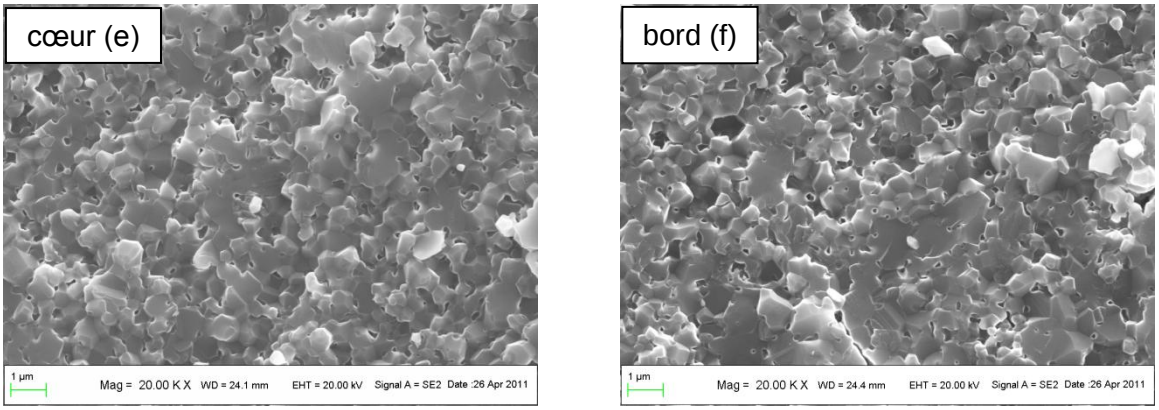


Figure 54 : Microstructure de l'échantillon CS-P-20 (ρ_{finale}=91,56%dth)

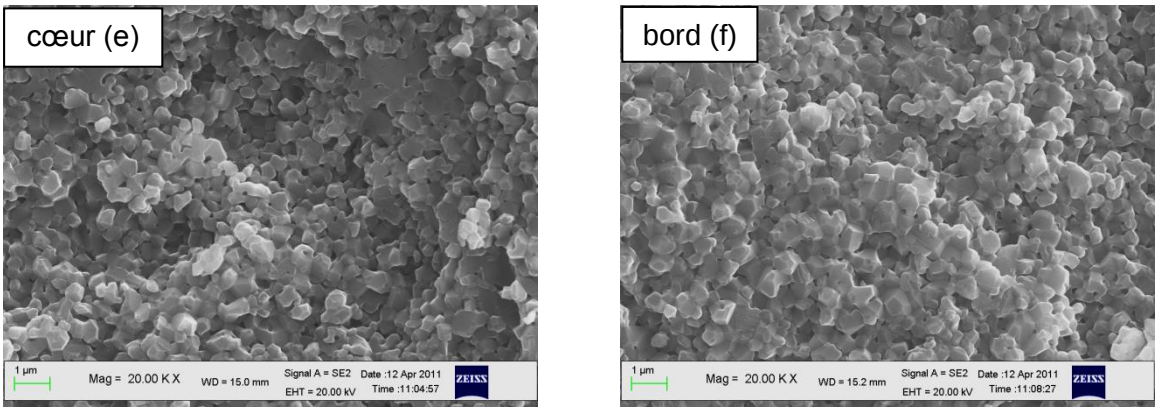


Figure 55 : Microstructure de l'échantillon MS-P-20 (ρ_{finale}=89,69%dth)

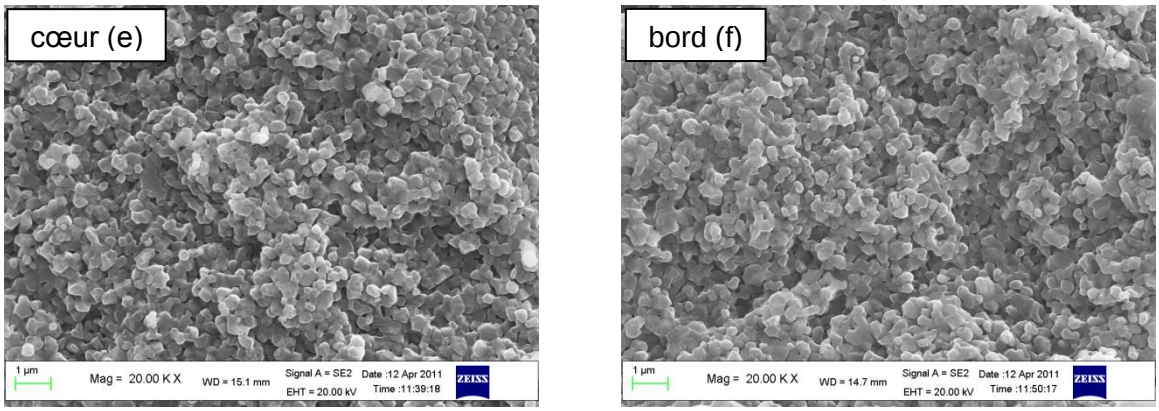


Figure 56 : Microstructure de l'échantillon MS-P-50 (ρ_{finale}=85,68%dth)

Les micrographies présentées dans ce paragraphe (Figure 53 à Figure 56) reportent les résultats obtenus par frittage conventionnel et micro-ondes hybride. Tous les échantillons ont été observés toutefois, les microstructures montrées correspondent à ceux obtenus à des vitesses extrêmes pour les deux méthodes de chauffage.

Le Tableau 6 donne les tailles de grains estimées[10] à partir de l'observation de ces faciès.

Les faciès de rupture voisins du bord de l'échantillon et ceux du centre sont assez semblables, en relation avec les gradients de température diamétraux relativement faibles mentionnés plus haut. Comme on pouvait s'y attendre, les grains les plus petits ont été obtenus pour la vitesse de chauffage la plus élevée, en lien avec une densité plus faible.

Nous savons que les deux échantillons ont, à la température maximale de 1500°C une densité comparable d'environ 89 %. Toutefois, au cours du refroidissement, l'échantillon MS-P-20 densifie d'environ 1,5%. Cette différence liée à un temps supplémentaire passé à température élevée a probablement entraîné une légère augmentation de taille du grain (Figure 54) par rapport à ceux observés pour MS-P-20. En outre, nous observons des différences du mode de fracture des échantillons : intragranulaire après frittage conventionnel, et intergranulaire après frittage hybride. Nous n'avons pas d'explication à ce stade de l'analyse, sauf de supposer que le mode de rupture est en lien avec la densité.

[10] Dans ce travail, les valeurs de tailles des grains présentées sont approximatives. Elles ont été établies sur la base de calculs sur un groupe d'environ 50 grains sélectionnés.

Tableau 6 : Valeurs approximatives de la taille des grains pour l'alumine pure.

Echantillon	Centre	Bord
CS-P-5	~ 0,9 µm	~ 0,9 µm
CS-P-20	~ 0,6 µm	~ 0,6 µm
MS-P-20	~ 0,5 µm	~ 0,5 µm
MS-P-50	~ 0,4 µm	~0,4 µm

3.3.2.6 Energie d'activation du frittage

Calculs par la méthode Wang et Raj

Figure 57 et Figure 58 représentent la détermination de l'énergie d'activation pour la poudre pure d'alumine frittée respectivement par méthodes conventionnelle et hybride. Pour le frittage conventionnel on peut voir que pour les faibles densités les points ne sont pas alignés. De même, les points obtenus pour une vitesse de chauffe de 5°C/min s'écartent légèrement de la droite. Pour cette raison, les calculs ont été réduits à l'intervalle de densité 0,6 à 0,83 et aux vitesses de chauffage 10, 15 et 20°C/min.

Pour le chauffage hybride, la Figure 58 montre clairement les différences entre les résultats obtenus pour la vitesse de 20°C/min et les autres vitesses. Cette différence indique un changement probable du mécanisme de frittage. Dans ce cas les calculs ont été aussi réduits à l'intervalle de densité 0,6 à 0,83. Pour le calcul la vitesse de chauffage 20°C/min n'est pas prise en compte.

L'énergie d'activation calculée pour le frittage conventionnel est de 442 ± 41 [kJ/mol] alors que pour le frittage hybride elle est de 694 ± 67 [kJ/mol]. L'énergie d'activation différente obtenue pour le frittage hybride est probablement en lien avec les vitesses beaucoup plus élevées de chauffage.

Sur la Figure 59 est présentée la dispersion des énergies d'activation calculées pour les deux modes de frittage. Cette figure montre que dans l'ensemble des calculs, les résultats restent sensiblement au même niveau pour le frittage conventionnel. Pour le frittage hybride la dispersion est plus large.

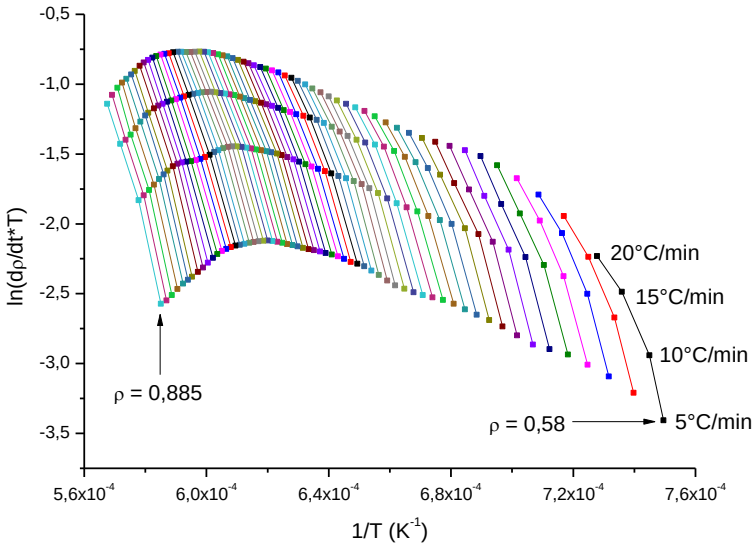


Figure 57 : Détermination de l'énergie d'activation pour la poudre pure d'alumine frittée en conventionnel (CS-P).

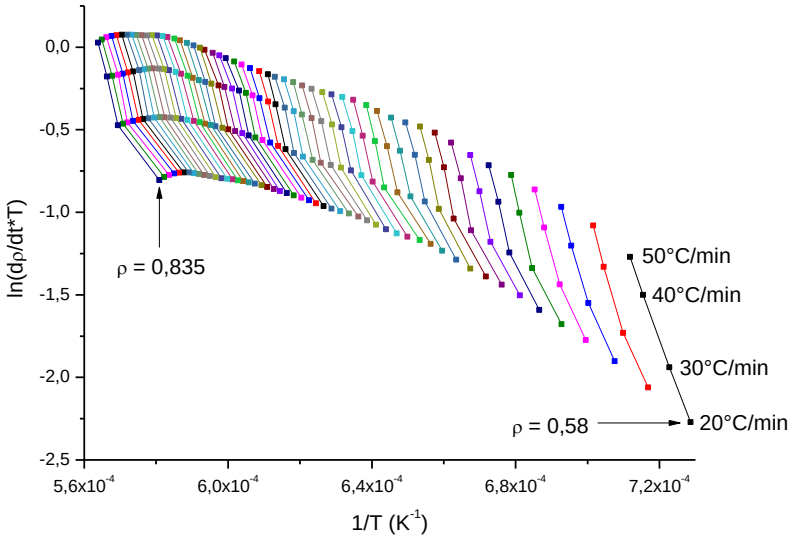


Figure 58 : Détermination de l'énergie d'activation pour la poudre pure d'alumine frittée en micro-ondes (MS-P)

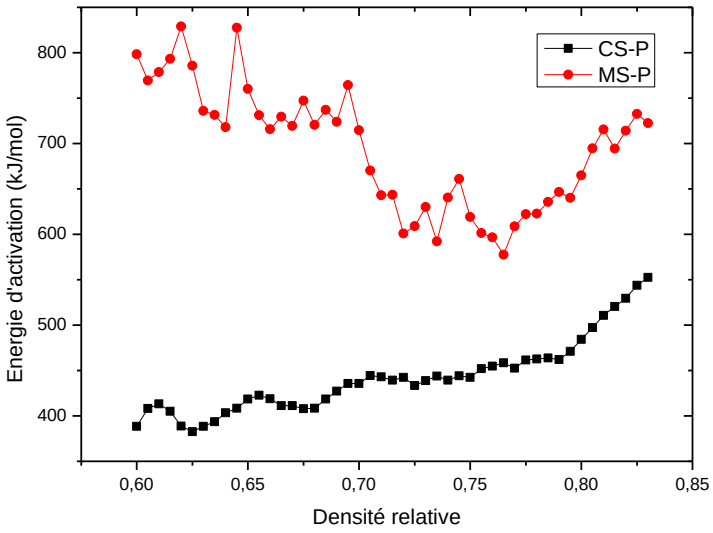


Figure 59 : Dispersion des énergies d'activation calculées pour les deux méthodes de frittage.

Calculs par la méthode MSC

Afin de confirmer les résultats obtenus dans la section précédente, les calculs par la méthode de MSC ont été menés pour les mêmes intervalles de densités et de vitesses de chauffage (cf ;. Chapitre 5 - 2.7). Sur la Figure 60 « A » et la Figure 62 « A » sont présentées les densités relatives en fonction de log(Θ) pour l'énergie d'activation fixée à 100 kJ/mol. L'énergie d'activation a été calculée pour les deux modes de frittage, en utilisant la méthode des moindres carrés (Figure 60 « B » et Figure 62 « B »)

L'énergie d'activation calculée pour le frittage conventionnel est 432 kJ/mol alors que pour le frittage hybride cette énergie d'activation apparente est de 773 kJ/mol.

Pour le frittage conventionnel, nous trouvons pratiquement les mêmes résultats avec la méthode de MSC et celle de Wang et Raj. Pour le frittage hybride, la valeur d'énergie d'activation calculée par la méthode MSC est plus élevée que celle obtenue par la méthode de Wang et Raj. Cependant, par cette méthode l'erreur calculée est importante 67 [kJ/mol]. D'autre part, la valeur de l'intervalle « E_a », à proximité de la plus faible valeur d'erreur est beaucoup plus large dans le cas du frittage hybride que conventionnel (Figure 60 « B » et Figure 62 « B »).

Malgré ces différences, les résultats obtenus avec les deux méthodes de calcul sont fiables et complémentaires. Ils seront discutés dans le Chapitre 9-1.3

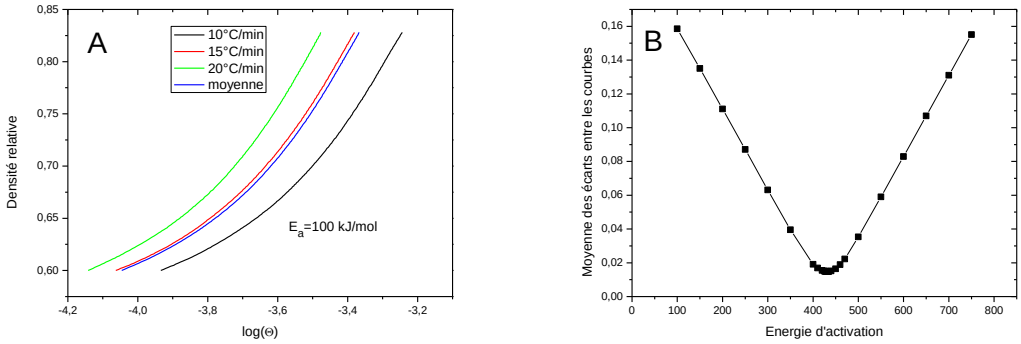


Figure 60 : (A) Densité relative en fonction de log(Θ) pour E_a fixée à 100 kJ/mol, (B) Calculs de E_a par la méthode des moindres carrés. Poudre CS-P.

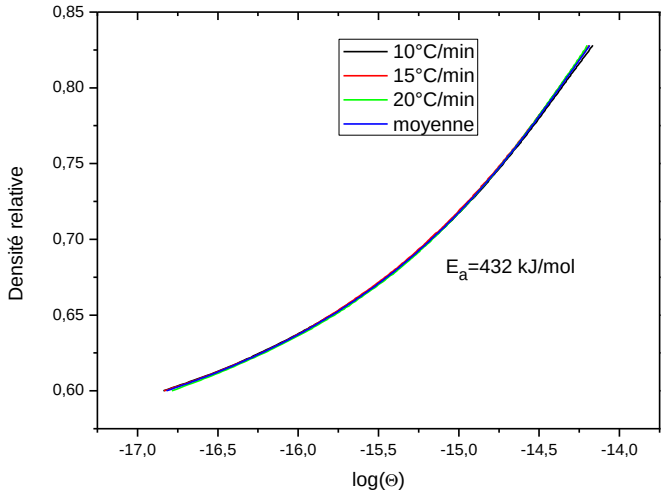


Figure 61 : Densité relative en fonction de log(Θ) pour E_a optimale de 432 kJ/mol. Poudre CS-P.

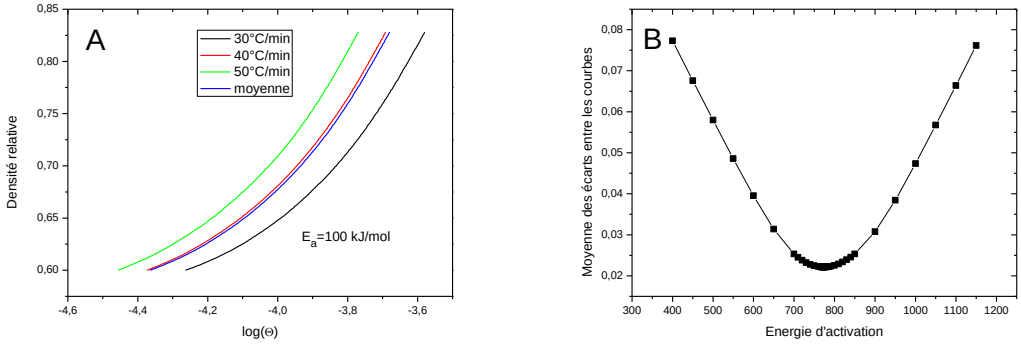


Figure 62 : (A) Densité relative en fonction de log(Θ) pour E_a fixée à 100 kJ/mol, (B) Calculs de E_a par la méthode des moindres carrés. Poudre MS-P.

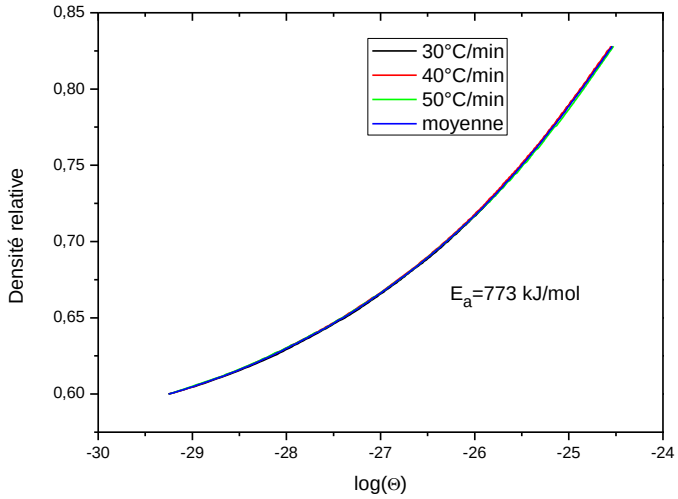


Figure 63 : Densité relative en fonction de log(Θ) pour E_a optimale de 773 kJ/mol. Poudre MS-P.

3.3.3 Frittage d'alumine dopée par MgO

3.3.3.1 Densification en frittage conventionnel et en frittage micro-ondes

Figure 64 et Figure 65 présentent respectivement pour les frittages conventionnel et hybride les courbes de densités relatives en fonction de la température.

Comme dans le cas les échantillons d'alumine pure, nous pouvons voir que, pour les deux types de frittage, la diminution de la vitesse de chauffage appliquée lors du frittage, favorise une densification à plus basse température.

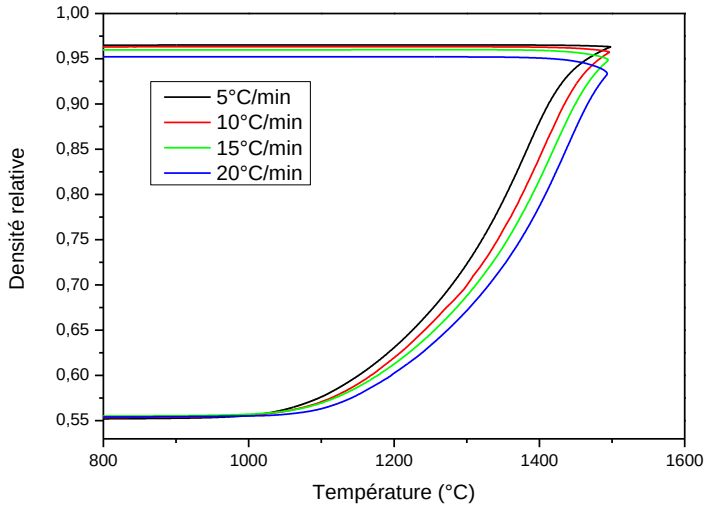


Figure 64 : Densités relatives en fonction de la température pour des vitesses de chauffages différentes, obtenues en frittage conventionnel.

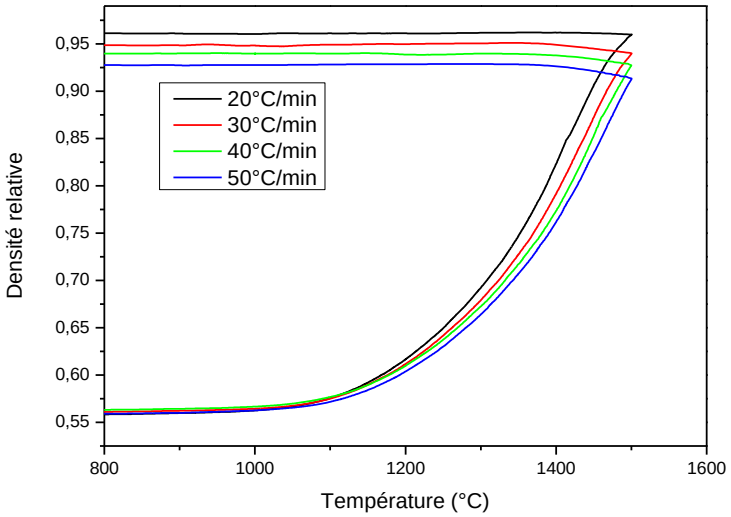


Figure 65 : Densités relatives en fonction de la température pour des vitesses de chauffages différentes, obtenues en frittage hybride.

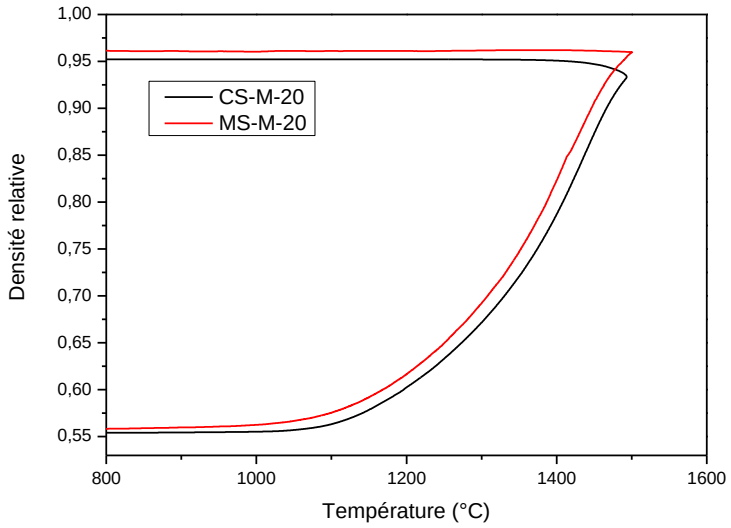


Figure 66 : Comparaison des courbes de densités relatives en fonction de la température entre frittages conventionnel et hybride.

Contrairement aux échantillons d'alumine pure, la comparaison des évolutions de densités à la même vitesse de 20°C/min montre une accélération de la cinétique de frittage dans le cas du frittage hybride (Figure 66). Les densités calculées à 1500°C et finales sont plus élevées dans ce cas (Tableau 7 et Figure 67). En comparant les résultats pour les échantillons frittés avec une vitesse de chauffage de 20°C/min, nous pouvons voir

qu'au cours du refroidissement dans un four classique l'échantillon gagne 1,88% alors que dans le cas du frittage micro-ondes le gain est beaucoup plus faible (0,12 %).

Tableau 7 : Comparaison des densités relatives finales et calculées à 1500°C, entre frittages conventionnel et hybride.

Vitesse de chauffage	Densité initiale, %	Densité finale, %	Densité calculée à 1500°C, %
CS 5°C/min	55,22	96,57	96,31
CS 10°C/min	55,53	96,36	95,73
CS 15°C/min	55,67	95,96	94,84
CS 20°C/min	55,39	95,22	93,34
MS 20°C/min	56,03	96,11	95,99
MS 30°C/min	56,4	95	94,01
MS 40°C/min	56,36	93,95	92,75
MS 50°C/min	56,22	92,79	91,34

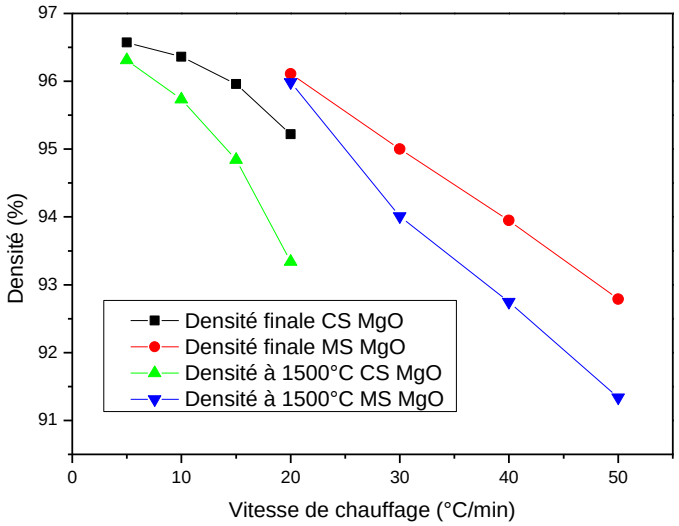


Figure 67 : Densités finales et calculées à 1500°C en fonction de la vitesse de chauffage.

Nous observons ici une différence de comportement très nette entre les deux techniques. Les courbes présentées en Figure 67 ne présentent pas de continuité entre elles. Cela nous conforte dans le fait que l'on est en présence d'un « effet micro-ondes » favorable à la densification.

3.3.3.2 Vitesse de densification en fonction de la température

Les Figure 68 et Figure 69 montrent l'évolution de la vitesse de densification (VDI) en fonction de la température. A la température maximale de frittage (1500°C), nous observons une vitesse de densification instantanée qui croit avec la vitesse de chauffage. En analysant ces figures on peut dire que dans les deux cas les maximas sont déplacés vers plus hautes températures quand la vitesse de chauffage augmente. La Figure 70 présente les températures qui correspondent aux maximas des VDI.

La comparaison des deux techniques montre, à vitesses de chauffe identiques, un décalage du pic de vitesse maximale de densification vers les plus basses températures. Ce résultat est différent de celui obtenu pour l'alumine pure.

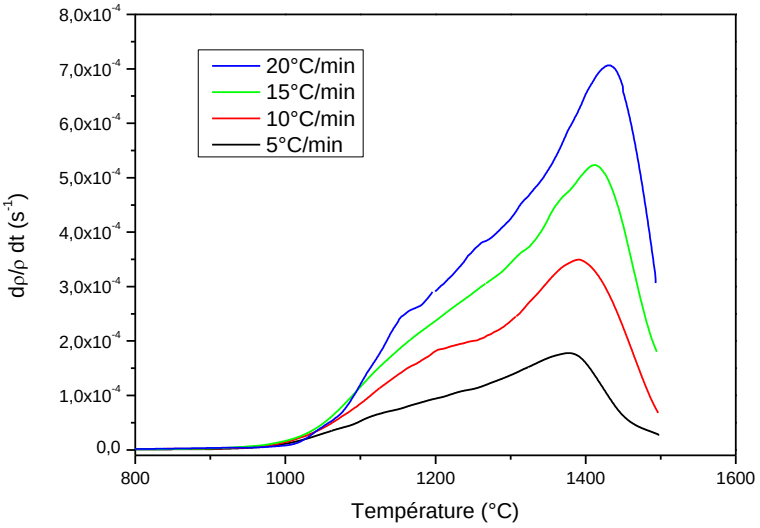


Figure 68 : Vitesse de densification en fonction de la température obtenue en frittage conventionnel à différentes vitesses de chauffage.

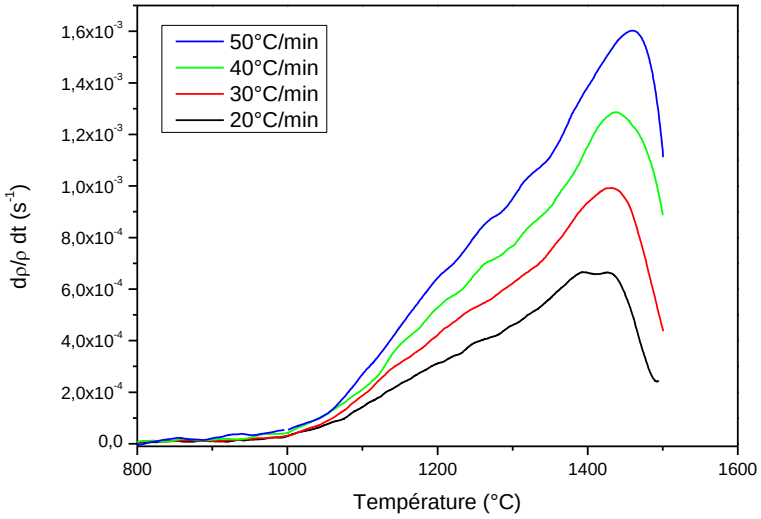


Figure 69 : Vitesse de densification en fonction de la température obtenue en frittage hybride à différentes vitesses de chauffage.

Contrairement à ce que nous avons observé pour l'alumine sans ajout, les courbes obtenues pour les deux modes de frittage ne sont pas dans la continuité l'une de l'autre. Elles sont croissantes et ne présentent pas le plateau trouvé pour l'alumine sans ajout. De plus, en micro-ondes, les températures sont plus élevées qu'en conventionnel. Ceci conduit à supposer que la phénoménologie de frittage est différente de celle de l'alumine sans ajout, et n'est pas seulement fonction de la rampe de montée en température, mais aussi d'un effet des micro-ondes.

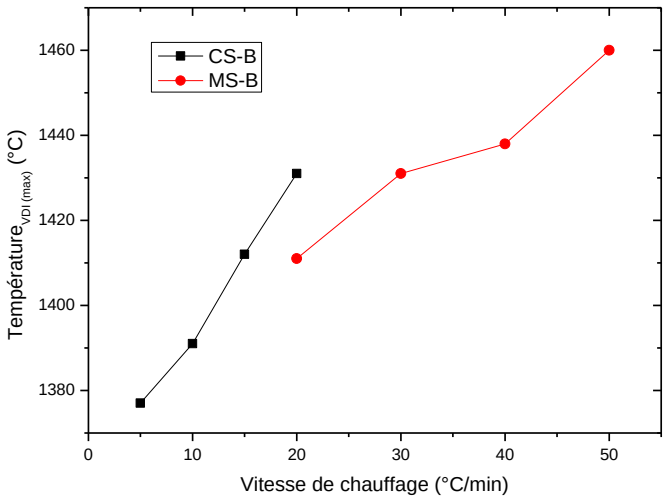


Figure 70 : Evolution des températures correspondant aux vitesses maximales de densification en fonction de la de vitesse de chauffage.

La Figure 71 reporte la comparaison des courbes VDI en fonction de la température obtenues pour des échantillons frittés selon les deux méthodes (CS et MS) avec une vitesse de chauffage de 20°C/min. En analysant les formes des courbes on peut préciser quelques différences :

- La VDI à 1500°C en frittage conventionnel est plus grande,
- l'échantillon fritté conventionnellement atteint la vitesse de densification maximale à une température plus élevée que celui fritté dans un four micro-onde,
- pour le frittage hybride, le frittage commence à plus basse température,
- la forme de courbe pour l'échantillon MS-M-20 est plus linéaire (entre 1000°C et la vitesse de densification maximale) que l'échantillon CS-M-20.
  La courbe relative à ce dernier échantillon présente clairement un changement de pente aux alentours de 1140°C.

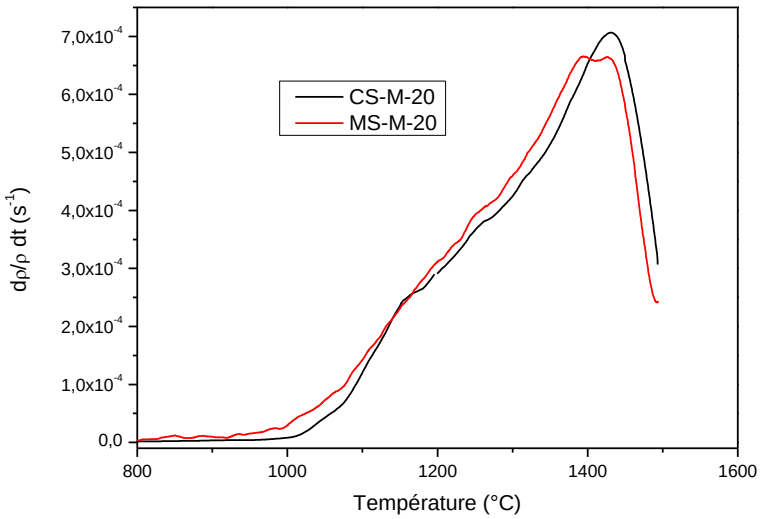


Figure 71 : Comparaison des courbes vitesses de densification en fonction de la température en frittage hybride.

3.3.3.3 La vitesse de densification en fonction de la densité

Les courbes $\frac{d\rho}{\rho\, dT}$ = f(ρ) dans le cas du frittage conventionnel sont reportés en Figure 72.

En analysant les résultats nous pouvons dire que :

- tous les changements de pente ont lieu à la même densité d'environ 0,58
- les maximas des vitesses de densification correspondent à la même densité relative 0,84 environ.

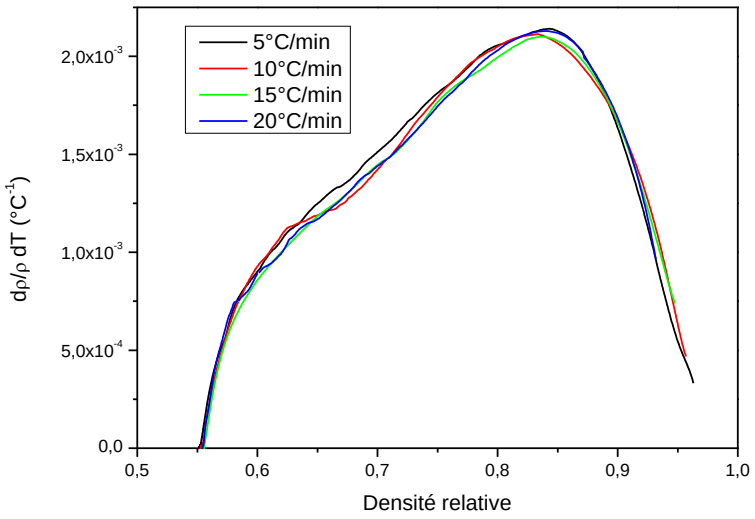


Figure 72 : dρ/ρdT = f(ρ) pour les échantillons frittés conventionnellement.

En comparant les courbes obtenues en frittage hybride (Figure 73) nous pouvons voir que :

- comme pour le frittage conventionnel les courbes sont pratiquement identiques,
- tous les changements de pente ont lieu à la même densité 0,6 environ.

Les résultats obtenus par les deux méthodes et avec la même vitesse de montée en température 20°C/min (Figure 74) montrent que les formes des courbes sont différentes dans la partie croissante. Alors qu'en frittage conventionnel, deux droites apparaissent clairement, en frittage hybride, la partie initiale est courbe, montrant une concomitance du frittage inter- et intra-agglomérat.

On peut penser que le couplage, mis en évidence par le gain de densité obtenu dans le cas du frittage hybride permet de prolonger (plus loin en densité) le frittage intra agglomérat.

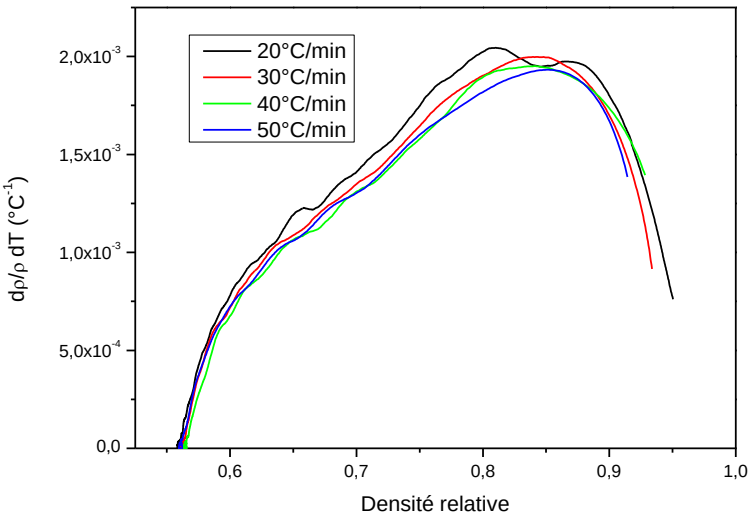


Figure 73 : dρ/ρdT = f(ρ) pour les échantillons frittés dans un four micro-ondes.

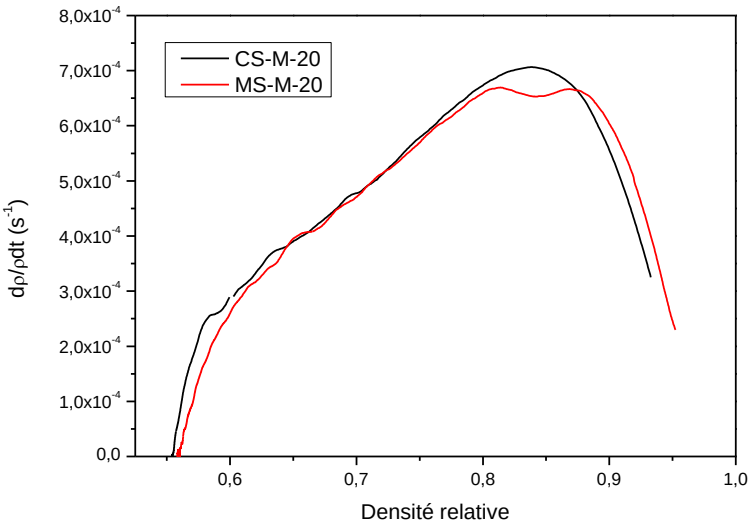


Figure 74 : Comparaison des courbes vitesses de densification en fonction de densité pour frittage conventionnel et hybride.

3.3.3.4 Gradient thermique

Dans ce paragraphe nous procéderons à la même analyse que dans le cas décrit pour la poudre pure Al_2O_3 (Chapitre 6-3.3.2.4). Les échantillons ont été analysés à différentes températures 850, 1050, 1250 et 1450°C.
A 850°C l'échantillon présente un gradient inférieur à 18°C pour le chauffage avec à une vitesse de 20°C/min et 30°C pour 50°C/min
A 1050°C nous pouvons voir (comme pour la poudre pure) que le gradient est plus faible : l'échantillon est dans une étape initiale de densification donc cet effet n'est pas lié avec un changement de conductivité thermique de l'échantillon. Cette diminution de gradient peut indiquer un chauffage volumique par absorption des micro-ondes.
Les images à 1250°C montrent le gradient le plus faible : 10°C pour une vitesse de chauffage 20°C/min et 14°C pour une vitesse de chauffage de 50°C/min.
A la température de 1450°C, le chauffage volumique devient plus important que celui du par suscepteur : le gradient est donc inversé par rapport à 850°C. Pour la vitesse de chauffage de 20°C/min le gradient sur la surface de l'échantillon est de 15°C, et de 17°C pour une vitesse de montée en température de 50°C/min.

Les observations sur les gradients thermiques sont identiques à celles faites pour le frittage de l'alumine pure. Elles permettent de mettre en évidence un couplage apparaissant entre 850 et 1050°C, qui s'accentue avec la température ; l'effet de MgO (par comparaison avec les résultats du Chapitre 6 - 3.3.2.4) ne permettent pas de dire que cet ajout a une influence sur ce phénomène. Si nous revenons au comportement au cours de la densification, nous pouvons supposer qu'au cours de la montée en température, le couplage de l'alumine permet un chauffage localisé. La présence de MgO activant la densification pourrait alors expliquer le prolongement du frittage intra-agglomérat mis en évidence plus haut.

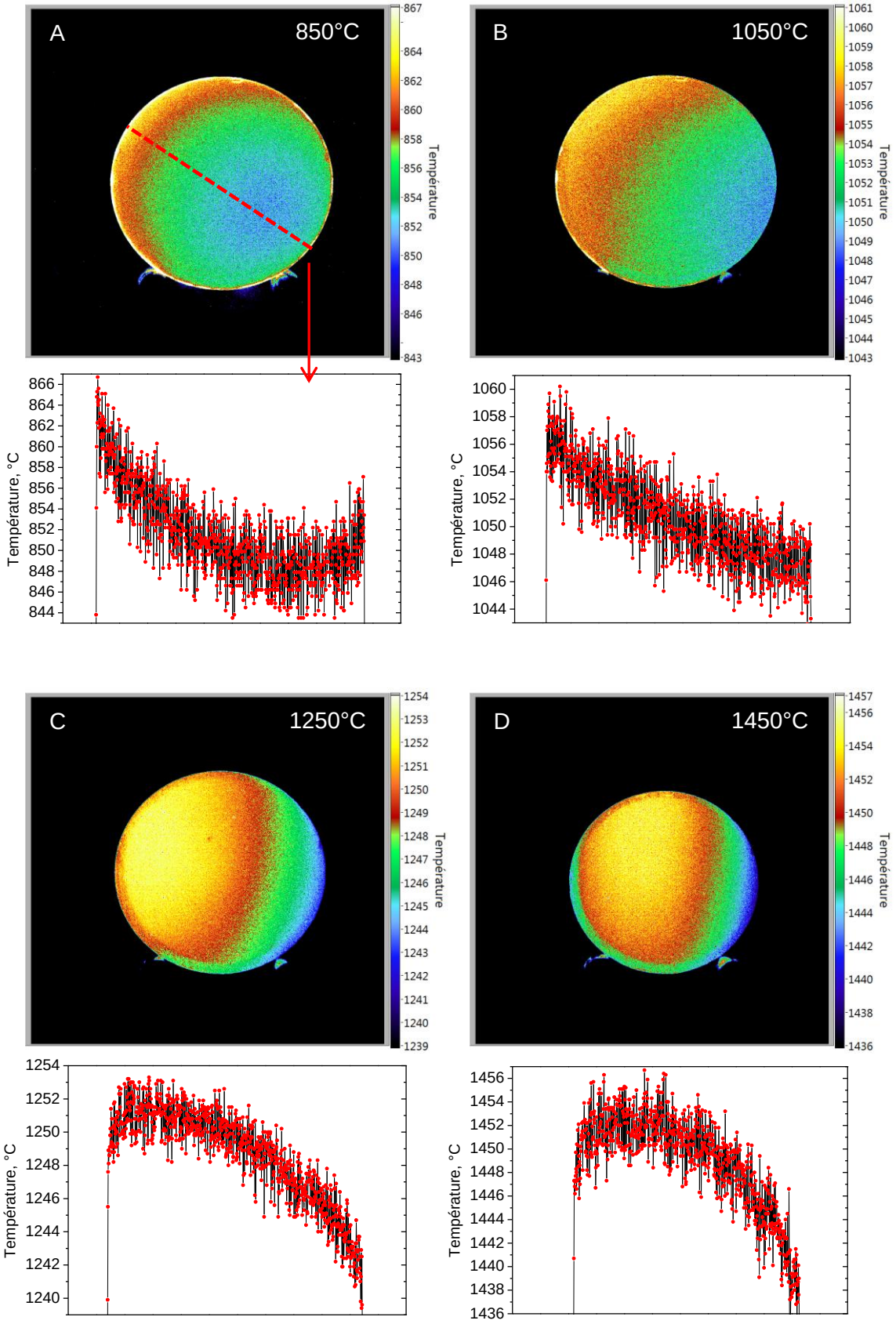


Figure 75 : Distributions de la température globale à la surface et le long d'une ligne tracée entre le point le point le plus froid et le point le plus chaud dans le cas de l'échantillon MS-M-20.

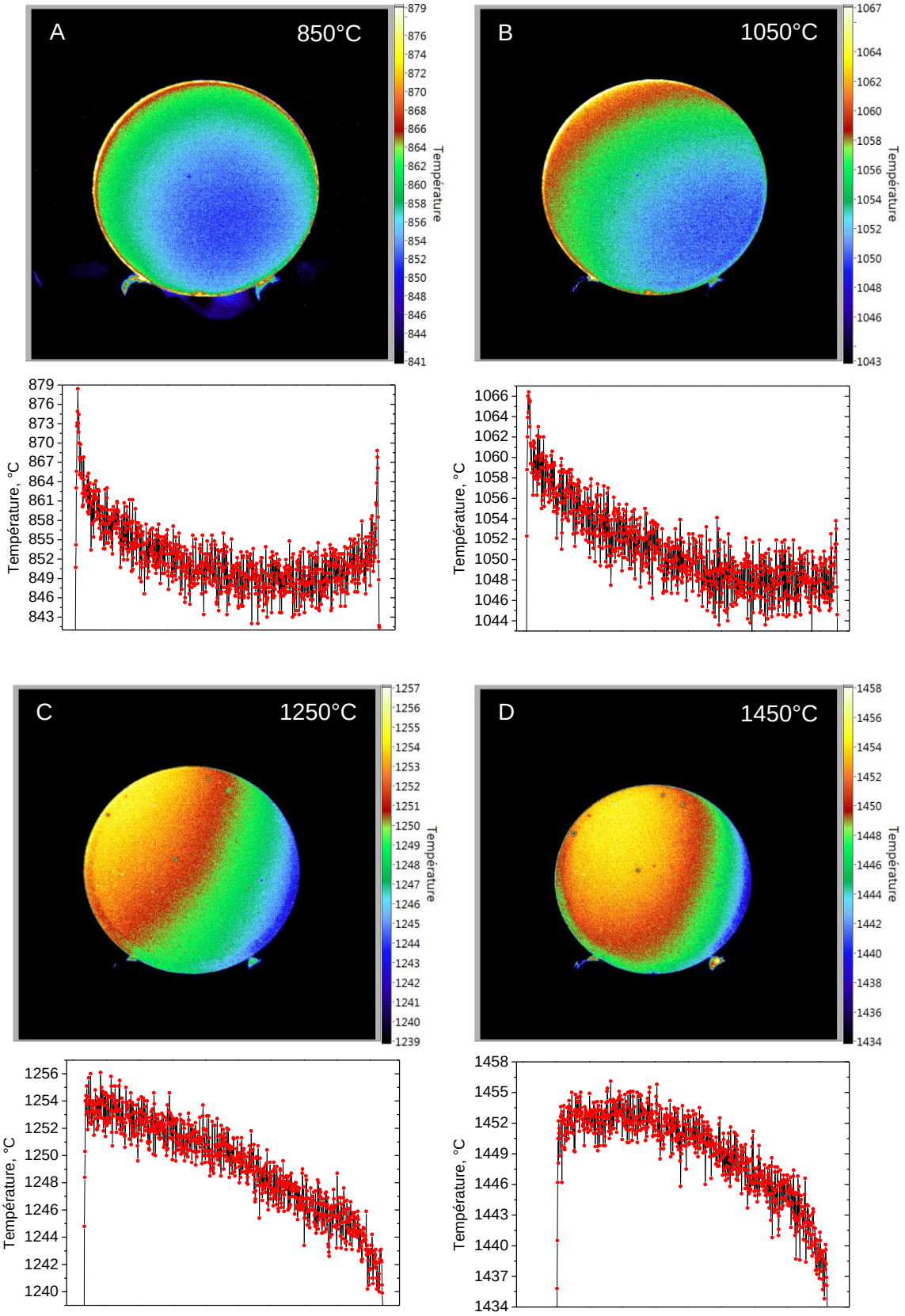


Figure 76 : Distributions de la température globale à la surface et le long d'une ligne tracée entre le point le point le plus froid et le point le plus chaud dans le cas de l'échantillon MS-M-50

3.3.3.5 Microstructure

Comme dans le cas de la poudre d'Al_2O_3 pure, en se basant sur une analyse du champ de température sur les surfaces des échantillons, les domaines à cœur « e » et vers le bord « f » ont été sélectionnés.

Le Tableau 8 présente les valeurs approximatives de la taille des grains. L'analyse de la microstructure montre que pour chaque échantillon il n'y a pas de différences notables en les zones situées au centre ou au bord de la pastille.

En comparant les microstructures des échantillons CS-M-20 (Figure 78) et MS-M-20 (Figure 79) nous voyons que la taille des grains est légèrement plus petite pour MS-M-20. Il faut noter que pour l'échantillon MS-M-20 la densité finale est plus élevée (environ 1%) que la densité finale de l'échantillon de CS-M-20.

Les microstructures CS-M-5 (Figure 77) et MS-M-20 (Figure 79) sont nettement différentes : les grains sont presque deux fois plus gros en frittage conventionnel pour des densités finales comparables : 96,57% (CS-M-5) et 96,11% (MS-M-20). Ceci met en évidence l'avantage du frittage hybride en présence de MgO: la rampe rapide permet de limiter la croissance de grains, et les densités atteintes sont plus élevées à vitesse égale, par un effet bénéfique des micro-ondes.

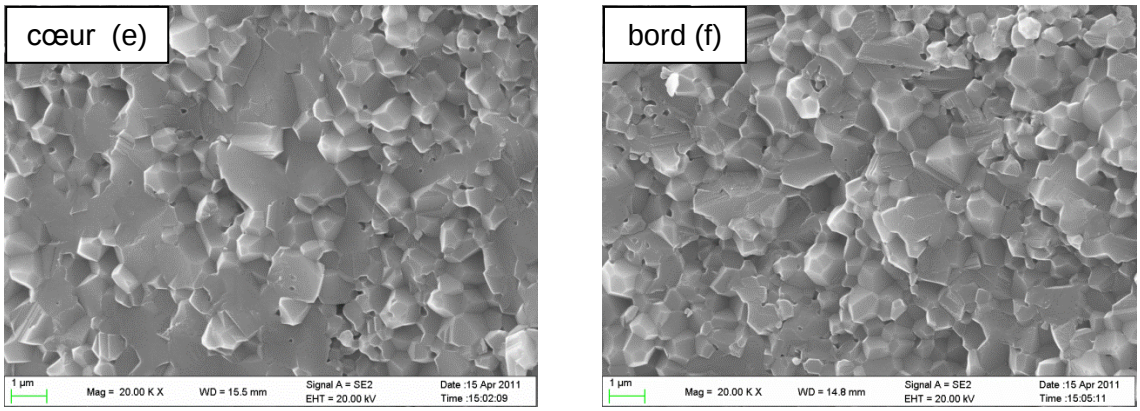


Figure 77 : Microstructure de l'échantillon CS-M-5 (ρ_{finale}=96,57%dth)

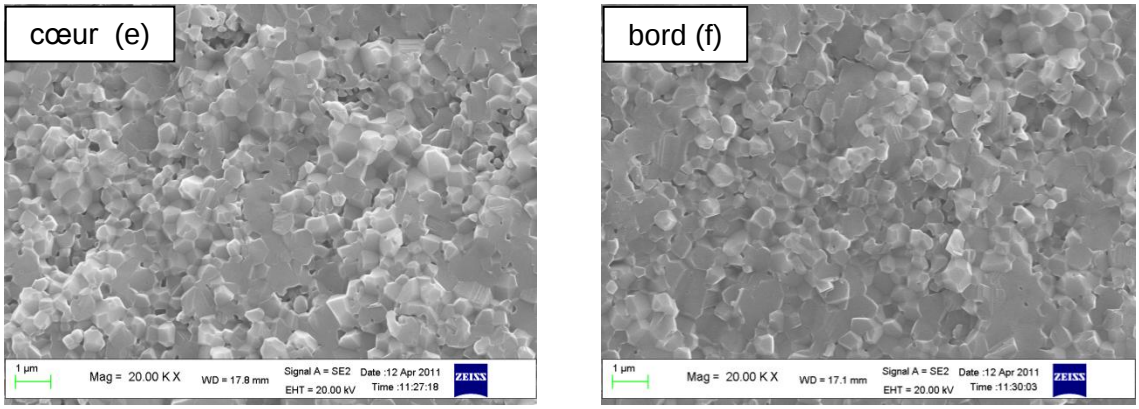


Figure 78 : Microstructure de l'échantillon CS-M-20 (ρ_{finale}=95,22%dth)

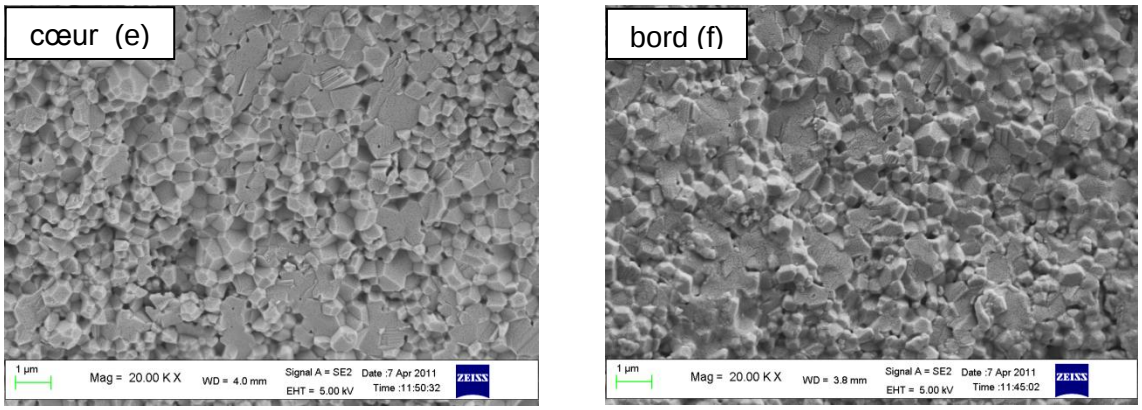


Figure 79 : Microstructure de l'échantillon MS-M-20 (ρ_{finale}=96,11%dth)

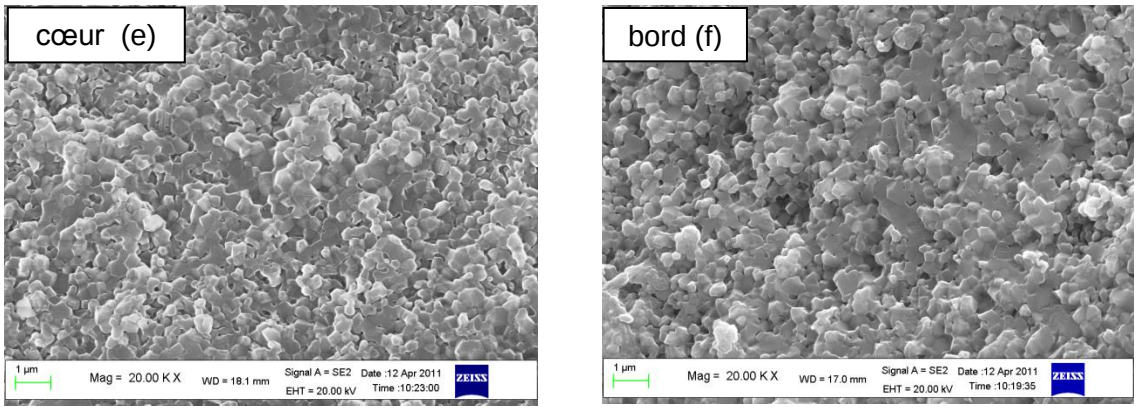


Figure 80 : Microstructure de l'échantillon MS-M-50 (ρ_{finale}=92,79%dth)

Tableau 8 : Valeurs approximatives de la taille des grains pour alumine dopée par MgO.

Echantillon	Centre	Bord
CS-M-5	~ 1 µm	~ 1 µm
CS-M-20	~ 0,6 µm	~ 0,6 µm
MS-M-20	~ 0,5 µm	~ 0,5 µm
MS-M-50	~ 0,35 µm	~ 0,35 µm

3.3.3.6 Energie d'activation du frittage

Calculs par la méthode Wang et Raj

La Figure 81 (les échantillons CS-M) montre clairement que les résultats obtenus pour la vitesse de chauffage 20°C/min, surtout au début de frittage s'écarte d'une droite passant par les points correspondants aux autres allures. Pour cette raison, la vitesse n'est pas prise en compte lors du calcul. En outre, la gamme de densité relative a été limitée à l'intervalle 0,67 – 0,88.

Figure 82 montre la détermination de l'énergie d'activation pour les échantillons MS-M. Dans ce cas, à part pour les points de densités extrêmes, les résultats calculés pour toutes les vitesses sont disposés sur une droite. La gamme de densité relative a été limitée aussi à l'intervalle 0,67 – 0,88.

L'énergie d'activation calculée pour le frittage conventionnel est 674 ± 18 [kJ/mol] alors que pour le frittage hybride le résultat est 488 ± 20 [kJ/mol]. Malgré la rapidité de chauffage, contrairement aux résultats pour la poudre pure, dans ce cas l'énergie d'activation est plus petite pour le frittage en présence du champ EM.

La Figure 83 reporte la dispersion des énergies calculées pour les deux méthodes. Nous voyons que la dispersion pour les deux est faible dans toute la gamme des données analysées.

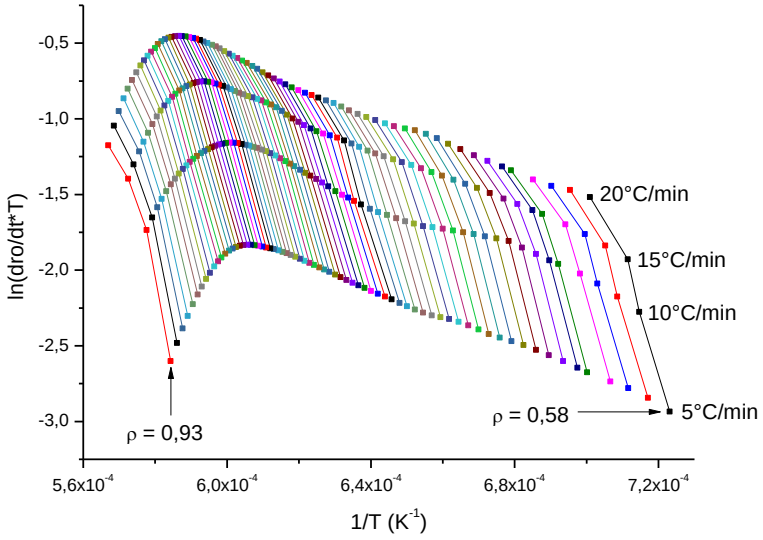


Figure 81 : Détermination de l'énergie d'activation pour l'alumine dopée par MgO frittée dans un four conventionnel.

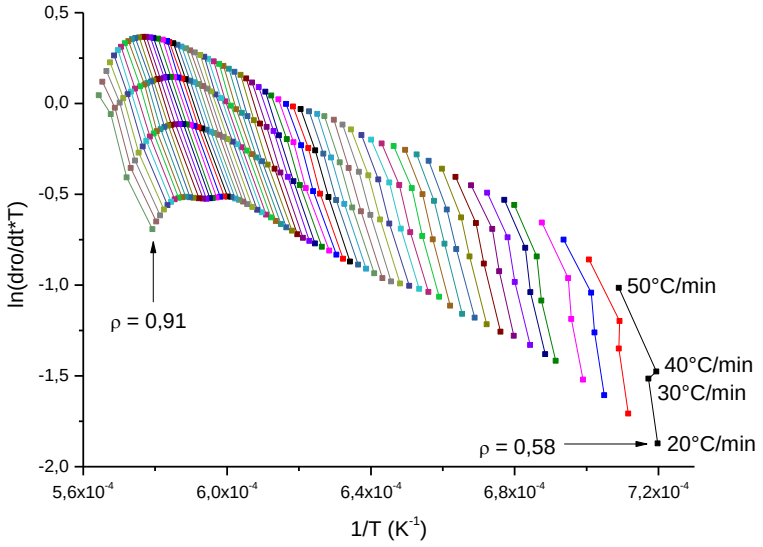


Figure 82 : Détermination de l'énergie d'activation pour l'alumine dopée par MgO frittée dans un four micro-ondes.

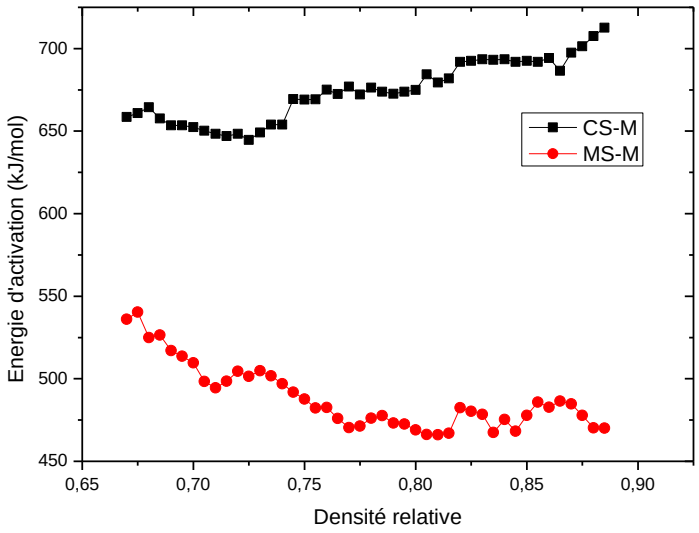


Figure 83 : Dispersion des valeurs d'énergie d'activation calculées pour les deux méthodes de frittage.

Calculs par la méthode MSC

Les résultats obtenus par la méthode Wang et Raj ont été comparés avec les résultats calculés par la méthode MSC. Les calculs sont menés pour les mêmes vitesses de chauffage et les mêmes intervalles de densité que dans la méthode Wang et Raj.

Les calculs de « E_a» par la méthode des moindres carrés (Figure 84 et Figure 86) données les valeurs 669 kJ/mol et 528 kJ/mol respectivement pour les chauffages conventionnel et hybride. Ces valeurs sont proches de celles obtenus par la méthode Wang et Raj.

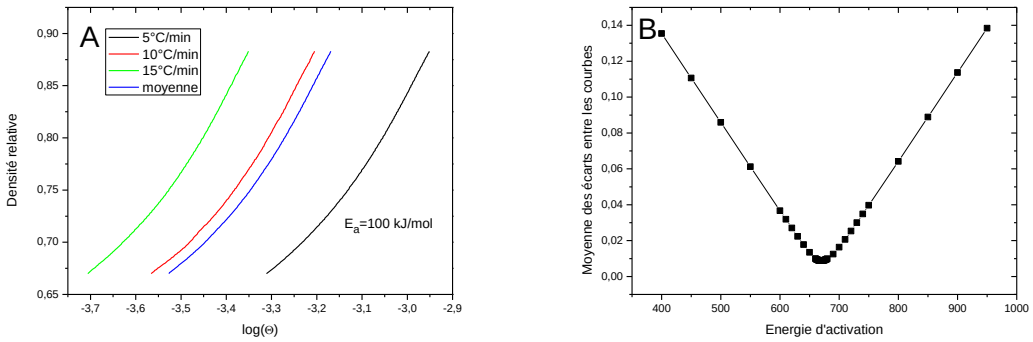


Figure 84 : (A) Densité relative en fonction de log(Θ) pour E_a fixée à 100 kJ/mol, (B) Calculs de E_a par la méthode des moindres carrés. Poudre CS-B.

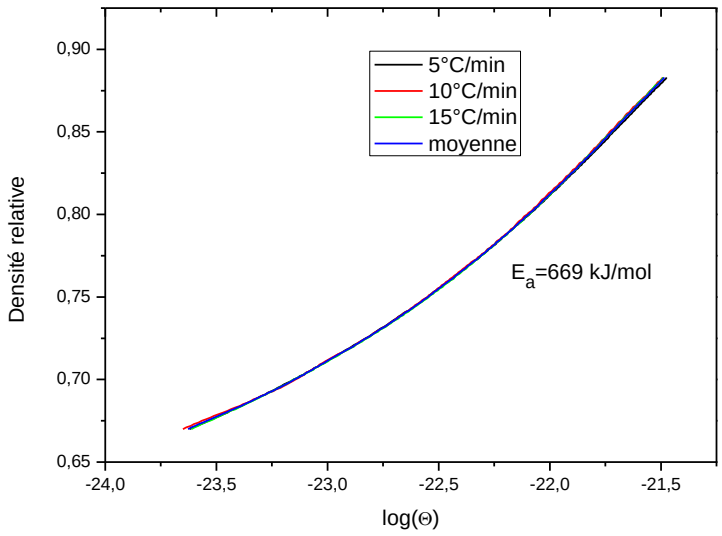


Figure 85 : Densité relative en fonction de log(Θ) pour E_a optimale 669 kJ/mol. Poudre CS-M.

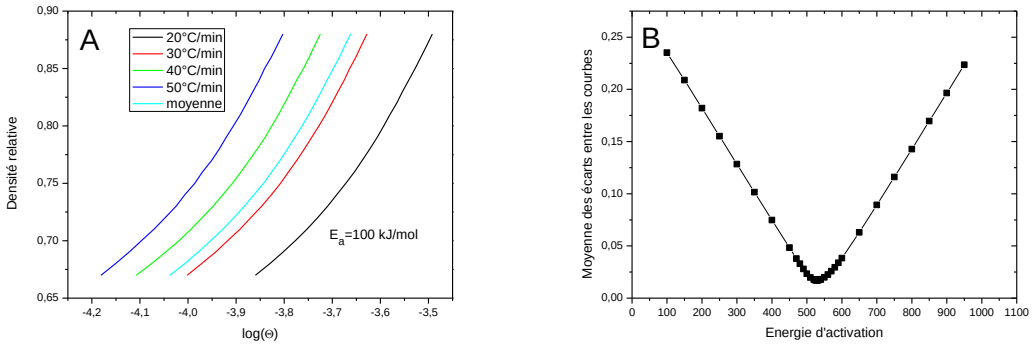


Figure 86 : (A) Densité relative en fonction de log(Θ) pour E_a fixée à 100 kJ/mol, (B) Calculs de E_a par la méthode des moindres carrés. Poudre MS-M.

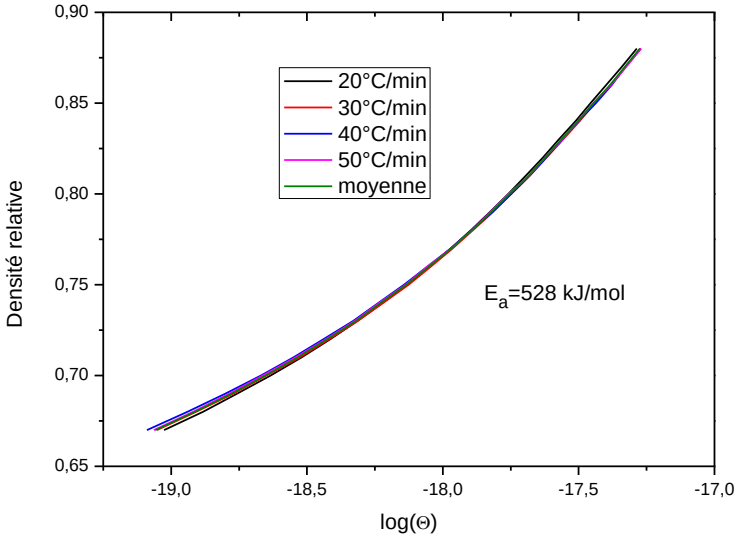


Figure 87 : Densité relative en fonction de log(Θ) pour E_a optimale 528 kJ/mol. Poudre MS-M.

4 Conclusion

Dans ce chapitre, les différences entre le comportement d'alumines (pure et dopée) au cours du frittage hybride et conventionnel ont été étudiées.

La comparaison des courbes représentant l'évolution de densité en fonction de la température (20°C/min), ne montre pratiquement aucune différence dans la trajectoire des courbes pour l'alumine pure (sauf une accélération négligeable entre 1000 à 1100°C). Cependant un ajout de 800 ppm de MgO provoque un effet significatif d'accélération du frittage : la Figure 88 représente le différentiel de densité obtenue par les deux méthodes de frittage, et montre l'effet positif de la présence de cet ajout lors du frittage hybride.

Différentes représentations : densités finales, vitesses de densification… en fonction de la vitesse de montée en température confirment cet effet micro-ondes sur la densification en frittage hybride en présence de MgO : sans dopage, il existe un effet continu de la rampe sur ces valeurs, alors qu'en présence de MgO, une discontinuité est mise en évidence dans les évolutions, entre les deux techniques.

La représentation des vitesses instantanées de frittage est utilisée pour l'analyse de l'évolution de la microstructure en fonction de la température entre les échantillons frittés avec les mêmes vitesses (20°C/min). Les deux courbes obtenues présentent deux pentes dans la partie croissante. Pour le frittage hybride la transition entre le frittage intra

agglomérat et inter agglomérat est diffuse, alors que deux pentes sont clairement observées dans le cas du processus conventionnel.

Nous avons observé que l'évolution du gradient thermique ne dépend pas de l'ajout de MgO : avec ou sans MgO, le couplage de l'alumine a lieu vers une température de 1000°C. En plus, pour les deux alumines, le gradient observé est faible et n'influence pas la microstructure.

Les calculs des énergies d'activation par les méthodes de Wang et Raj et de « Master Sintering Curve » diffèrent entre le frittage conventionnel et le frittage hybride et, en présence ou non de l'ajout. Ceci permet de supposer dans les différents cas une succession différente de mécanismes du frittage.

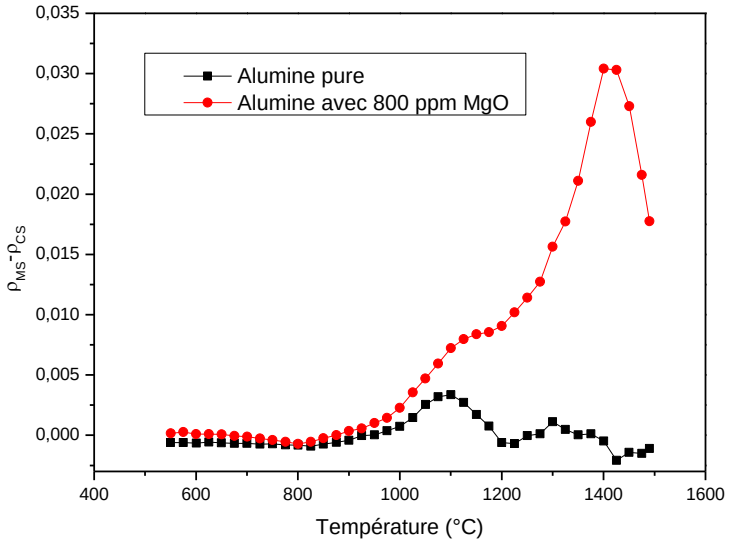


Figure 88 : Différence de densité entre les frittages hybride et conventionnel en fonction de la température de frittage des alumines.

Chapitre 7 : Frittage de l'oxyde de zinc

1 Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un oxyde semi-conducteur qui a plusieurs caractéristiques importantes qui le prédispose à être utilisé dans les équipements électriques. Il est notamment largement utilisé pour produire des varistances.

La particularité de ZnO est la présence de l'excès de zinc [39]. L'excédent des atomes de zinc par rapport aux atomes d'oxygène est de l'ordre de plusieurs dizaines de ppm, et varie selon la méthode d'obtention et de conditions de recuit. Le processus d'ionisation des atomes de zinc interstitiels mène à la génération de porteurs dans la bande de conduction et une conductivité de type N [40].

Ces propriétés ont donc favorisé le choix de l'oxyde de zinc à d'autres oxydes pour l'application varistance. Le seul inconvénient à l'utilisation de l'oxyde de zinc dans les varistances, est la forte conductivité par les ions oxygène.

1.1 Etude bibliographique – frittage d'oxyde de zinc

Le processus de frittage de l'oxyde de zinc en conditions conventionnelles est bien connu et a été déjà décrit [41–46]. D'année en année, un nombre croissant de chercheurs examine l'effet du chauffage par micro-ondes sur le comportement et les propriétés de l'oxyde de zinc [7], [10], [47–52].

Wang et al. [10] ont étudié l'effet additionnel des micro-ondes (2,45GHz) dans un four conventionnel équipé d'un magnétron, ce qui permet d'obtenir un chauffage conventionnel, micro-ondes ou hybride. Les résultats de l'étude comparative entre frittages conventionnel et hybride, menée par Wang et al. sont présentés dans le Tableau 9, élaboré à partir des courbes de cette publication : l'effet des micro-ondes sur l'évolution de la densification, en particulier dans l'étape intermédiaire, est important. Par ailleurs, grâce à la caméra infrarouge, Wang a étudié l'évolution du gradient pendant le chauffage conventionnel et en présence du champ électromagnétique. Les résultats montrent l'inversion

du gradient thermique (le centre de l'échantillon a une température plus élevée que le bord) vers 650°C.

Tableau 9 : Effet des micro-ondes sur le frittage d'oxyde de zinc d'après Wang et al.

Température	Frittage conventionel	Frittage hybride	References
	Densité finale	Densité finale	
580°C	59 %	60 %	[10] Wang et al.
630°C	60 %	66 %	
660°C	63 %	83 %	
680°C	67 %	92 %	
780°C	90 %	97 %	
880°C	97 %	98 %	
	Contrôle de la température : Fibre optique et caméra infrarouge Four hybride : 2,45 GHz (multimodes)		

Xu et al. [47] ont étudié l'effet de vitesses très rapides de chauffage, entre 5 et 4900°C/min (pendant le frittage par micro-ondes 2,45 GHz) sur la microstructure et la densification. Ils ont montré que pour un frittage ultra rapide (500°C/min), la microstructure est plus uniforme et la taille de grains plus faible que pour des vitesses de chauffage plus lentes. Même pour une vitesse de chauffage de 4900°C/min, la densité atteinte à T_{max}=1150°C, est d'environ 95%, proche de celle obtenue à très faible vitesse (5°C/min, ρ= 100%). Comme l'oxyde de zinc est utilisé pour la fabrication de varistances, Subasri et al. [51] ont effectué une étude pour vérifier si les propriétés électriques peuvent être différentes après frittage par micro-ondes. En comparant ces résultats à ceux obtenus en frittage conventionnel ils ont reporté de meilleures propriétés électriques : tension de claquage diélectrique, coefficient de non-linéarité et courant de fuite.

Un travail très intéressant concernant l'étude de l'évolution de la différence entre la température mesurée sur la surface et dans cœur de l'échantillon a été présenté par Birnboim et al. [7], en fonction de la température pour différentes fréquences micro-ondes pures (2.45, 30, et 83 GHz). En parallèle, la permittivité diélectrique de ZnO à une fréquence de 2,45 GHz a été établie, depuis la température ambiante et pour une densité à l'état cru, jusqu'à 1200°C où la densité est proche de la densité théorique (Figure 89). Les auteurs montrent notamment que le changement de permittivité (et par conséquent de profondeur de la pénétration) a une influence sur le gradient thermique : il devient négatif (la surface est plus chaude que le cœur) en fin de frittage.

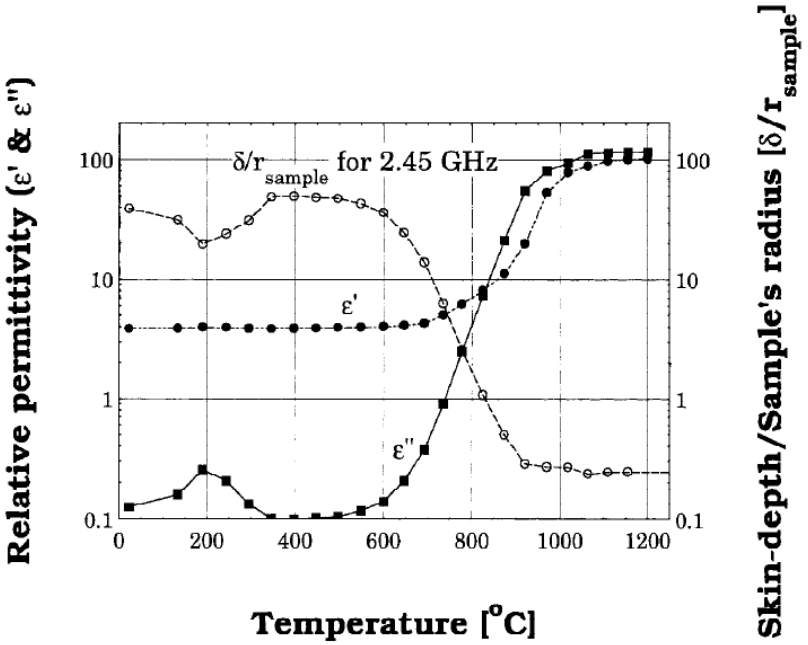


Figure 89 : Parties réelle (ε') et imaginaire (ε'') de la permittivité complexe de ZnO en fonction de la température à 2,45 GHz. [7]

2 Etudes expérimentales du frittage conventionnel et hybride

2.1 Caractérisation de poudre

Au cours de ce travail la poudre d'oxyde de zinc (no. 96492) fourni par Sigma-Aldrich a été utilisée. La surface spécifique BET est de 7,83 $\pm$ 0,1 m^2/g, et la densité théorique de 5,61 g/cm^3.

2.2 Préparation des échantillons crus

La poudre a été utilisée sans formulation préalable. Les échantillons ont été comprimés à 50 MPa par pressage uniaxial à l'aide d'une machine de compression « Instron », dans des matrices de diamètre 8 et 12 mm pour les frittages conventionnel et micro-ondes respectivement.

La vitesse de pressage a été contrôlée à 10 $mm \cdot min^{-1}$. Après la compaction uniaxiale, les comprimés ont été pressés par méthode isostatique jusqu'à 400 MPa. Les densités ainsi obtenues sont élevées : environ 67%. Pour les échantillons obtenus avec les matrices de diamètres 8 mm et 12 mm, les hauteurs finales après pressage sont respectivement de 6 mm et 3,3 mm.

2.3 Frittage

2.3.1 Densité

Les Figure 90 et Figure 91 montrent l'évolution de la densité relative en fonction de la température respectivement pour les frittages conventionnel (vitesses : 10, 15, et 20°C/min) et hybride (vitesses : 20, 30 et 50°C/min). Comme pour le frittage de l'alumine nous voyons qu'en frittage conventionnel, les échantillons se densifient plus que pendant le frittage hybride (Tableau 10).

En comparant les résultats obtenus pour la vitesse de chauffe de 20°C/min pour les deux méthodes de frittage, nous observons (Figure 92) une différence du niveau de la densité : le chauffage hybride permet d'obtenir une densité comparable à celle obtenue avec la méthode conventionnel à 950°C, mais la trajectoire des courbes est différente. En frittage hybride, le retrait débute à plus basse température et, est plus avancé pour une même température que celui obtenu en frittage conventionnel.

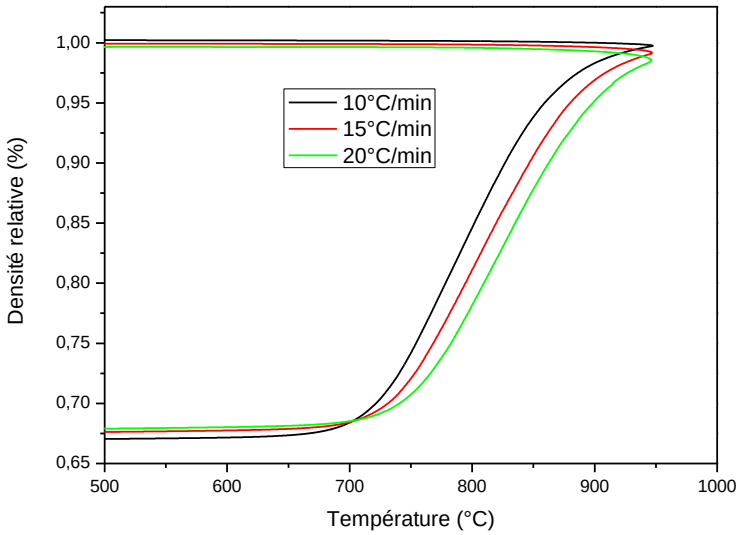


Figure 90 : Densités relatives en fonction de la température pour des vitesses de chauffages différentes en frittage conventionnel.

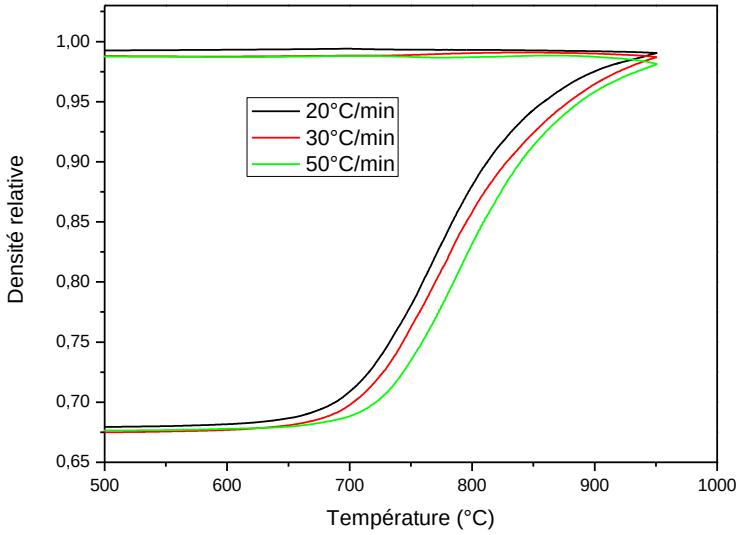


Figure 91 : Densités relatives en fonction de la température pour des vitesses de chauffage différentes, en frittage hybride.

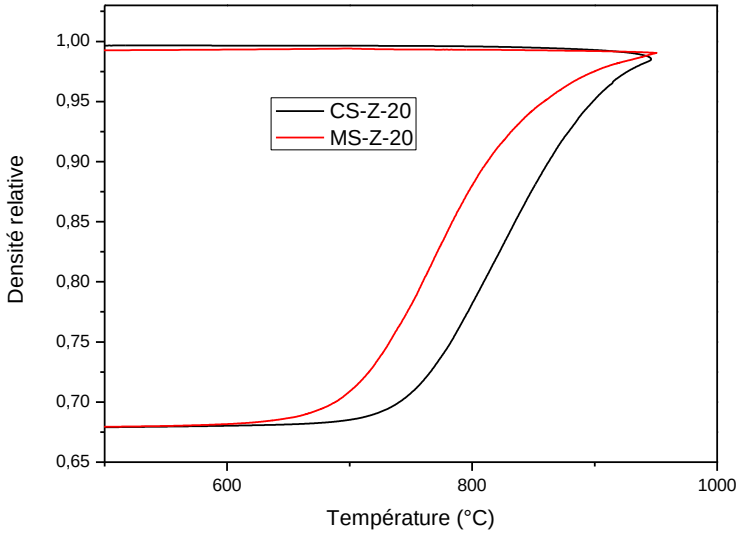


Figure 92 : Comparaison des densités relatives en fonction de la température en frittage conventionnel et hybride à vitesse de chauffage constante 20°C/min.

Tableau 10 : Densités avant et après frittage de l'oxyde de zinc.

Vitesse de chauffage	Densité initiale, %	Densité finale, %	Densité calculé à 950°C, %
CS 10°C/min	66,72	100,0	99,75
CS 15°C/min	67,29	99,77	99,16
CS 20°C/min	67,47	99,50	98,53
MS 20°C/min	68,11	99,19	99,05
MS 30°C/min	67,68	98,76	98,7
MS 50°C/min	67,69	98,69	98,13

La Figure 93 présente l'évolution de la différence de densité entre le frittage hybride et conventionnel en fonction de la température. Le chauffage hybride favorise sensiblement la densification à partir d'environ 680°C, où la différence est égale 1,2%. Vers 790°C la différence est déjà presque égale à 10%. Au-dessus de la température 800°C, la différence diminue rapidement, pour atteindre à la fin une valeur proche de zéro.

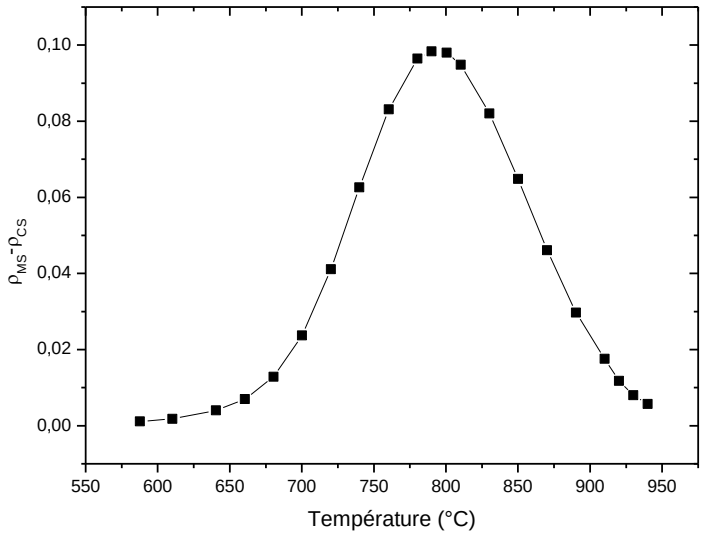


Figure 93 : Différence de densité entre les frittages hybride et conventionnel en fonction de la température, pour une même vitesse de chauffe de 20°C/min.

Discussion sur la mesure de la température

Le problème lie à la mesure de la température par le pyromètre est critique pour ZnO, dont le domaine de frittage est 600-950°C, nécessitant l'utilisation du pyromètre monochromatique. Par étalonnage sur la base du point de fusion du germanium (938°C) nous connaissons la valeur de l'émissivité à cette température (0,526). Le problème est que nous ne connaissons pas l'émissivité au début du frittage, à environ 600°C. Il est impor-

tant de savoir si le décalage entre frittage conventionnel et frittage micro-ondes (Figure 92) peut s'expliquer par une variation d'émissivité due à la densification au cours du frittage.

En faisant l'hypothèse que l'effet de déplacement de la courbe pour le frittage hybride est le résultat d'une erreur de mesure de la température due à une variation de l'émissivité, nous pouvons rechercher (sur la base de l'équation (*10*)) l'émissivité permettant de superposer les courbes température/densification pour les deux types de chauffage. Deux températures ont été choisies : au début du frittage, à 700°C (ρ=70,9 %), et à la fin du frittage, à 850°C (ρ=94,3 %).

A un taux de densification de 0,709 la différence entre les deux courbes est de 51,8°C (Figure 94) donc la valeur de l'émissivité qui permet une telle correction est de 0,328. A un taux de densification de 0,943 cette différence diminue à 42,2°C et la valeur de l'émissivité serait 0,39.

A la température de 938°C (ρ=98,7%), nous savons que la valeur d'émissivité est de 0,526. Entre 700 et 850 °C, la variation de température est de 150°C et l'échantillon se densifie de 23,4% ; selon l'hypothèse étudiée, la variation d'émissivité serait de 0,062. Par contre, entre 850 et 938 °C, selon la même hypothèse, la variation d'émissivité serait de 0,136. Or, la variation de température (88°C) mais surtout la variation de densité (4,4%) ne permettent pas de justifier d'un si gros changement de l'émissivité. Par ailleurs, on attendrait un tel changement plus tôt dans la phase de densification, et pas à la fin, alors que l'essentiel du processus est terminé. C'est pourquoi nous pouvons dire que même si pendant frittage de ZnO un changement de l'émissivité survient, son effet sur la mesure sera plus faible que l'écart de température observé entre les coubes. Finalement, cet essai présente une différence pouvant être attribuée à l'accélération du frittage par micro-ondes.

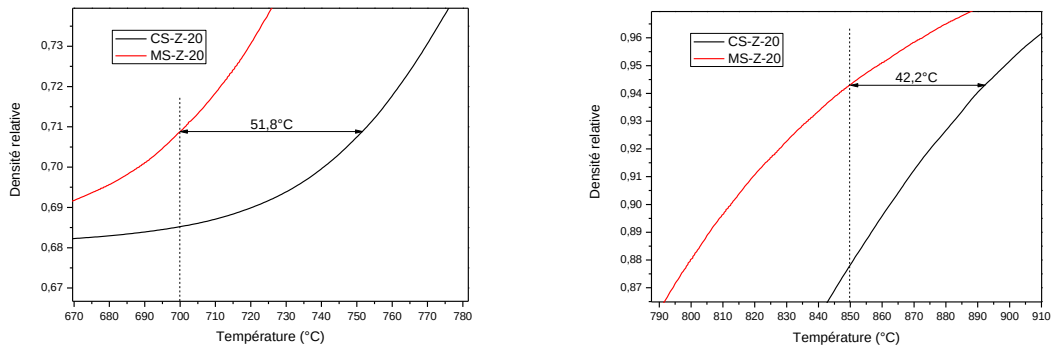


Figure 94 : Décalage entre les courbes (hybride et conventionnel) au cours du frittage de ZnO à différents niveaux de température.

2.3.2 Vitesse de densification en fonction de la température

La Figure 95 reporte les courbes de vitesse de densification instantanée en fonction de la température pour le frittage conventionnel. Nous observons une augmentation classique de la vitesse de densification avec la vitesse de chauffage. La même situation est obtenue en frittage hybride (Figure 96). Une différence entre les deux procédés est que pour chaque vitesse de chauffage lors du frittage conventionnel, la densification commence vers 650°C, alors que pendant le chauffage hybride le début de densification a lieu plus tôt (vers 600°C).

En comparant les deux méthodes pour une vitesse de chauffage identique (20°C/min) (Figure 97), des différences sont claires :

- la vitesse maximale de densification est légèrement supérieure pour le chauffage hybride, et a lieu à une température plus basse (d'environ 50°C),
- la zone de vitesse maximale est plus courte pour le frittage hybride,
- la courbe descendante présente deux pentes avec une cassure à 850°C, et la vitesse montre un plateau à 920°C, pour une densité ρ = 98,2%. Ceci est le signe d'un blocage du frittage probablement lié à un grossissement de grains. Nous ne le voyons pas en frittage conventionnel, pour lequel la densification a lieu à plus haute température,

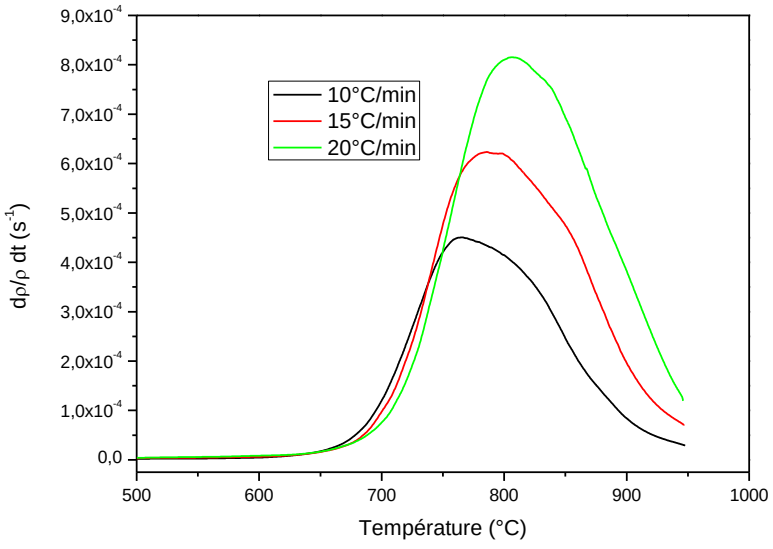


Figure 95 : Vitesse de densification en fonction de la température en frittage conventionnel à différentes vitesses de chauffage.

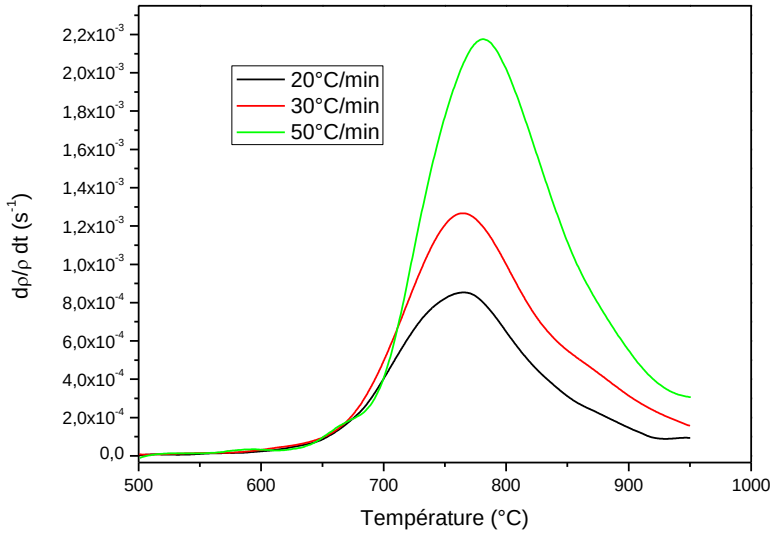


Figure 96 : Vitesse de densification en fonction de la température en frittage hybride à différentes vitesses de chauffage.

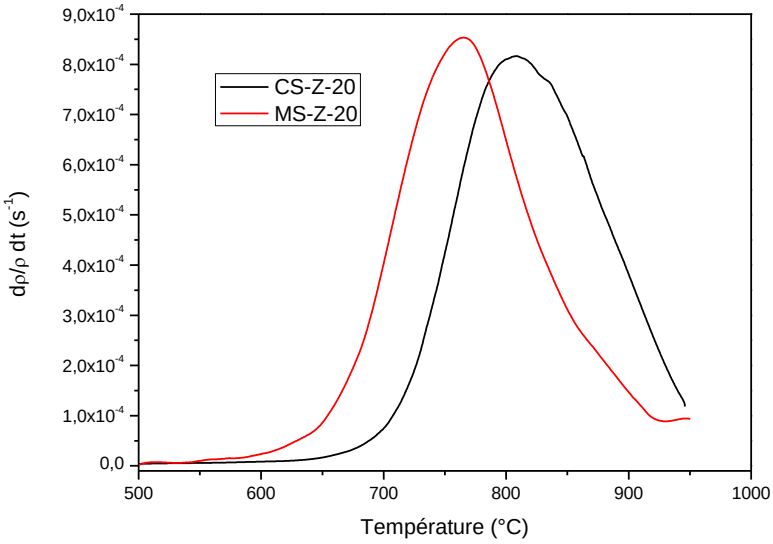


Figure 97 : Comparaison des courbes vitesses de densification en fonction de la température pour les frittages hybride et conventionnel.

La Figure 98 représente les courbes des températures correspondant aux vitesses maximales de densification pour les différentes valeurs de vitesse de chauffage. Comme pour l'alumine dopée MgO, nous observons que les températures des maximas sont plus basses et augmentent moins vite avec la vitesse de chauffe en frittage hybride

qu'en mode conventionnel. Il n'y a pas de continuité entre les courbes obtenues pour les deux méthodes, Ce résultat, associé à ceux décrits plus haut, conduit à supposer, comme dans le cas de l'alumine dopée, un « effet micro-ondes » favorable à la densification.

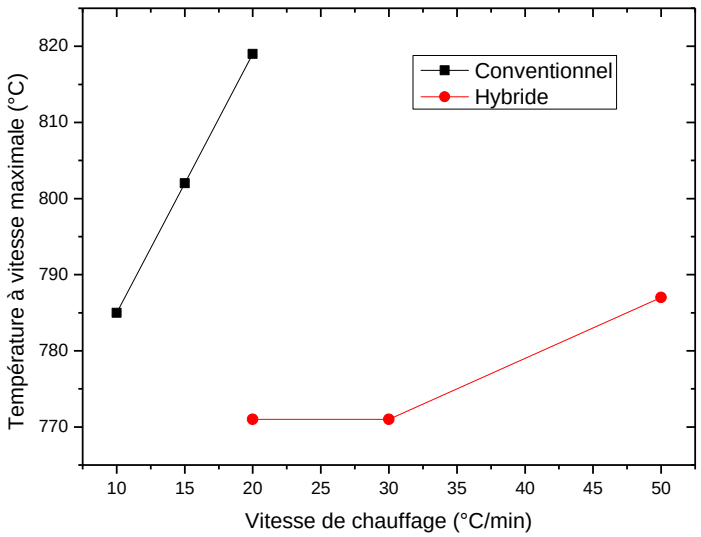


Figure 98 : Températures correspondantes aux vitesses maximales de densification pour les différentes valeurs de vitesse de chauffage.

2.3.3 Vitesse de densification instantanée en fonction de la densité

La Figure 99 reporte l'évolution de $\frac{d\rho}{\rho\, dt}$ en fonction de ρ, pour les frittages conventionnel et hybride pour la même vitesse de chauffage de 20°C/min. Dans les deux cas, nous observons une augmentation linéaire de la vitesse dans la première partie de la densification. La cassure de pente indiquant un frittage intra, puis inter agglomérat, mise en évidence par D. Lance n'est plus visible. Cela peut indiquer que l'état en cru est plutôt homogène, ce qui cohérent avec les densités élevées obtenues. En frittage hybride, cette étape se prolonge à une densité plus élevée qu'en frittage conventionnel.

Dans la partie décroissante de la courbe, le profil pour le chauffage hybride est linéaire alors que pour le chauffage conventionnel il est parabolique. On peut retrouver aussi dans le cas du frittage hybride le plateau de densification noté plus haut. A partir du point où la vitesse décroit, le grossissement des grains, indispensable pour résorber la porosité entre les amas formés au cours de la première partie du frittage, a lieu. On peut donc

supposer que la croissance de grains est plus rapide dans le cas du frittage hybride qu'en conventionnel, ce qui confirme le fait que l'on aboutisse à un blocage de densification lié au plateau observé.

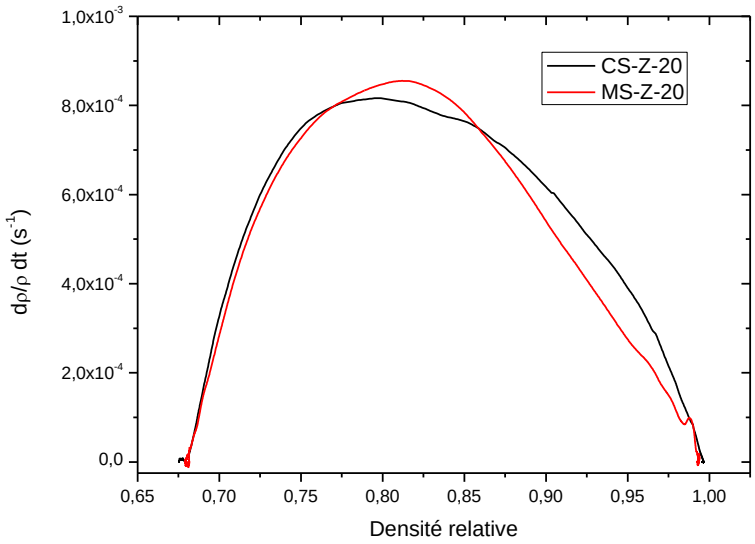


Figure 99 : Comparaison des vitesses de densification en fonction de la densité en frittage conventionnel et hybride pour la même rampe de chauffage de 20°C/min.

2.3.4 Gradient de la température sur la surface de l'échantillon en cours du frittage hybride

Comme pour l'alumine, nous présentons ici quelques images des gradients thermiques observés en chauffage hybride. Là aussi, le chauffage du suscepteur n'est pas homogène : une zone plus chaude en bas à droite des images est systématique. Des profils de températures selon l'axe des plus grandes variations de température sont donnés dans chaque cas (selon le segment tracé sur la Figure 100 A).

Les images présentées dans la Figure 100 montrent, pour une vitesse de chauffe de 20°C/min, le gradient thermique à la surface de l'échantillon à différentes étapes du cycle de cuisson : vers 750, 800, 850 et 930°C. A cette vitesse, si l'on fait abstraction de l'extrême bord de l'échantillon, pour lequel la mesure de température est perturbée par la forme de l'arête, le gradient reste faible, inférieur à 10°C, quelle que soit la température.

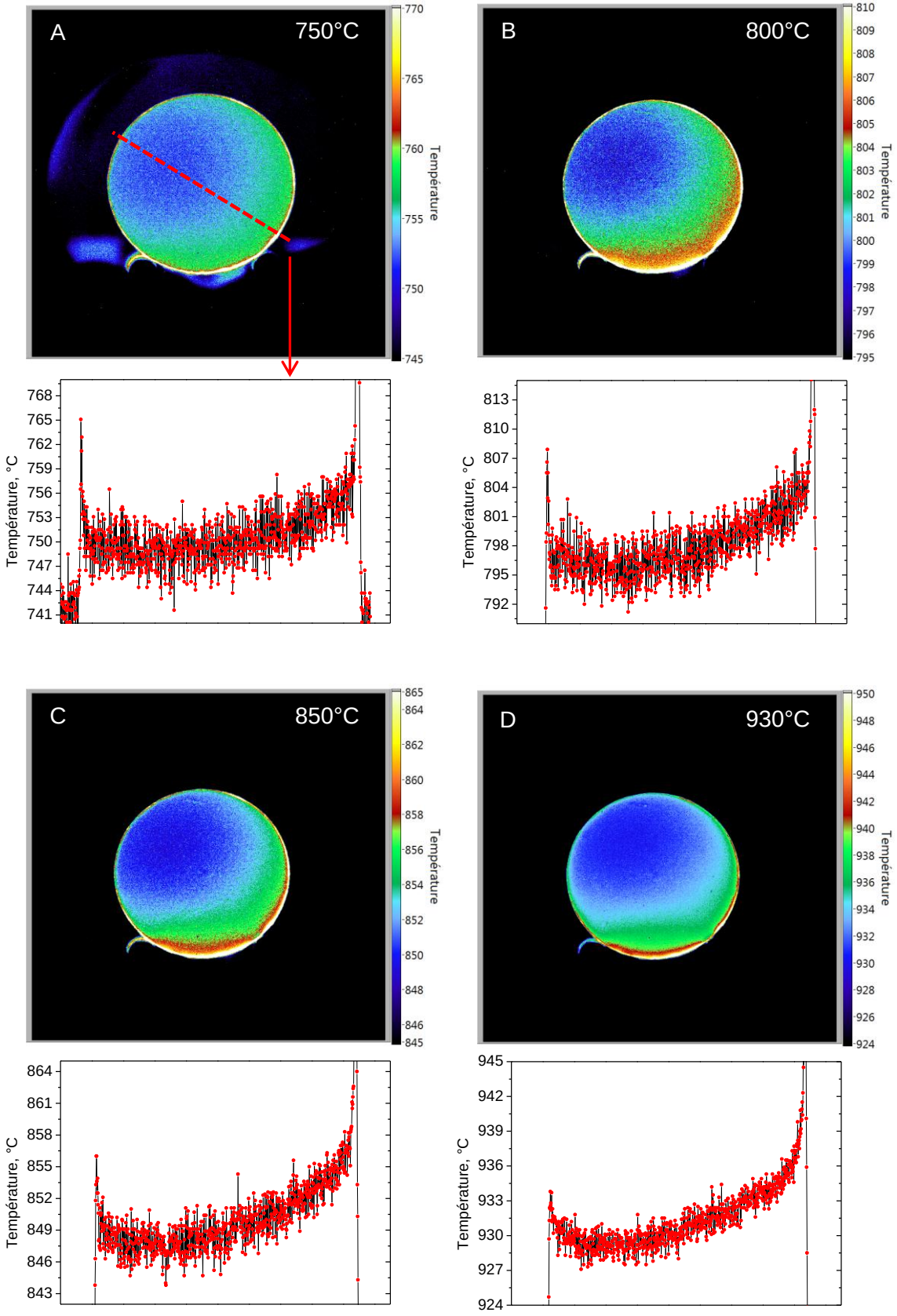


Figure 100 : Distributions de température globale à la surface et le long d'une ligne tracée entre le point le plus froid et le plus chaud de l'échantillon MS-Z-20.

Pour une rampe (Figure 101) de 50°C/min, il est plus élevé, de l'ordre de 20°C, mais demeure modéré.

Le fait remarquable par rapport à l'alumine est que nous n'observons pas ici d'inversion de gradient en lien avec le couplage de l'oxyde de zinc, alors que celui-ci est très probable. Ce point sera repris dans la discussion (Chapitre 7-3), à la lumière de travaux effectués sur une autre poudre en configuration verticale.

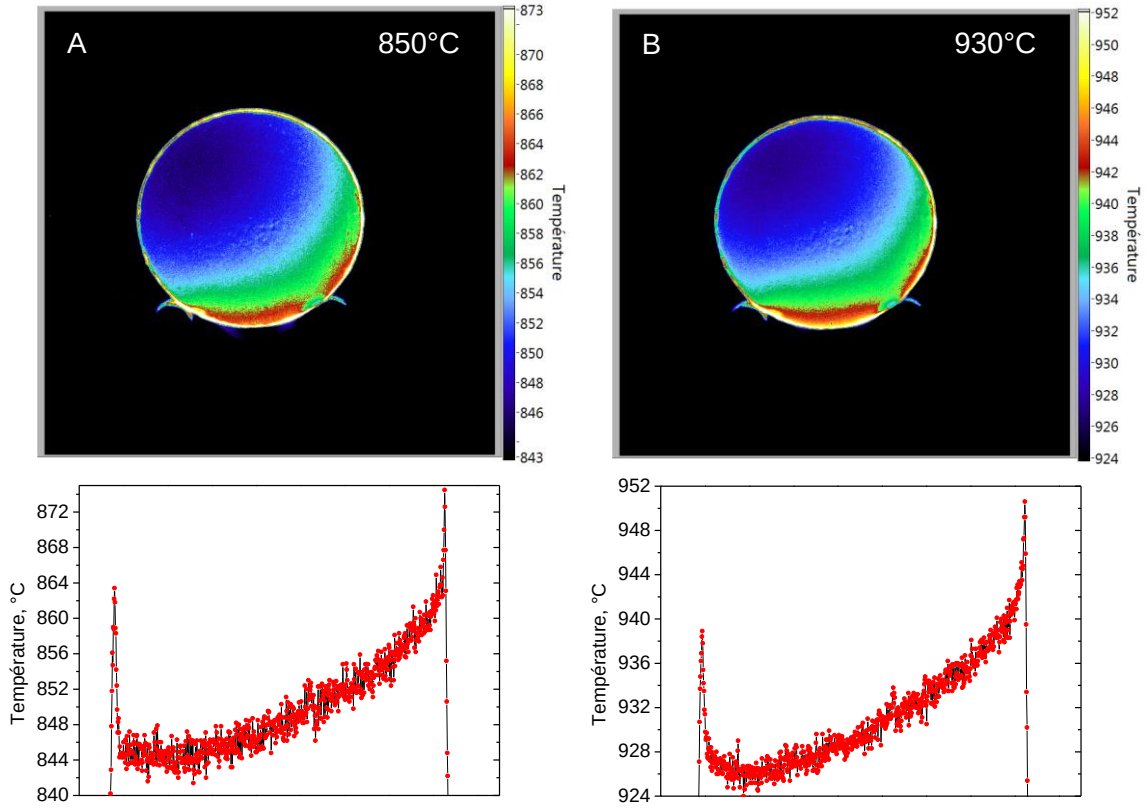


Figure 101 : Distributions de température globale à la surface et le long d'une ligne tracée entre le point le plus froid et le plus chaud de l'échantillon MS-Z-50.

2.3.5 Microstructure

Figure 102 à Figure 104 présentent des microstructures obtenues dans différentes conditions. Les faciès présentent tous une rupture mixte, ce qui rend l'interprétation difficile ; nous pouvons dégager quelques remarques.

En comparant les résultats entre les deux méthodes du frittage à la même vitesse de chauffage 20°C/min (Figure 102 et Figure 103) il n'y a pas de différences claires, pour des densités voisines. Le le grossissement de grains, en lien avec le ralentissement de

la densification mentionné plus haut n'est donc pas évident ; s'il intervient, il n'est pas en tout cas de type anormal. La Figure 104 reporte le facies de rupture de l'échantillon fritté dans un four micro-ondes avec une vitesse de chauffage de 50°C/min. Dans ce cas, la différence entre le centre et le bord est d'environ 15°C, ce qui n'affecte que peu la microstructure.

En fait, l'ensemble des microstructures obtenues sont pour des conditions de frittage pour lesquelles la vitesse est faible, et la densification achevée. L'établissement de trajectoires de frittage permettrait de comparer de façon plus approfondie l'incidence éventuelle des micro-ondes sur les tailles de grains.

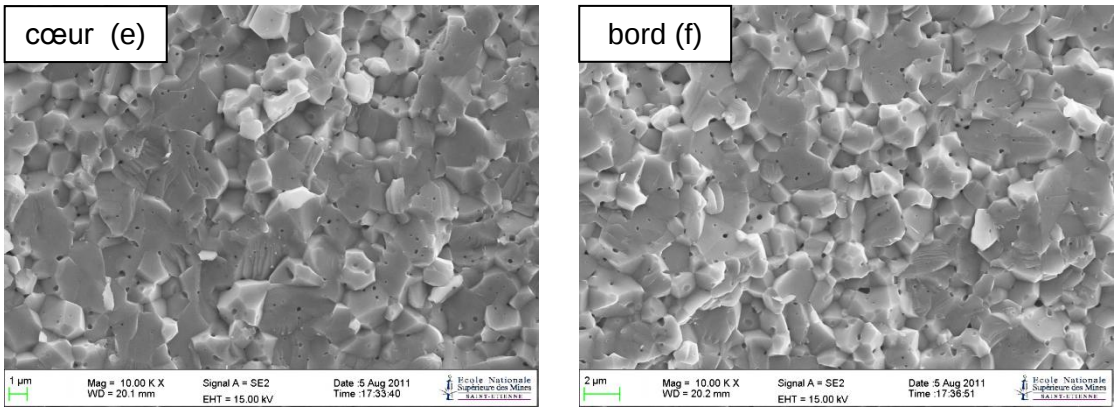


Figure 102 : Microstructure de l'échantillon CS-Z-20 (ρ = 99,5%).

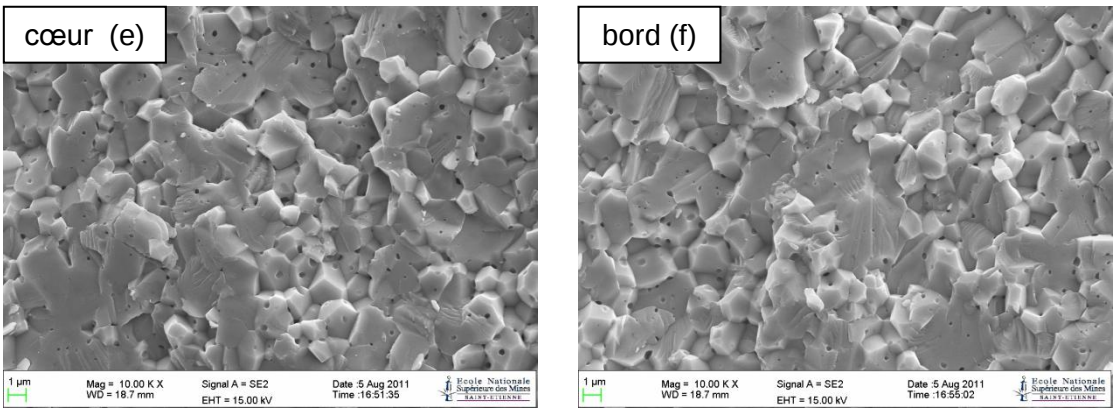


Figure 103 : Microstructure de l'échantillon MS-Z-20 (ρ = 99,2%).

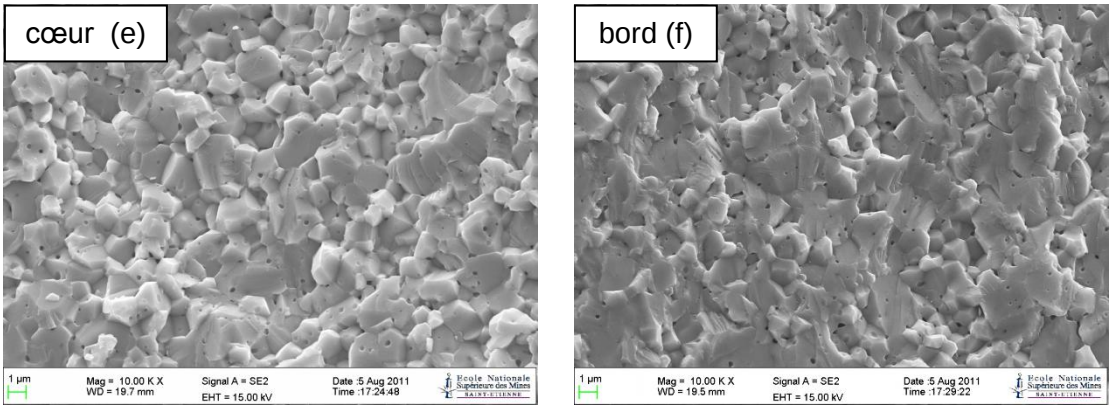


Figure 104 : Microstructure de l'échantillon CS-Z-50 (ρ = 98,7%).

2.3.1 Energie d'activation du frittage

Calculs par la méthode Wang et Raj

La Figure 105 représente la détermination de l'énergie d'activation « E_a » du frittage de poudre d'oxyde de zinc pendant le frittage conventionnel. Les calculs ont été effectués dans le domaine de densités 0,74 – 0,96. La valeur déterminée est de 174±8 [kJ/mol].

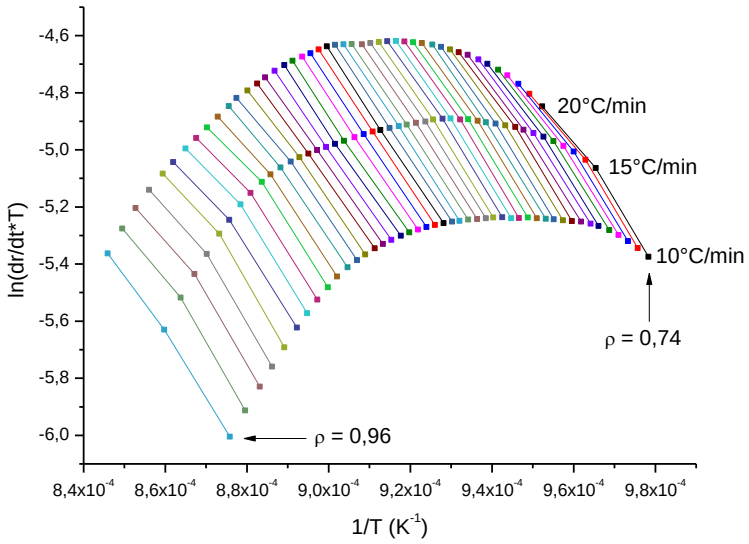


Figure 105 : Détermination de l'énergie d'activation pour la poudre d'oxyde de zinc frittée en conventionnel (CS-Z).

La Figure 106 représente la détermination « E_a » pour l'échantillon fritté par méthode hybride. Nous voyons qu'à partir d'une densité d'environ 0,84 les points ne sont pas

alignes Ceci conduit à limiter de domaine de calculs de 0,74 à 0,84. La valeur déterminée pour ce domaine est 323±7 [kJ/mol]. Cependant, nous avons décidé que l'intervalle de 10% de densité est trop étroit, et donc dans ce cas les calculs ont été effectués dans le même domaine que les calculs pour le frittage conventionnel (0,74 – 0,96). La valeur déterminée est de 309±16 [kJ/mol], ce qui est proche.

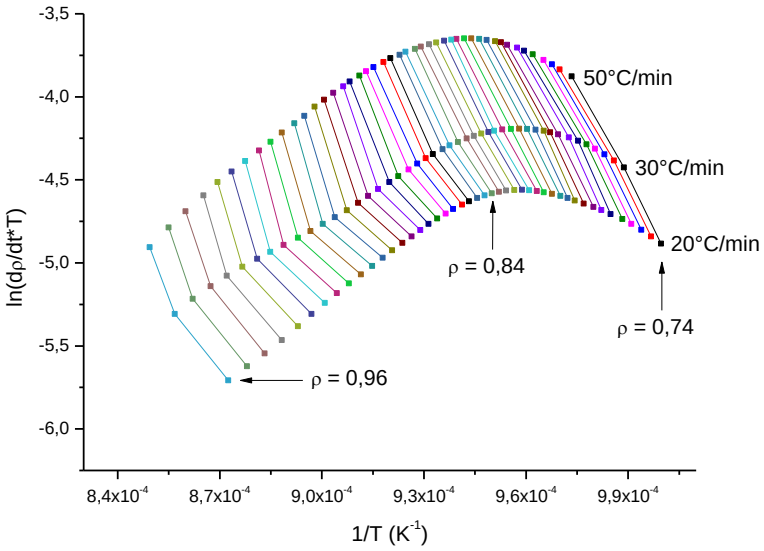


Figure 106 : Détermination de l'énergie d'activation pour la poudre d'oxyde de zinc frittée en mode hybride (MS-Z).

La Figure 107 reporte les énergies d'activation calculées pour les deux méthodes de frittage. Cette figure montre que l'énergie d'activation pour le frittage hybride est toujours plus élevée que celle issue du frittage conventionnel. La dispersion des résultats pour les deux méthodes est faible.

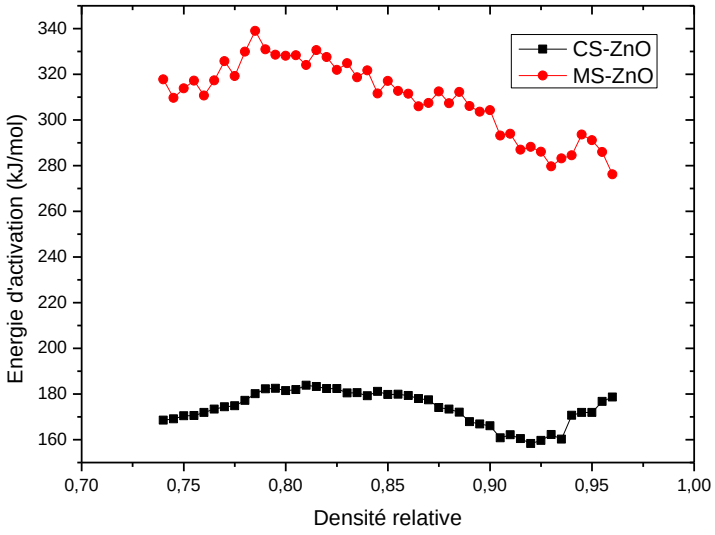


Figure 107 : Dispersion des énergies d'activation calculées pour les deux méthodes de frittage.

Calculs par la méthode MSC

Comme dans le cas des calculs des énergies d'activation de frittage des alumines, nous avons décidé que pour valider les résultats déterminés par la méthode de Wang et Raj, le même intervalle de densité (0,74 – 0,96) sera utilisé pour la méthode MSC.

Les Figure 108 et Figure 110 présentent la détermination de l'énergie d'activation par la méthode des moindres carrés, pour les frittages conventionnel et hybride respectivement.

Pour le frittage conventionnel, la valeur déterminée est de 193 kJ/mol. La Figure 109 représente les densités en fonction log(Θ) pour cette valeur, qui est proche de celle trouvée par la méthode Wang et Raj (174±8 kJ/mol).

Pour le frittage hybride, nous avons trouvé une énergie d'activation plus élevée que pour le frittage conventionnel. Par la méthode MSC E_a est de 314 kJ/mol, par la méthode W&R, elle est de 309±16 kJ/mol.

Nous avons donc trouvé des valeurs comparables par deux méthodes de calculs, donc les résultats sont validés. Il reste à expliquer la différence dans les énergies d'activation calculées pour les deux méthodes de frittage.

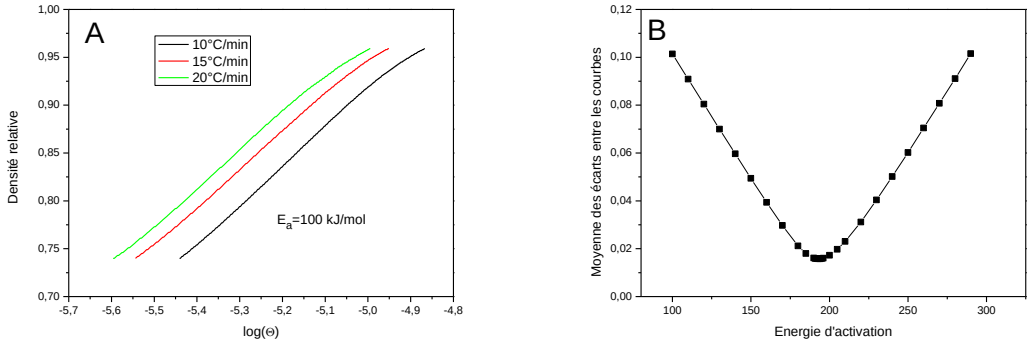


Figure 108 : (A) Densité relative en fonction de log(Θ) pour E_a fixée à 100 kJ/mol, (B) Calculs de E_a par la méthode des moindres carrés. Poudre CS-Z.

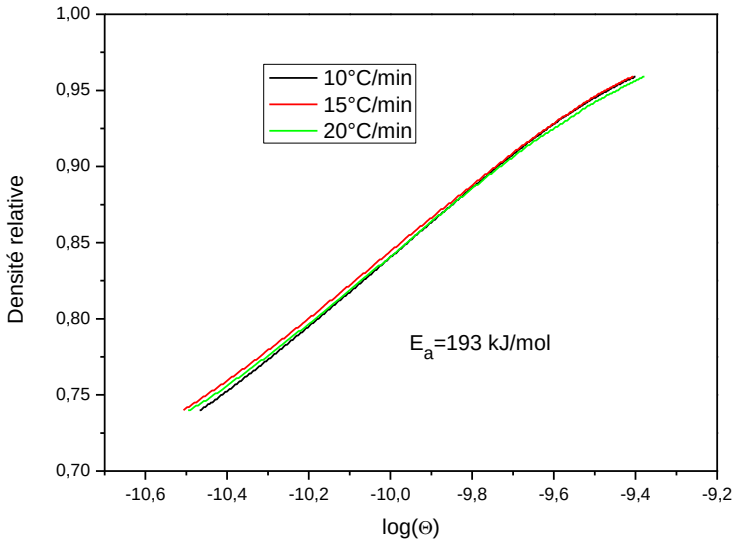


Figure 109 : Densité relative en fonction de log(Θ) pour E_a optimale 193 kJ/mol. Poudre CS-Z.

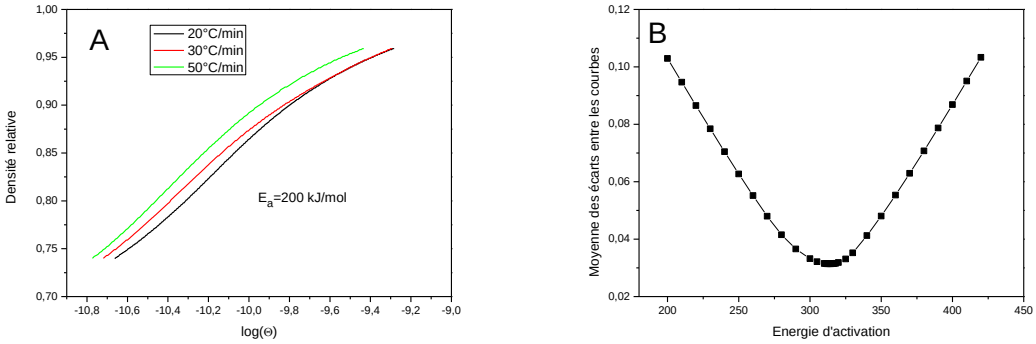


Figure 110 : (A) Densité relative en fonction de log(Θ) pour E_a fixée à 200 kJ/mol, (B) Calculs de E_a par la méthode des moindres carrés. Poudre MS-M.

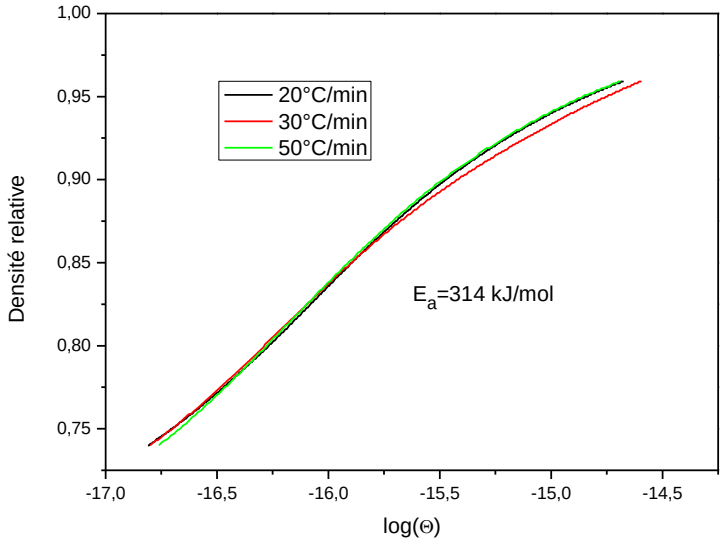


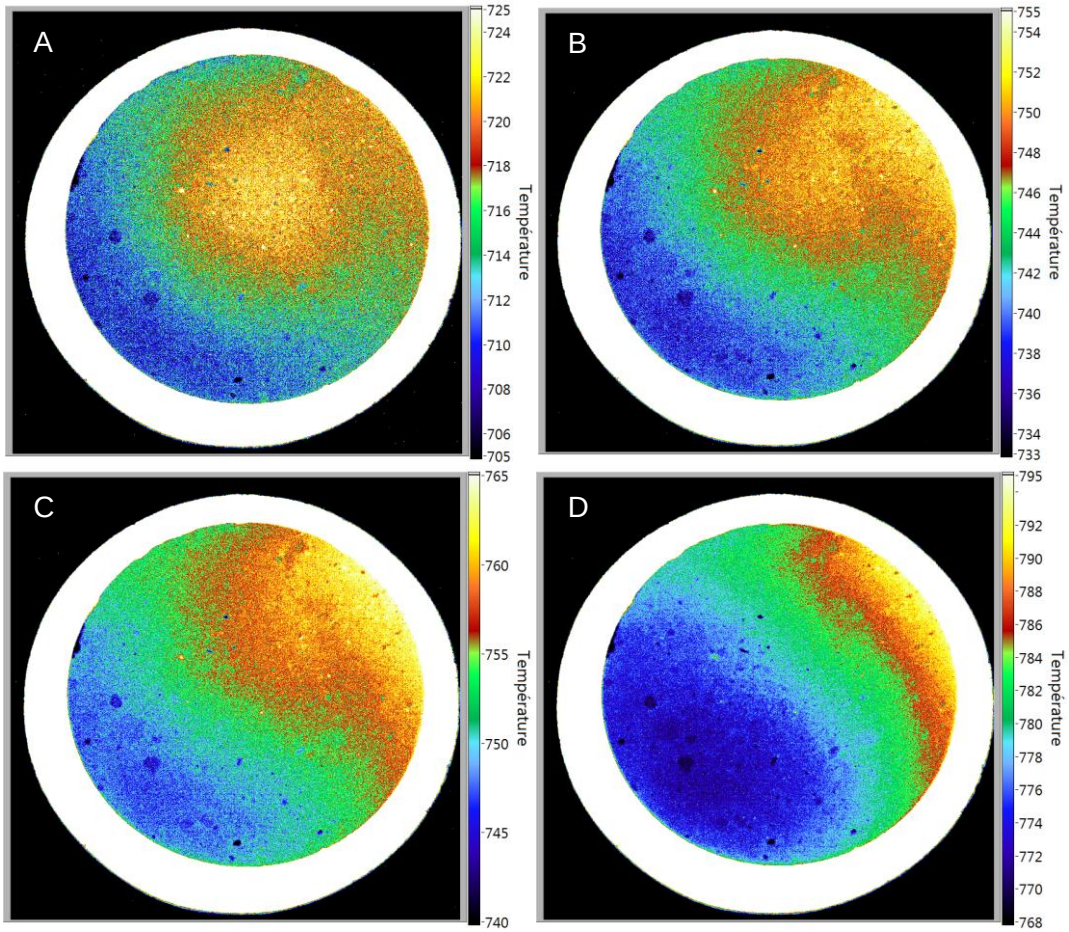
Figure 111 : Densité relative en fonction de log(Θ) pour E_a optimale 314 kJ/mol. Poudre MS-Z.

3 Conclusion

En résumé des résultats obtenus, nous pouvons assurer, notamment en comparant les évolutions de la densification pour la vitesse de 20°C/min, que la densification est plus rapide en mode hybride. L' « effet micro-ondes » est donc probable, d'autant que les énergies d'activation calculées sont différentes selon la méthode de frittage. Ceci montre que les mécanismes mis en œuvre ne sont pas les mêmes, où ne s'opèrent pas aux mêmes états de densification en frittages micro-ondes hybride et en conventionnel. Nous proposons d'enrichir la discussion sur la base d'un article publié [53] dans : « Advanced

Engineering Materials », résumant mes travaux sur une autre poudre d'oxyde de zinc (ZnO*), et en configuration verticale de frittage hybride (cf. Figure 12)
Dans ce cas, nous avions noté un décalage des courbes de densification plus importante entre les deux méthodes de frittage (de l'ordre de 150°C, au lieu des 50°C notés plus haut), en faveur du procédé micro-ondes. De plus, le gradient thermique, jusqu'à environ 750°C était à l'inverse de celui présenté plus haut : ceci montre que le couplage de ZnO a bien lieu. Le fait que nous n'observons pas l'inversion de gradient en configuration horizontale est probablement dû au confinement plus important (peu de pertes thermiques), qui induit que l'effet du suscepteur est toujours plus fort sur le chauffage que celui lié au couplage de ZnO. Notons qu'au-delà de 750°C, le gradient s'inverse : ce phénomène, lié à la profondeur de pénétration des micro-ondes dans ZnO, est développé dans la publication.

L'ensemble de ces résultats montre clairement l'effet bénéfique des micro-ondes dans le processus de frittage, ce qui est en accord avec les suppositions des auteurs ayant travaillé sur cette phase.



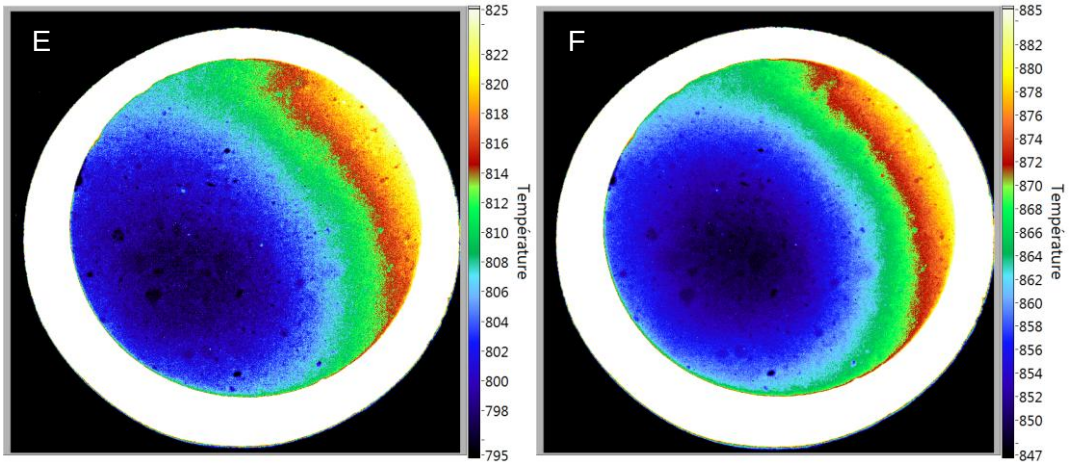


Figure 112 : Gradient thermique sur la surface de l'échantillon ZnO chauffé avec une vitesse 20°C/min dans une configuration verticale.*

Chapitre 8 : Biomatériaux céramiques

1 L'hydroxyapatite stœchiométrique et l'hydroxyapatite silicatée

Les phosphates de calcium (CaPs) sont des constituants minéraux des tissus durs (69 % massique de l'os). Ils sont composés d'ions trouvés dans l'environnement physiologique (Ca^{2+}, P^{5+}, Na^{+}, Mg^{2+}, CO_3^{2-}, F^{-}, Cl^{-}, etc). Leur biocompatibilité grande ainsi que la ressemblance dans la composition des phases inorganiques de l'os leur permet d'être implantés à l'intérieur du corps humain. Ils sont couramment utilisés en médecine, en particulier en dentisterie et en orthopédie, en tant que substituts osseux. L'hydroxyapatite (HA), de formule chimique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, est le phosphate de calcium le plus répandu dans le domaine des substituts osseux. Ceci est dû à sa bioactivité, sa biocompatibilité avec l'os humain, et sa capacité ostéoconductrice. Cependant, l'HA montre une capacité limitée pour stimuler le développement de nouveaux tissus osseux (apposition osseuse) et a un très faible taux de biodégradation (ostéointégration lente). Une méthode potentielle pour l'amélioration de la bioactivité des HA est l'incorporation de silicium (Si) dans le réseau cristallin de HA. La littérature indique notamment l'influence bénéfique du silicium sur la formation et la calcification des tissus osseux, ainsi que sur la solubilité de l'HA [54–57].

1.1 Etude bibliographique – frittage

Des études comparatives pour le frittage d'hydroxyapatite par les méthodes conventionnels et micro-ondes ont été décrites dans la littérature [58–65]. Généralement, les auteurs reportent que les échantillons traités par micro-ondes ont des microstructures plus fines et donc de meilleures propriétés mécaniques. En outre, une attention est accordée à la faible consommation d'énergie et aux vitesses de chauffage rapides.

Cependant, le processus du frittage assisté par micro-onde de l'hydroxyapatite silicatée n'a pas été (à notre connaissance) encore examiné. De plus, peu d'études portent sur le frittage conventionnel de ce matériau. Il apparait donc opportun d'entamer l'étude du frittage de cette phase en frittage hybride, l'enjeu étant de voir si cette technique permet-

trait de densifier la phase avant sa décomposition en phosphate tricalcique, produit non utilisable pour application prothétique.

Les sources disponibles disent qu'avec des concentrations croissantes de silicium, la frittabilité est diminuée [66] (Figure 113). En plus, le silicium agit comme un inhibiteur de croissance des grains au tout début du frittage (le silicium diminue la mobilité des joints de grains) et augmente la mobilité des pores en raison de l'amélioration de la diffusion aux joints de grains [67].

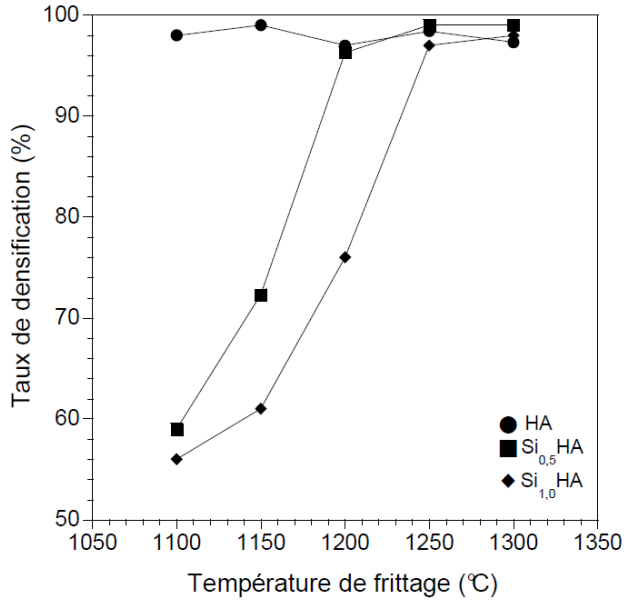


Figure 113 : Evolution des taux de densification des matériaux HA, $Si_{0,5}HA$ et $Si_{1,0}HA$ en fonction de la température de frittage pour un temps de palier de 30 min. [66]

2 Etudes expérimentales du frittage conventionnel et micro-ondes

2.1 Caractérisation de poudre

Le poudre d'hydroxyapatite silicatée (Si-HA) a été synthétisée et caractérisée par Maria Żymełka et David Marchat du centre CIS à l'Ecole des Mines de Saint Etienne.

La poudre utilisée pour l'étude du frittage contenait 0,5 mol de silicium par 1 mol de Si-HA. Avant frittage, la poudre a été calcinée à 700°C. La surface spécifique après calcination est de 58 m^2/g.

2.2 Préparation des échantillons crus

Les échantillons ont été mis en forme par pressage uniaxial (presse « LLOYD Instruments » modèle LR 50K) sous forme de pastilles de diamètre 12,7 mm (frittage hybride) et 8 mm (frittage conventionnel). Ensuite, les pastilles ont été pressées de façon isostatique, jusqu'à 3000 bars. Pour les échantillons obtenus avec les matrices de diamètres 8 et 12,7 mm, les hauteurs finales après pressage sont respectivement de 6,55 mm et 3,95 mm.

2.3 Frittage

2.3.1 Densité

En raison de la décomposition du matériau étudié, vers 1200°C, la densité relative ne peut pas être calculée par rapport à la densité finale. Dans ce cas pour le calcul de la densité relative nous avons utilisé la densité initiale, donc les équations montrées au Chapitre 5- 2.3.3 ont été remplacées par les équations (*29*) et (*30*). L'équation (*29*) pour le frittage classique et l'équation (*30*) pour le frittage hybride.

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\left(1 + \alpha \cdot \frac{h(t) - h_0}{h_0}\right)^2 \left(1 + \frac{h(t) - h_0}{h_0}\right)} \tag{29}$$

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\left(1 + \frac{\Phi(t) - \Phi_0}{\Phi_0}\right)^2 \left(1 + \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\Phi(t) - \Phi_0}{\Phi_0}\right)} \tag{30}$$

Les Figure 114 et Figure 115 montrent les évolutions de la densité en fonction de la température, pour les frittages conventionnel et hybride respectivement. Le frittage conventionnel a été examiné pour des quatre vitesses de chauffage : 5, 10,15 et 20°C/min. Pour chaque vitesse de chauffage nous voyons une conséquence classique de l'allure de chauffe : le début de la densification est décalé vers des températures plus élevés lorsque la vitesse de chauffage est plus grande. Cependant, nous avons observé que la courbe de vitesse 5°C/min croise la courbe 10°C/min. Les autres courbes, à 15°C/min, et plus nettement 20°C/min sont décalées vers les plus hautes températures.

Au cours du frittage hybride les échantillons ont été chauffés avec les vitesses : 20, 40, 60 et 80°C/min. Dans la Figure 115 nous voyons que toutes les courbes se croisent à

environ 1070°C ; par conséquent nous observons que plus le chauffage est rapide, plus la densité à 1200°C est élevée.

Le croisement des courbes observé, a été déjà décrit dans la littérature [68] pour le frittage de l'hydroxyapatite, l'auteur explique que les faibles températures favorisent la diffusion superficielle. C'est un mécanisme non densifiant, qui cause la chute de surface spécifique et donc le grossissement de grains. La conséquence est un frittage plus difficile. En chauffant l'échantillon rapidement il est possible de limiter l'influence de la diffusion superficielle, et donc d'obtenir une densité plus élevée parce que les grains gardent leur dimension jusqu'à la température pour laquelle débute la densification [68].

Dans notre cas cette explication permet de comprend le comportement des courbes obtenues pour le frittage hybride et les courbes 5 et 10°C/min du frittage conventionnel. Cependant, entre les vitesses 10, 15 et 20°C/min nous n'avons pas observé le croisement des courbes. Pourtant, les vitesses de densification croissent avec l'allure de chauffe, comme le montre le Tableau 11, ceci pour les deux modes de frittage. A notre avis, le fait que les courbes ne se croisent pas en frittage conventionnel provient d'un décalage en température, lié à la méthode de mesure de celle-ci. Comme le montrent les figures de gradient thermique que nous décrirons en détail plus loin, le gradient pour l'allure 20°C /min en frittage hybride est élevé : 30°C à 830°C, température de début de retrait. Il atteint même 40°C pour l'allure de 50°C/min. Par rapport aux matériaux précédents, il est beaucoup plus élevé, en raison de la faible conductivité thermique de l'hydroxyapatite. En frittage hybride, la mesure de la température se fait au centre de la surface de l'échantillon, tandis qu'en frittage conventionnel, elle se fait par un thermocouple placé sous l'échantillon, qui mesure l'air environnant, donc une température proche de celle du bord externe de l'échantillon ; pour de fortes allures de frittage (comme par exemple 20°C/min), celle-ci doit être plus élevée que celle mesurée en frittage hybride. Ainsi, en « recalant » les courbes obtenues pour 15 et 20°C/min en conventionnel à des températures plus basses, nous obtiendrions des courbes croisées comme en hybride (à la température environ 1070°C).

La Figure 116 montre la comparaison entre le frittage conventionnel et le frittage hybride pour une vitesse de chauffage de 20°C/min. Compte-tenu de la remarque précédente, on s'attachera en particulier aux pentes : le frittage hybride est plus lent que le frittage conventionnel : il se peut que les micro-ondes favorisent la diffusion superficielle comme mentionné par Bernache-Assollant [68], et conduisent ainsi ce phénomène.

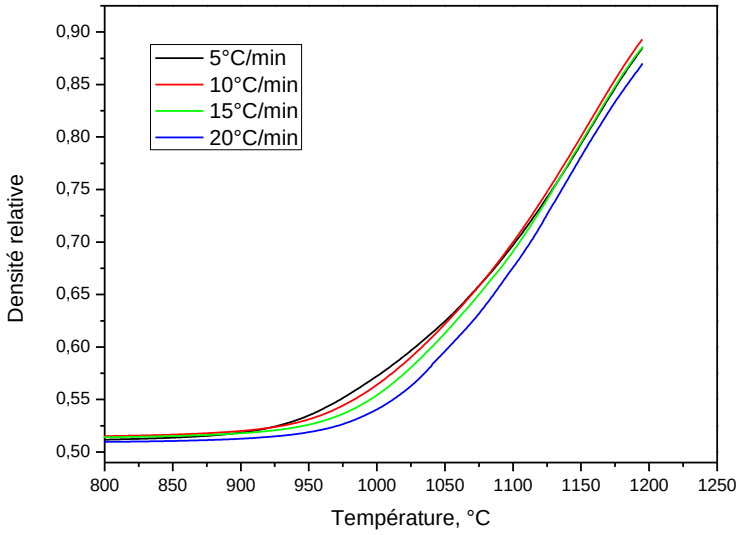


Figure 114 : Densités relatives en fonction de la température pour des vitesses de chauffage différentes en frittage conventionnel.

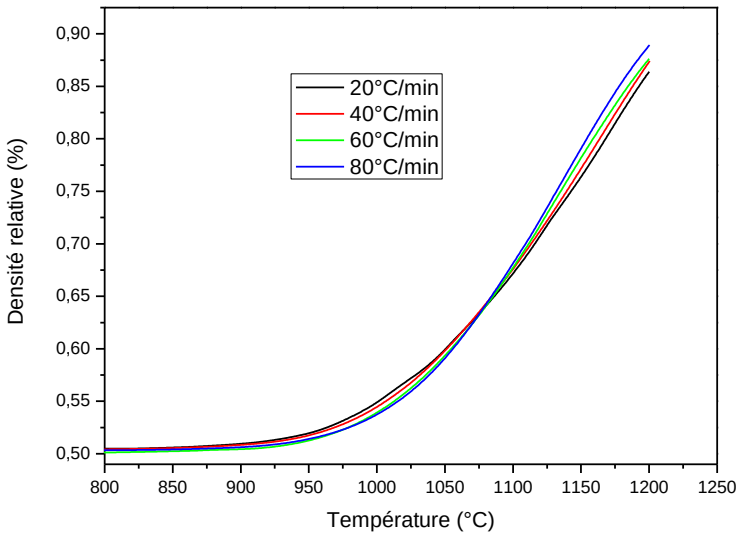


Figure 115 : Densités relatives en fonction de la température pour des vitesses de chauffage différentes, en frittage hybride.

Tableau 11 : Pentes des courbes de densifications en fonction de la température d'hydroxyapatite silicatée calculées entre 1050 et 1200°C.

Vitesse de chauffage	Pente, $°C^{-1}$
CS 5°C/min	$185 \cdot 10^{-5}$
CS 10°C/min	$193 \cdot 10^{-5}$
CS 15°C/min	$195 \cdot 10^{-5}$
CS 20°C/min	$197 \cdot 10^{-5}$
MS 20°C/min	$180 \cdot 10^{-5}$
MS 40°C/min	$187 \cdot 10^{-5}$
MS 60°C/min	$197 \cdot 10^{-5}$
MS 80°C/min	$207 \cdot 10^{-5}$

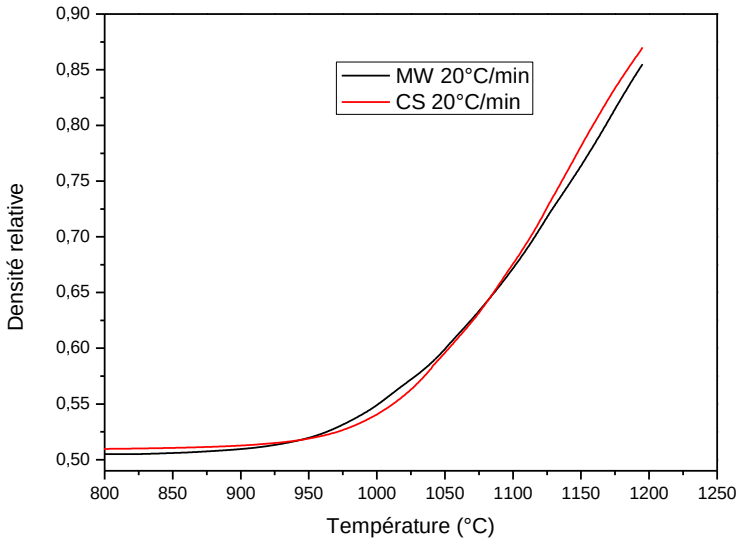


Figure 116 : Comparaison des densités relatives en fonction de la température en frittage conventionnel et hybride à vitesse de chauffage constante 20°C/min.

Tableau 12 : Densités de l'hydroxyapatite silicatée avant frittage et à 1200°C.

Vitesse de chauffage	Densité initiale, %	Densité calculée à 1200°C, %
CS 5°C/min	51,16	89,32
CS 10°C/min	51,66	90,56
CS 15°C/min	51,61	89,41
CS 20°C/min	50,92	87,01
MS 20°C/min	50,59	86,39
MS 40°C/min	50,53	87,43
MS 60°C/min	50,2	87,63
MS 80°C/min	50,69	88,93

Les densités obtenues (Tableau 12) montrent que globalement le frittage conventionnel conduit aux densités les plus élevées. L'effet des micro-ondes n'est donc pas favorable à la densification, ce qui confirme la remarque évoquée plus haut : la diffusion superficielle en début de frittage pourrait être activée par les micro-ondes, ce qui expliquerait dans ce cas un frittage moins avancé à 1200°C qu'en frittage conventionnel. Les densités obtenues pendant les expériences présentées ci-dessus ne permettent pas d'utiliser les échantillons en tant que substitut osseux, car la densité doit être en minimum 95% dTh. C'est pourquoi nous avons fritté de nouveaux échantillons à différentes vitesses jusqu'à 1200°C avec un palier de 5 minutes. Les résultats sont présentés Figure 117 et Tableau 13. Nous voyons que seul le traitement le plus rapide (100°C/min) permet d'obtenir la densité requise. Cependant l'analyse DRX montre la présence de la phase TCP (phosphate tricalcique), qui n'est pas admise pour des applications biologiques. Pour des études futures, il faut essayer de fritter à une température inférieure à 1200°C, en appliquant un palier de plus longue durée.

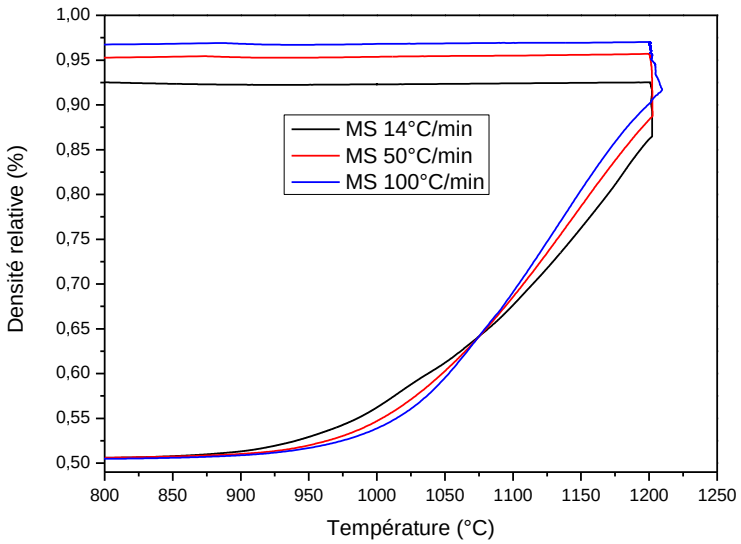


Figure 117 : Comparaison des densités relatives en fonction de la température en frittage conventionnel et hybride avec un palier.

Tableau 13 : Densités avant et après frittage de l'hydroxyapatite silicatée.

Vitesse de chauffage	Densité initiale, %	Densité finale, %
MS 14°C/min	50,66	92,37
CS 20°C/min	51,11	94,53
MS 50°C/min	50,45	94,61
MS 100°C/min	50,44	96,02

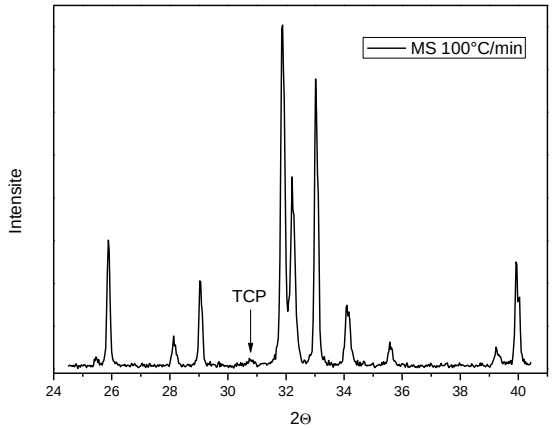


Figure 118 : Spectre DRX pour l'échantillon d'hydroxyapatite silicatée fritté avec une vitesse de chauffage 100°C/min jusqu'à 1200°C, suivi d'un palier de 5 min.

2.3.2 Gradient de température sur la surface de l'échantillon en cours de frittage hybride

Les Figure 119 et Figure 120 représentent les distributions de la température globale à la surface et le long d'une ligne tracée (pointillés rouges) entre le point le plus froid et le plus chaud, respectivement pour les échantillons MS-SH-20 et MS-SH-50. Pour les deux échantillons, les images A, B, C, D correspondent respectivement à des températures vers 830, 1030, 1200 et 1340°C.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'hydroxyapatite est un matériau de faible conductivité thermique (0,01 $W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$), par conséquent pendant un chauffage rapide nous observons un fort gradient thermique, en particulier avant le début de frittage (images « A »). Le gradient diminue progressivement, ce que nous pouvons voir sur les images « B » et « C ». Cela peut indiquer que les échantillons absorbent bien l'énergie du champ électromagnétique, donc ils sont chauffés simultanément par le suscepteur et les micro-ondes. Les gradients montrés sur les images « C » sont les plus bas et ne dépassent pas 8°C et 12°C respectivement pour les échantillons MS-SH-20 et MS-SH-50. Cette diminution du gradient est un fort avantage lié au chauffage hybride sur le chauffage classique. Dans la partie précédente nous avons dit que pour atteindre une densité minimale (95%), nous avons un besoin d'appliquer un chauffage rapide. En utilisant une méthode conventionnelle le gradient sera très élevé. Lors d'un chauffage hybride, le gradient en cours de processus diminue, ce qui est favorable au frittage ; de plus, nous sommes capables de diminuer le gradient par un meilleur choix de suscepteur (moins « fort », c'est-à-dire avec un couplage moins effectif), voire le réduire à un niveau négligeable.

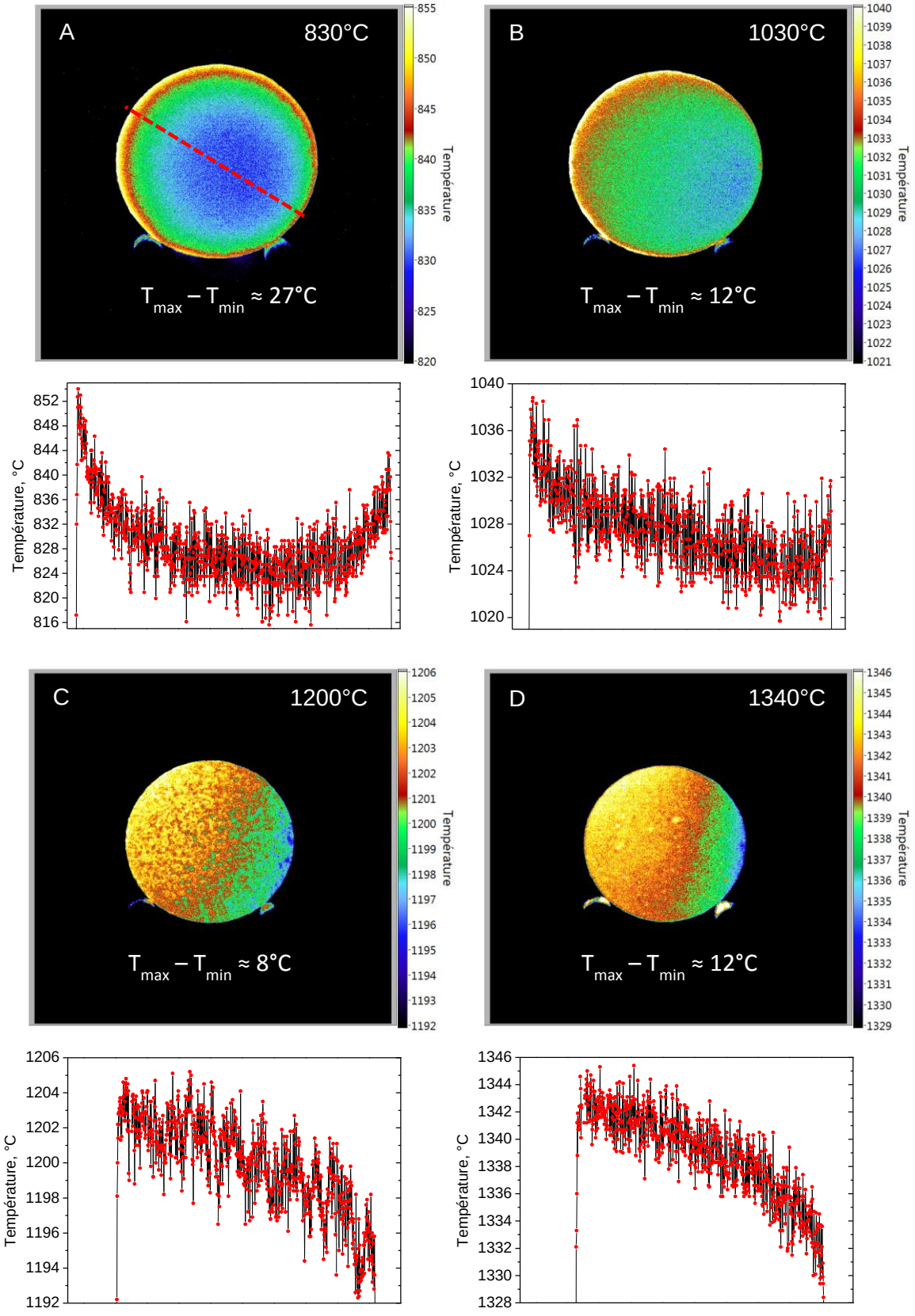


Figure 119 : Distributions de température globale à la surface et le long d'une ligne tracée entre le point le plus froid et le plus chaude pour l'échantillon MS-SH-20

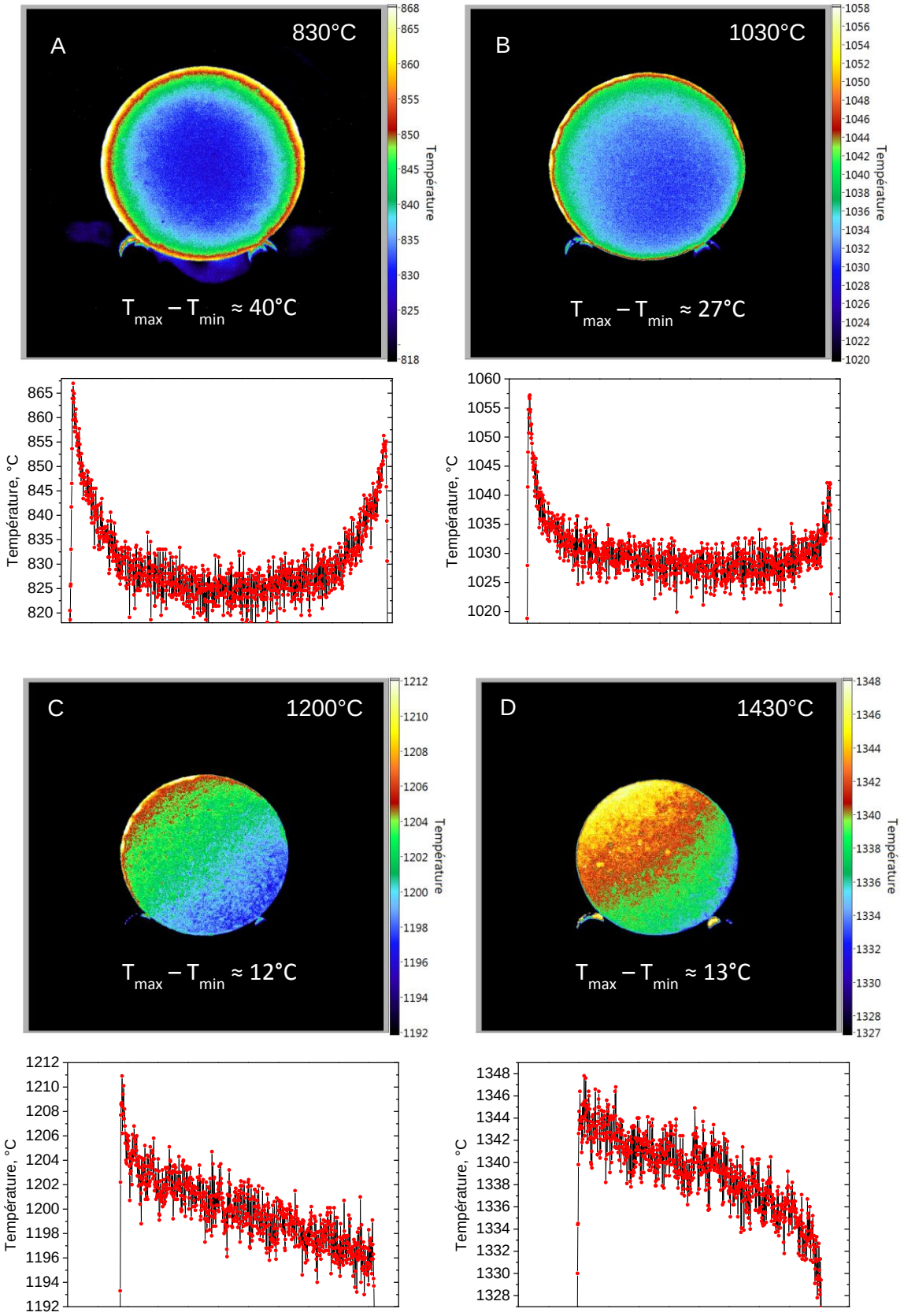


Figure 120 : Distributions de température globale à la surface et le long d'une ligne tracée entre le point le plus froid et le plus chaude pour l'échantillon MS-SH-50.

2.4 Conclusion

Le frittage hybride a été appliqué à une hydroxyapatite silicatée. L'effet des micro-ondes conduit au couplage du produit vers 1000°C, qui permet une forte diminution du gradient thermique. En effet, l'HA est un très mauvais conducteur thermique ; un mode de chauffage par une source extérieure entraine un gradient thermique plus élevé que ceux observés pour l'alumine ou l'oxyde de zinc. L'effet de cette homogénéité de température sur la densité finale n'est pas évident. Le processus de frittage est en fait influencé par la diffusion de surface en début de frittage, qui conduit à un grossissement de grains, et n'est pas favorable à la densification. Il est possible que les micro-ondes favorisent la diffusion de surface en début de frittage, et ainsi accroissent ce phénomène.. Il faut alors un frittage excessivement rapide (nous avons obtenu la densité la plus élevée à 100°C/min, avec un palier de 5 min) pour atteindre les densités les plus élevées. Mais la transformation en phosphate tricalcique intervient durant un palier à 1200°C, il faut donc envisager des traitements à plus basse température.

Chapitre 9 : Qu'est-ce que l'effet micro-ondes ? Discussion des résultats

Dans les chapitres précédents, nous avons comparé le comportement de plusieurs matériaux durant l'étape de traitement thermique effectuée par deux méthodes différentes de chauffage. Pour chacun des matériaux, nous avons examiné l'évolution du processus du frittage, l'énergie d'activation (sans Si-HA), l'évolution du gradient thermique et son influence sur la microstructure finale. L'étude pour les alumines a été plus approfondie et comprend l'analyse de l'évolution microstructurale en fonction de la densité.
Dans ce chapitre, nous résumerons les observations des chapitres précédents et nous essayerons de donner des interprétations par rapport à l'existence d'un effet micro-ondes influençant le frittage.

1 Résumé des résultats

1.1 L'évolution de la densité

Pour l'oxyde de zinc, l'alumine pure et celle dopée par MgO, l'évolution de la différence de densité entre les traitements thermiques conventionnels et micro-ondes est présentée en fonction de la température en Figure 121.[11]
Pendant notre étude, une accélération du frittage assisté par micro-ondes a été observée pour l'alumine dopée avec 800 ppm d'oxyde de magnésium. Cependant, il n'existe aucune différence claire entre le frittage conventionnel et le frittage hybride de l'alumine pure. Le seul point commun entre le comportement des deux alumines est un début de chauffage direct par micro-ondes à une température voisine de 1000°C. Cependant, pour l'alumine pure l'accélération du frittage est temporaire et négligeable. Ces résultats suggèrent un effet palpable des dopants dans un matériau sur le frittage assisté par micro-ondes.

[11] En raison du problème de mesure de la température pour les grandes vitesses de chauffage pendant le frittage conventionnel, un grand soin doit être pris lorsque nous analysons les résultats du frittage de l'hydroxyapatite silicatée. Ce problème a déjà été décrit précédemment dans le Chapitre 8-2.3.1. Pour cette raison, dans cette partie, nous ne prendrons pas en compte les résultats de Si-HA.

L'effet des micro-ondes en frittage hybride a été observé de façon évidente pour l'oxyde de zinc. Le gain de densité le plus important a été observé pour ce matériau.

Les résultats obtenus pour l'hydroxyapatite silicatée montrent des différences entre les pentes des courbes de densification en fonction de la température dans l'intervalle 1050-1200°C (Tableau 11). La comparaison entre le frittage conventionnel et hybride à 20°C/min montre une plus grande pente pour le frittage conventionnel, et donc une densification plus rapide. Par conséquence, nous pouvons dire, comme mentionné par Bernache-Assollant [68], que les micro-ondes activent la diffusion superficielle.

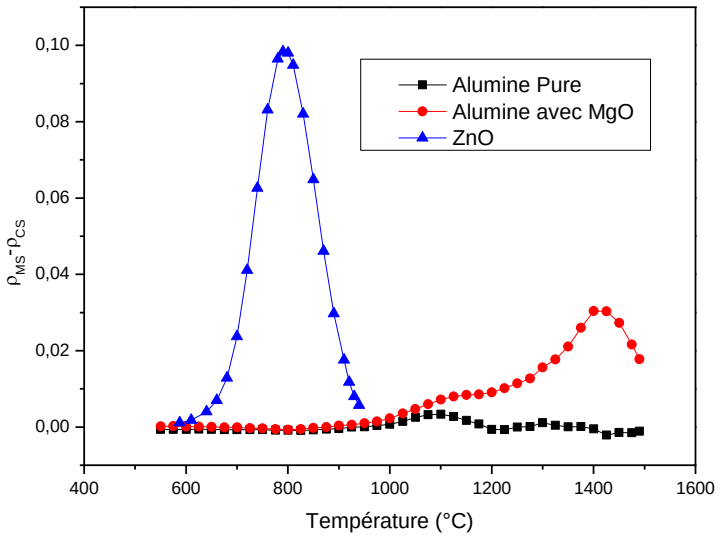


Figure 121 : Evolution de la différence de densité entre les frittages hybride et conventionnel en fonction de la température.

1.2 Gradient thermique

Dans le cas de l'alumine pure (Figure 51) et celle dopée par MgO (Figure 75), nous avons vu une compensation de la température entre le bord et le centre d'échantillon à environ 1000°C. Ceci est probablement associé à une augmentation de la tan δ et donc à un couplage de l'échantillon avec les micro-ondes. Vers 1300°C, la température dans les deux alumines est déjà plus élevée au centre. Ceci est une confirmation claire que les échantillons absorbent l'énergie du champ électromagnétique. L'évolution du gradient thermique est semblable pour les deux alumines. Cela montre que 800 ppm de MgO n'influence pas, au niveau macroscopique, le couplage de l'échantillon. Cependant, les résultats montrés en Figure 121 indiquent un comportement différent. Cela peut sug-

gérer que l'accélération du frittage pour l'alumine dopée par MgO n'est pas due au seul effet du gradient thermique (à une échelle macroscopique).
Pour l'oxyde de zinc (Figure 100), nous voyons que le bord de l'échantillon est toujours plus chaud que le centre. Cela ne signifie pas que l'oxyde de zinc n'absorbe pas l'énergie du champ électromagnétique. Nous avons montré (Figure 111) que l'effet d'inversion du gradient thermique existe pour ZnO. Cependant, dans notre configuration horizontale, il peut être masqué par un couplage trop fort du suscepteur.
Dans le cas de Si-HA (Figure 119 et Figure 120), l'inversion du gradient n'est pas aussi visible que dans le cas des deux alumines. Cependant, une compensation de la température entre le bord et le centre de l'échantillon est visible à une température d'environ 1200°C.
En résumé, nous pouvons dire que, pour chacun des matériaux de l'étude, un effet de micro-ondes sur le chauffage des échantillons a été observé.

1.3 Energie d'activation

Les énergies d'activations calculées montrent dans tous les cas des valeurs différentes entre les frittages conventionnel et hybride. Cependant, il faut prendre en compte que les calculs ont été effectués pour différentes vitesses de chauffage.
Par exemple pour l'alumine pure, nous avons observé (Figure 58) que les points obtenus pour la vitesse de chauffage de 20°C/min ne sont pas alignés aves les autres. Cela signifie que le mécanisme est différent de celui opérant pour des chauffages avec des vitesses de 30, 40 et 50°C/min. Nous avons montré en Figure 42 qu'entre les frittages conventionnel et hybride de l'alumine pure avec une vitesse de chauffage de 20°C/min il n'y a aucune différence apparente. Nous nous attendons donc à des énergies d'activations comparables. C'est pourquoi nous avons superposé (Figure 122), les valeurs obtenues par la méthode de Wang et Raj, pour les deux méthodes de frittage. Nous voyons que les points correspondant à une vitesse de 20°C/min en frittage hybride sont presque idéalement superposés avec les points obtenus pour en frittage conventionnel à la même vitesse de chauffage. Cela signifie que E_a pour les deux méthodes de chauffage à vitesse 20°C/min est pareil, et donc les mécanismes du frittage sont les mêmes. Ce résultat correspond aux résultats montrés en Figure 42.
Pour l'oxyde de zinc et l'alumine dopée, les énergies d'activation du frittage sont différentes, mais dans ces cas nous avons observé une accélération du frittage (pendant le chauffage hybride). Donc les valeurs obtenues ne sont pas surprenantes et indiquent un

mécanisme ou une suite de mécanismes différente survenant pendant le frittage assisté par micro-ondes.

Tableau 14 : Energies d'activations du frittage calculées pendant cette étude.

Matériau	Energie d'activation (kJ/mol)			
	Méthode de Wang et Raj		Méthode MSC	
	CS	MS	CS	MS
Alumine pure	442±41	694±67	432	773
Alumine dopée par MgO	674±18	488±20	669	528
Oxyde de zinc	174±8	309±16	193	314

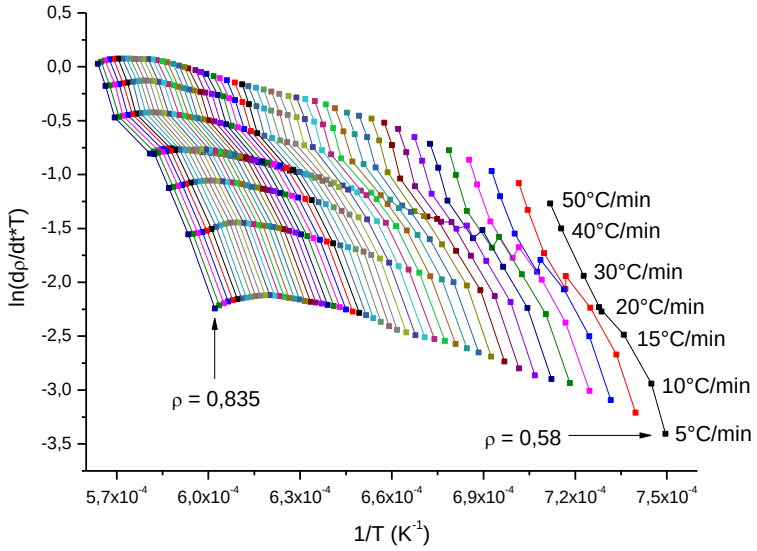


Figure 122 : Superposition des courbes utilisées (frittage conventionnel et hybride) pour la détermination des énergies d'activations de l'alumine pure. La vitesse de chauffage de 20°C/min est commune pour les deux méthodes de frittage.

1.4 Observation de la microstructure

Dans ce travail, les microstructures finales ont été comparées. Cependant, dans le cas de la méthode conventionnelle, le processus de refroidissement a été contrôlé alors que dans le cas de la méthode hybride, il n'y a pas eu de contrôle. Nous avons montré dans les paragraphes sur l'évolution de la densité, que le refroidissement plus lent en frittage conventionnel conduit à un gain de densité. Pour cette raison, l'étude microstructurale comparative entre deux méthodes du frittage n'est pas significative.
Toutefois, nous avons vérifié si le gradient thermique mesuré pendant le frittage hybride peut influencer les microstructures. Cependant, à la vue des analyses effectuées, il n'y a pas de différences claires entre le bord et le cœur de l'échantillon.

2 Explications possibles des résultats obtenus

En se basant sur les résultats décrits ci-dessus, nous pouvons émettre trois questions principales:

1) Quel est le mécanisme par lequel les micro-ondes conduisent à une meilleure densification de ZnO?
2) Comment le dopage par MgO accélère le frittage de l'alumine en présence des micro-ondes?
3) Pourquoi les micro-ondes n'accélèrent pas le frittage de l'alumine pure alors qu'ils accélèrent le frittage de ZnO pur ?

Nous essayerons de donner une réponse aux différentes questionnes posées, de regarder ensuite les explications possibles en se basant sur la littérature et enfin de relier cela avec nos résultats.

L'accélération du frittage au cours du chauffage hybride, suggère la présence d'une force additionnelle qui améliore la diffusion. Un effet direct des micro-ondes sur la diffusion et, par conséquent, sur l'accélération du frittage est appelé « effet micro-ondes ». Plusieurs hypothèses à propos de l'explication de cet effet ont déjà été émises, que nous synthétisons ci-dessous.

Les explications les plus récentes de l'« effet micro-ondes » ont été proposées par Rybakov et Semenov puis Booske et al. [69–71]. Leurs conclusions supposent l'existence d'une force pondéromotrice qui survient en raison de l'interaction du champ électromagnétique (haute fréquence) avec la charge d'espace induite par elle dans le cristal proche de sa surface. La mobilité des lacunes est alors plus élevée près de la surface (dans notre cas vers les joints de grains) que dans le volume. Cette hypothèse peut expliquer l'accélération du frittage dans les systèmes ioniques uniquement.

Cependant Raj et al. [72] sont sceptiques sur le rôle de la force pondéromotrice même dans les systèmes ioniques. Ils ont étudié l'amplitude de cet effet afin de voir s'il peut influencer la réduction de la température du frittage en chauffage hybride. Au cours de son étude, il a considéré des résultats publiés par Brosnan et al. [31], concernant le frittage de l'alumine et montrant une réduction de la température de frittage de 1480°C (sans micro-ondes) à 1280°C (avec micro-ondes). En se basant sur ces derniers résultats, Raj et al. ont déduit que la contribution de la force pondéromotrice est faible et soulève un doute sur la probabilité de ce mécanisme pour expliquer l'accélération du frittage par micro-ondes dans le cas des matériaux oxydes. Cependant, dans les calculs de Raj et al., ils n'ont pas pris en compte les différences d'énergie d'activation entre les frittages conventionnel et assisté par micro-ondes. De plus, un grand soin doit être pris lorsque nous considérons les résultats de Brosnan et al. [31]. En effet, la méthode de calibration du pyromètre utilisé dans cette étude soulève un doute sur la validité des résultats[12], et donc par conséquence un doute sur les conclusions affichées par Raj et al. concernant un effet négligeable de la force pondéromotrice.

Raj et al. [72] ont de plus proposé une autre explication pour l'« effet micro-ondes ». Le concept mis en avant est que les pertes diélectriques aux joints de grains sont plus élevées qu'au cœur des grains. La température aux joints de grains est alors plus élevée que la température moyenne de l'échantillon. En conséquence, cette différence de température conduit une vitesse plus rapide du transport diffusionnel.

L'hypothèse selon laquelle le chauffage par micro-ondes favorise la diffusion aux joints de grains en raison des températures plus élevées aux joints de grains que la température globale de l'échantillon, a été déjà examinée par Johnson [73]. D'après son analyse, la différence de température entre le joint de grains et le cœur, de l'ordre de 10^{-8}°C pour

[12] Ella a trouvé une valeur d'émissivité dans un four conventionnel et l'a ensuite utilisée dans un four micro-ondes. Cependant comme nous l'avons décrit dans Chapitre 3-2.1.2.1, l'émissivité établie par cette expérience est apparente et ne peut pas être utilisée dans un système différent de celui dans lequel il a été déterminé.

l'alumine (taille de grains de l'ordre du micron, vitesse de chauffe de 1°C/s), est trop faible pour justifier un effet sur le frittage.

Une autre hypothèse intéressante a été proposée par Birnboim et al. [74]. Ils ont montré qu'à une échelle microscopique les champs électriques sont très intenses à proximité des joints des grains et des surfaces rugueuses (Figure 123). La répartition d'énergie très hétérogène peut provoquer une accélération des taux de transfert de masse via la diffusion pondéromotrice et la génération de plasma.

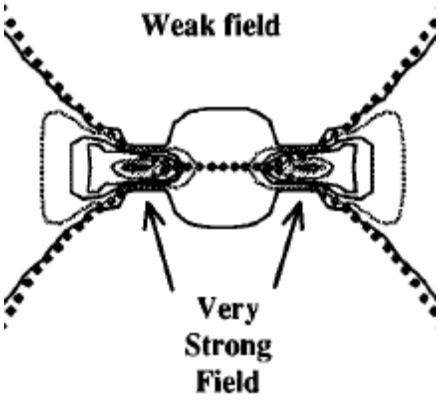


Figure 123 : Champ électrique concentré dans la jonction entre deux particules sphériques de céramique. [74]

En revenant aux questions posées au début de ce paragraphe, nous pouvons essayer de lier les hypothèses décrites ci-dessus à nos résultats.

Question 1

Chacune des hypothèses citées ci-dessus semble être correcte et peuvent être liées aux résultats que nous avons observés pour le frittage de l'oxyde de zinc. La question qui reste ouverte est la contribution de chacun de ces effets. A notre avis, il n'existe pas un seul mécanisme universel qui peut expliquer l' « effet micro-ondes ». Il est possible que l'« effet micro-ondes » soit le résultat de plusieurs effets qui surviennent simultanément ou successivement.

Question 2

Nous supposons que l'oxyde de magnésium est plus concentré aux joints de grains [75], crée des défauts ponctuels, donc localement la tan δ sera plus importante qu'en volume des grains. En plus, il est possible que MgO ségrége et forme du spinelle [76]. Cela peut aussi provoquer un effet favorable de couplage local aux joints des grains.

Birnboim et al. [74] émettent l'hypothèse d'une distribution des champs électriques à l'échelle microscopique. Selon ces auteurs, les champs électriques sont disproportionnellement intenses à proximité des joints des grains. Cette distribution non uniforme d'énergie peut provoquer une accélération des taux de transfert de masse via la diffusion pondéromotrice [69–71]. Nous pensons donc que cet effet peut être encore renforcé par l'oxyde de magnésium, qui favorise probablement l'augmentation de tan δ aux joints des grains [72].

Question 3

Les propriétés diélectriques de l'alumine pure et de l'oxyde de zinc sont complétement différentes. Pour l'oxyde de zinc, la tangente δ est plus grande que pour l'alumine pure (Wang et al. [10]). Par conséquence, les lignes du champ électrique sont plus concentrées dans l'échantillon d'oxyde de zinc (Figure 124). Cependant, nous avons observé une inversion du gradient thermique pour alumine. Il est donc évident que l'alumine absorbe aussi l'énergie du champ électromagnétique, et qu'il existe un chauffage volumique. Nous avons donc constaté que pour l'alumine pure il n'y a aucune influence des micro-ondes sur l'évolution de la densité malgré un chauffage volumique lié au couplage : ceci conduit à suggérer que l'« effet micro-ondes » est un effet non thermique.

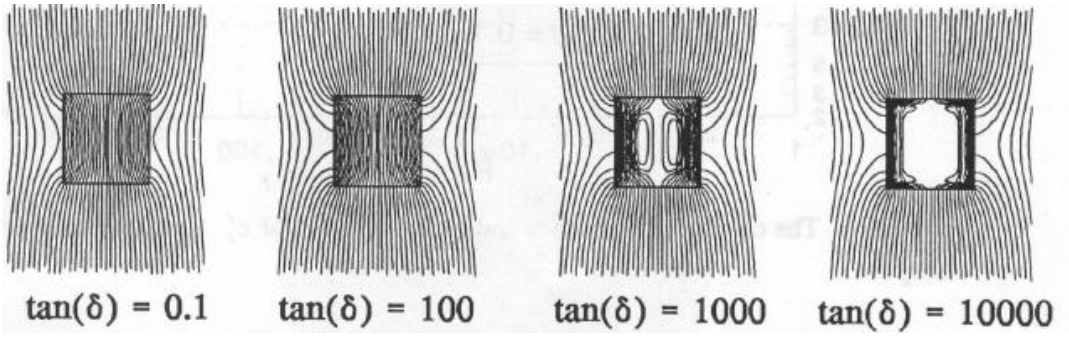


Figure 124 : Lignes de champ électrique dans et autour de l'échantillon avec des valeurs différentes de tan δ. [77]

Conclusion générale

Le frittage micro-ondes, technique rapide et économe en énergie, fait l'objet de nombreuses études au niveau mondial. La littérature s'enrichit chaque jour, mais les études sont parfois contradictoires du fait d'un manque de précision sur les températures énoncées. De plus, les études dilatométriques à vitesse de montée en température équivalente en frittage micro-ondes et hybrides sont quasi inexistantes. Il nous a donc paru opportun de développer une méthode dilatométrique, sans contact, associée à une détermination de la température la plus fiable possible, et à la détermination des gradients thermiques en surface des matériaux. A l'aide de ce four instrumenté, nous avons mené des suivis du frittage pour trois oxydes céramiques, de façon à mettre en évidence les effets « micro-ondes » sur le processus de densification. Les principales conclusions de nos travaux sont décrites ci-dessous

Concernant la première partie consacrée à l'instrumentation :

- Certains éléments du four micro-ondes ont été modifiés et adaptés à nos besoins (installation d'un brasseur d'ondes, préparation de nouvelles « cheminées »).
- Le creuset a été préparé de telle manière que l'échantillon soit suffisamment isolé tout en limitant l'impact significatif du rayonnement du suscepteur sur la mesure de la température.
- Avant de commencer les mesures de température, les pyromètres doivent être calibrés avec précaution (point de fusion du germanium).
- Finalement, une méthode originale de suivi sans contact des changements de dimensions de l'échantillon a été développée. La méthode se caractérise par une grande précision et peut remplacer avec succès un dilatomètre conventionnel pour des conditions d'utilisation difficiles (champ électromagnétique).

  De plus, notre méthode permet de suivre l'évolution du gradient thermique sur la surface de la zone observée. La résolution spatiale est plus grande que celle des caméras infrarouges et le coût est beaucoup moins élevé.

Concernant la deuxième partie relative à l'étude comparative des frittages micro-ondes et conventionnel :

Il convient de rappeler que pour tous les matériaux étudiés, le couplage des échantillons était insuffisant à température ambiante. Un anneau de carbure de silicium a été utilisé en tant que suscepteur.

L'étude dilatométrique montre que lors du frittage hybride de l'alumine pure, l'évolution de la densité est pratiquement similaire pour les deux méthodes de frittage. La situation est changée dans le cas de l'alumine dopée avec 800ppm de MgO. La présence de MgO permet d'obtenir une meilleure densification en frittage micro-ondes (jusqu'à 3%) en comparant avec le frittage conventionnel.

Pendant le frittage de l'oxyde de zinc, le frittage micro-ondes conduit à des densités supérieures. Pour un même cycle thermique, nous avons ainsi observé une différence de densité pouvant atteindre 10%.

L'étude comparative du frittage de l'hydroxyapatite silicatée a été difficile en raison de sa faible conductivité thermique. Cela a conduit à des problèmes de mesure de température par thermocouples pour des fortes vitesses de chauffage.

Nous avons montré que chaque matériau testé couple avec les micro-ondes (à partir d'une certaine température) et chauffe par micro-ondes. Cependant, comme le montre l'exemple des résultats obtenus avec des alumines, nous pouvons déduire que même si un matériau couple avec les micro-ondes, cela ne signifie pas que nous pouvons observer un effet bénéfique par rapport au frittage conventionnel. De plus, les gradients thermiques sont faibles ; leur rôle sur le frittage ne peut donc pas être mis en avant pour expliquer les effets micro-ondes observés.

L'ensemble des résultats montre que l'effet bénéfique du frittage en présence des micro-ondes existe pour certains matériaux, avec une amplitude variable. Nous avons montré que cet effet peut notamment exister pour l'alumine avec ajout de dopants, comme par exemple l'oxyde de magnésium.

Donc, à la question « Est que l'effet micro-ondes existe ? » nous pouvons répondre par l'affirmative.

A la question « Qu'est que vraiment l'effet micro-ondes ? » : à la lumière de la bibliographie, nous pouvons dire qu'il n'existe pas un seul phénomène, thermique ou diélectrique qui est à l'origine de cet effet. De nombreux articles convergent vers l'idée que le joint de grain à une grande influence sur le phénomène : par exemple par la concentration du champ électromagnétique au joint. Le fait que les alumines, pure et dopée MgO, n'aient pas le même comportement, conforte cette hypothèse. En effet, un ajout change la composition du joint de grain : ségrégation, précipitation…et on peut penser que l'effet du champ électromagnétique sur les diffusions est ainsi modifié.

Les travaux futurs pourraient être orientés vers l'étude de matériaux dont la composition aux joints de grains serait modifiée, en frittage en phase solide ou en phase liquide. Une autre piste classique consisterait à jouer sur le nombre de joints de grains par la taille de la poudre initiale. Une étude cinétique, permise par l'outil développé au cours de cette

thèse, peut maintenant être mise en œuvre pour éclairer et quantifier les effets dits « micro-ondes » sur les mécanismes diffusionnels au cours du frittage.

Références

[1] H. S. Shulman, M. L. Fall, P. Strickland, „Ceramic Processing Using Microwave Assist Technology", *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 87(3), pp. 34-36, 2008.

[2] S. Saunier, F. Valdivieso, „Modification of Mass Transport during Sintering Induced by Thermal Gradient", Advances in Sintering Science and Technology, Willey, vol. 209, pp. 41-49, 2010.

[3] National Research Council (U.S.). Committee on Microwave Processing of Materials: An Emerging Industrial Technology. *Microwave processing of materials*. National Academies Press, 1994.

[4] T. V. C. T. Chan, H. C. Reader, *Understanding Microwave Heating Cavities*, Artech House, 2000.

[5] J. Wang, „Evidence for the microwave effect during hybrid sintering and annealing of ceramics". Loughborough University, Thèse, 2005.

[6] A. R. V. Hippel, *Dielectrics and Waves*. Artech House Print on Demand, 1995.

[7] A. Birnboim, D. Gershon, J. Calame, A. Birman, Y. Carmel, J. Rodgers, B. Levush, Y. V. Bykov, A. G. Eremeev, V. V. Holoptsev, V. E. Semenov, D. Dadon, P. L. Martin, M. Rosen, R. Hutcheon, „Comparative Study of Microwave Sintering of Zinc Oxide at 2.45, 30, and 83 GHz", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81(6), pp. 1493-1501, 1998.

[8] „ESA Portal", *The European Space Agency*. http://www.esa.int.

[9] E. Pert, Y. Carmel, A. Birnboim, T. Olorunyolemi, D. Gershon, J. Calame, I. K. Lloyd, O. C. Wilson Jr., „Temperature Measurements during Microwave Processing: The Significance of Thermocouple Effects", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84(9), pp. 1981-1986, 2001.

[10] J. Wang, J. Binner, B. Vaidhyanathan, N. Joomun, J. Kilner, G. Dimitrakis, T. E. Cross, „Evidence for the Microwave Effect During Hybrid Sintering", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89(6), pp. 1977-1984, 2006.

[11] S. Marinel, E. Savary, „In situ measurement of the shrinkage during microwave sintering", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209(10), pp. 4784-4788, 2009.

[12] F. G. Raether, „Current State of In Situ Measuring Methods for the Control of Firing Processes", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, pp. 146-152, 2009.

[13] Raether, F., „In situ measurement and simulation of temperature and stress gradients during sintering of large ceramic components", *Ceramics international*, vol. 34(2), pp. 385-389, 2008.

[14] J. Baber, A. Klimera, F. Raether, „In situ measurement of dimensional changes and temperature fields during sintering with a novel thermooptical measuring device”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, pp. 701-705, 2007.

[15] T. Olorunyolemi, R. Tolbert, O. Wilson Jr., Y. Carmel, I. Lloyd, G. Xu, A. Jaworski, „Measurement of Densification of Zinc Oxide Compacts Using an Optical, Noncontact, Noninvasive Extensometer”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83(4), pp. 974-976, 2000.

[16] J.-J. Orteu, Y. Rotrou, T. Sentenac, L. Robert, „An Innovative Method for 3-D Shape, Strain and Temperature Full-Field Measurement Using a Single Type of Camera: Principle and Preliminary Results”, *Experimental Mechanics*, vol. 48, pp. 163-179, 2007.

[17] R. M. German, *Sintering Theory and Practice*. Wiley-Interscience, 1996.

[18] J. Lis i R. Pampuch, *Spiekanie*. Krakow: Wyd. AGH, 2000.

[19] D. Lance, F. Valdivieso, P. Goeuriot, „Correlation between densification rate and microstructural evolution for pure alpha alumina”, *Journal of the European Ceramic Society*, t. 24, nr. 9, pp. 2749-2761, 2004.

[20] J. Wang, R. Raj, „Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73(5), pp. 1172-1175, 1990.

[21] J. D. Hansen, R. P. Rusin, M. Teng, D. L. Johnson, „Combined-Stage Sintering Model”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75(5), pp. 1129-1135, 1992.

[22] D. L. Johnson, „Finding and utilizing the master sintering curve”, *Presented at Sintering 2003, Pennsylvania, USA*, 2003.

[23] T. R. G. Kutty et al., „Development of a master sintering curve for ThO_2”, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 327(2-3), pp. 211-219, 2004.

[24] J. Cheng, D. Agrawal, R. Roy, P. S. Jayan, „Continuous microwave sintering of alumina abrasive grits”, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 108(1), pp. 26-29, 2000.

[25] Z. Xie, J. Yang, Y. Huang, „Densification and grain growth of alumina by microwave processing”, *Materials Letters*, vol. 37(4-5), pp. 215-220, 1998.

[26] M. A. Janney, H. D. Kimrey, „Diffusion-controlled processes in microwave-fired oxide ceramics”, *Mat. Res. Soc. Proc.*, 189, pp.215-227, 1991.

[27] Y. Fang, J. Cheng, D. K. Agrawal, „Effect of powder reactivity on microwave sintering of alumina”, *Materials Letters*, vol. 58(3-4), pp. 498-501, 2004.

[28] M. A. Janney, H. D. Kimrey, M. A. Schmidt, J. O. Kiggans, „Grain Growth in Microwave-Annealed Alumina”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74(7), pp. 1675-1681, 1991.

[29] C. Zhao, J. Vleugels, C. Groffils, P. J. Luypaert, O. Van Der Biest, „Hybrid sintering with a tubular susceptor in a cylindrical single-mode microwave furnace", *Acta Materialia*, vol. 48(14), pp. 3795-3801, 2000.

[30] Z. Xie, J. Yang, X. Huang, Y. Huang, „Microwave processing and properties of ceramics with different dielectric loss", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19(3), pp. 381-387, 1999.

[31] K. H. Brosnan, G. L. Messing, D. K. Agrawal, „Microwave Sintering of Alumina at 2.45 GHz", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86(8), pp. 1307-1312, 2003.

[32] J. Cheng, D. Agrawal, Y. Zhang, R. Roy, „Microwave sintering of transparent alumina", *Materials Letters*, vol. 56(4), pp. 587-592, 2002.

[33] J. Wang, J. Binner, Y. Pang, B. Vaidhyanathan, „Microwave-enhanced densification of sol-gel alumina films", *Thin Solid Films*, vol. 516(18), pp. 5996-6001, 2008.

[34] D. E. Clark, D. C. Folz, J. K. West, „Processing materials with microwave energy", *Materials Science and Engineering A*, vol. 287(2), pp. 153-158, 2000.

[35] M. Mizuno et al., „Sintering of alumina by 2.45 GHz microwave heating", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24(2), pp. 387-391, 2004.

[36] S. Sano, Y. Makino, S. Miyake, Y. V. Bykov, A. G. Eremeev, S. V. Egorov, „30 and 83 GHz millimeter wave sintering of alumina", *Journal of Materials Science Letters*, vol. 19(24), pp. 2247-2250, 2000.

[37] R. D. Bagley, D. L. Johnson, „Effect of magnesia on Gain Growth in Alumina", *Advances in Ceramics*, vol. 10, pp. 666-678, 1984

[38] H. Muhr, Groupe français de génie des procédés, *Science et technologie des poudres*, 2001.

[39] F. van Craeynest, W. Maenhout-Van Der Vorst, W. Dekeyser, „Interpretation of the Yellow Colour of Heat Treated ZnO Powder", *Physica status solidi (b)*, vol. 8(3), pp. 841-846, 1965.

[40] T. R. N. Kutty, N. Raghu, „Characterisation of chemically prepared ZnO powders in relation to the nonlinear resistors", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 11(2), pp. 161-170, 1993.

[41] T. J. Gray, „Sintering of Zinc Oxide", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 37(11), pp. 534-538, 1954.

[42] M. N. Rahaman, L. C. Jonghe, M. Chu, „Effect of Green Density on Densification and Creep During Sintering", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74(3), pp. 514-519, 1991.

[43] M. Chu, M. N. Rahaman, L. C. Jonghe, R. J. Brook, „Effect of Heating Rate on Sintering and Coarsening", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74(6), pp. 1217-1225, 1991.

[44] T. Senda, R. C. Bradt, „Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO-Bi2O3 Ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73(1), pp. 106-114, 1990.

[45] T. Senda, R. C. Bradt, „Grain Growth of Zinc Oxide During the Sintering of Zinc Oxide—Antimony Oxide Ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74(6), pp. 1296-1302, 1991.

[46] J. Han, P. Q. Mantas, A. M. R. Senos, „Sintering Kinetics of Undoped and Mn-Doped Zinc Oxide in the Intermediate Stage”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88(7), pp. 1773-1778, 2005.

[47] G.-fu Xu, I. K. Lloyd, Y. Carmel, T. Olorunyolemi, O. C. Wilson, „Microwave Sintering of ZnO at Ultra High Heating Rates”, *Journal of Materials Research*, vol. 16(10), pp. 2850-2858, 2001.

[48] I.-N. Lin, W.-C. Lee, K.-S. Liu, H.-F. Cheng, M.-W. Wu, „On the microwave sintering technology for improving the properties of semiconducting electronic ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21(10-11), pp. 2085-2088, 2001.

[49] E. Savary, S. Marinel, F. Gascoin, Y. Kinemuchi, J. Pansiot, R. Retoux, „Peculiar effects of microwave sintering on ZnO based varistors properties”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509(21), pp. 6163-6169, 2011.

[50] S. Horikoshi, A. Matsubara, S. Takayama, M. Sato, F. Sakai, M. Kajitani, M. Abe, N. Serpone, „Characterization of microwave effects on metal-oxide materials: Zinc oxide and titanium dioxide”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 91(1-2), pp. 362-367, 2009.

[51] R. Subasri, M. Asha, K. Hembram, G. V. N. Rao, T. N. Rao, „Microwave sintering of doped nanocrystalline ZnO and characterization for varistor applications”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 115(2-3), pp. 677-684, 2009.

[52] E. Savary, S. Marinel, H. Colder, C. Harnois, F. X. Lefevre, R. Retoux, „Microwave sintering of nano-sized ZnO synthesized by a liquid route”, *Powder Technology*, vol. 208(2), pp. 521-525, 2011.

[53] D. Żymełka, S. Saunier, J. Molimard, D. Goeuriot, „Contactless Monitoring of Shrinkage and Temperature Distribution during Hybrid Microwave Sintering”, *Advanced Engineering Materials*. vol. 13(9), pp. 901-905, 2011.

[54] A. E. Porter, N. Patel, J. N. Skepper, S. M. Best, W. Bonfield, „Comparison of in vivo dissolution processes in hydroxyapatite and silicon-substituted hydroxyapatite bioceramics”, *Biomaterials*, vol. 24(25), pp. 4609-4620, 2003.

[55] I. R. Gibson, J. Huang, S. M. Best, W. Bonfield, „Enhanced in vitro cell activity and surface apatite layer formation on novel silicon-substituted hydroxyapatites”, *The 12th International Symposium on Ceramics in Medicine*, 2009.

[56] E. M. Carlisle, „In vivo requirement for silicon in articular cartilage and connective tissue formation in the chick”, *The Journal of Nutrition*, vol. 106(4), pp. 478-484, 1976.

[57] R. Jugdaohsingh, „Silicon and bone health", *The Journal of Nutrition, Health & Aging*, vol. 11(2), pp. 99-110, 2007.

[58] S. Nath, B. Basu, A. Sinha, „A comparative study of conventional sintering with microwave sintering of hydroxyapatite synthesized by chemical route.", *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*. Vol. 19(2), pp. 93-98, 2006.

[59] D. K. Agrawal, Y. Fang, D. M. Roy, M. Roy, „Fabrication of hydroxyapatite ceramics by microwave processing", *Microwave Processing of Materials III*, pp. 231-236, 1992.

[60] Y. Fang, D. K. Agrawal, D. M. Roy, R. Roy, „Fabrication of Porous Hydroxyapatite Ceramics by Microwave Processing", *Journal of Materials Research*, vol. 7(2), pp. 490-494, 1992.

[61] A. Chanda, S. Dasgupta, S. Bose, A. Bandyopadhyay, „Microwave sintering of calcium phosphate ceramics", *Materials Science and Engineering: C*, vol. 29(4), pp. 1144-1149, 2009.

[62] D. Veljović, I. Zalite, E. Palcevskis, I. Smiciklas, R. Petrović, D. Janaćković, „Microwave sintering of fine grained HAP and HAP/TCP bioceramics", *Ceramics International*, vol. 36(2), pp. 595-603, 2010.

[63] Y. Fang, D. K. Agrawal, D. M. Roy, R. Rustum, „Microwave sintering of hydroxyapatite ceramics", *Journal of Materials Research.*, vol. 9(1), pp. 180-187, 1994.

[64] S. Vijayan, H. Varma, „Microwave sintering of nanosized hydroxyapatite powder compacts", *Materials Letters*, vol. 56(5), pp. 827-831, 2002.

[65] Y. Yang, J. L. Ong, J. Tian, „Rapid sintering of hydroxyapatite by microwave processing", *Journal of Materials Science Letters*, vol. 21(1), pp. 67-69, 2002

[66] M. Palard, „Synthese et frittage d'hydroxyapatites phosphocalciques silicatees", Thèse, Université de Limoges, 2007. N° 2007-72

[67] V. Putlayev, A. Veresov, M. Pulkin, A. Soin, V. Kuznetsov, „Silicon-substituted hydroxyapatite ceramics (Si-HAp): densification and grain growth through the prism of sintering theories", *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 37(6), pp. 416-421, 2006.

[68] G. Fantozzi, S. Le Gallet, J. C. Nièpce, *Science & technologies céramiques*. EDP/GFC, pp.164, 2011.

[69] K. I. Rybakov, V. E. Semenov, „Possibility of plastic deformation of an ionic crystal due to the nonthermal influence of a high-frequency electric field", *Physical Review B*, vol. 49(1), pp. 64-68, 1994.

[70] K. I. Rybakov, V. E. Semenov, „Mass transport in ionic crystals induced by the ponderomotive action of a high-frequency electric field", *Physical Review B*, vol. 52(5), pp. 3030-3033, 1995.

[71] J. H. Booske, R. F. Cooper, S. A. Freeman, K. I. Rybakov, V. E. Semenov, „Microwave ponderomotive forces in solid-state ionic plasmas", *Physics of Plasmas*, vol. 5, pp. 1664, 1998.

[72] R. Raj, M. Cologna, J. S. C. Francis, „Influence of Externally Imposed and Internally Generated Electrical Fields on Grain Growth, Diffusional Creep, Sintering and Related Phenomena in Ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94(7), pp. 1941-1965, 2011.

[73] D. L. Johnson, „Microwave Heating of Grain Boundaries in Ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74(4), pp. 849-850, 1991.

[74] A. Birnboim, J. P. Calame, Y. Carmel, „Microfocusing and polarization effects in spherical neck ceramic microstructures during microwave processing”, *Journal of Applied Physics*, vol. 85(1), pp. 478-482, 1999.

[75] K. L. Gavrilov, S. J. Bennison, K. R. Mikeska, R. Levi-Setti, „Grain boundary chemistry of alumina by high-resolution imaging SIMS”, *Acta Materialia*, vol. 47(15-16), pp. 4031-4039, 1999.

[76] C. Carry, P. Bowen, „Grain boundary segregation and precipitation map: application to doped alumina”.

[77] R. M. Hutcheon, M. S. De Jong, F. P. Adams, „What Is The Best Microwave Absorber?”, *Microwaves: Theory and Application in Materials Processing III, Ceramic Transactions, American Ceramic Society*, vol. 59, pp. 215-225, 1995.

[78] Mode d'emploi du pyromètre : Raytek Marathon MM Series, pp. 67, 2007.

Annexe

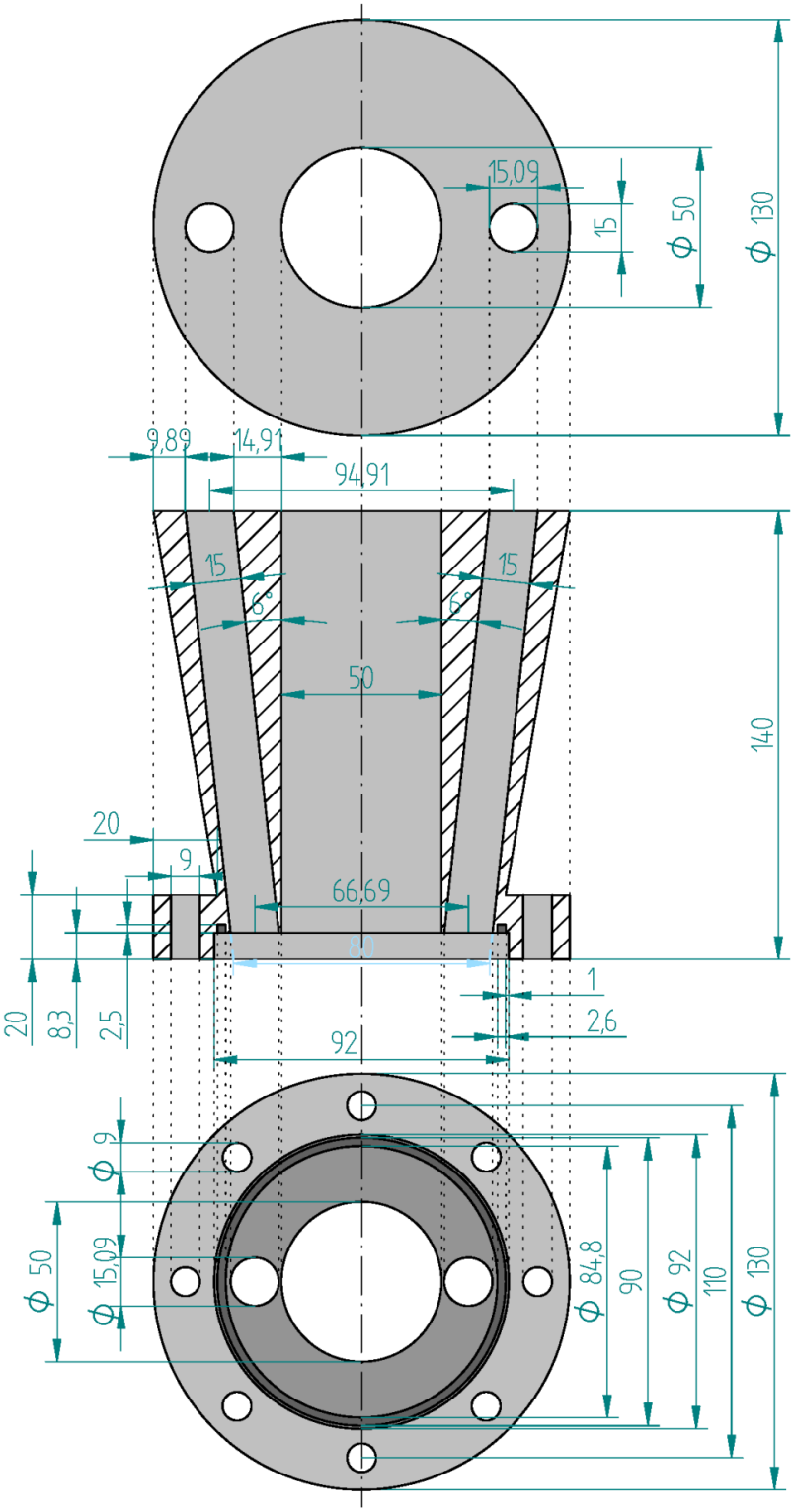


Figure 125 : Schéma de la « cheminée »

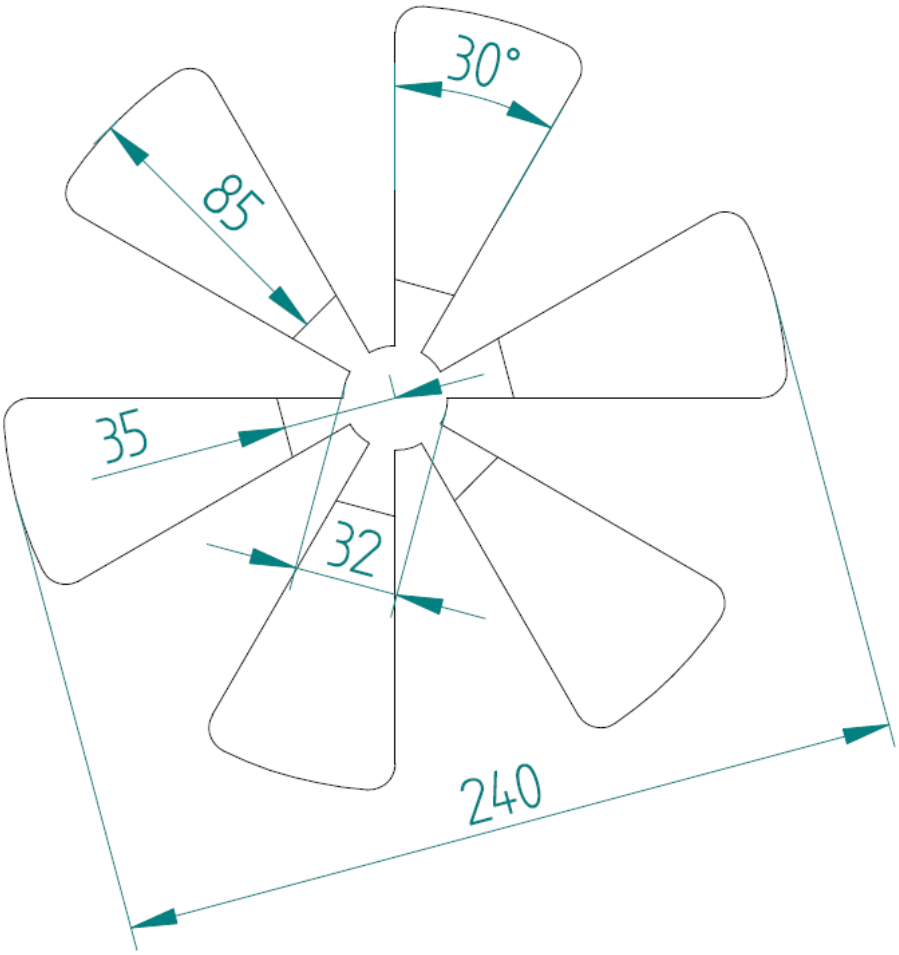


Figure 126 : Schéma du brasseur d'ondes

Material	NON-METALS Emissivity				
	1 µm	1.6 µm	2.3 µm	5 µm	8 – 14 µm
Asbestos	0.9		0.8	0.9	0.95
Asphalt				0.95	0.95
Basalt				0.7	0.7
Carbon					
Unoxidized	0.8-0.95		0,8-0,9	0.8-0.9	0.8-0.9
Graphite	0.8-0.9		0.8-0.9	0.7-0.9	0.7-0.8
Carborundum			0.95	0.9	0.9
Ceramic	0.4		0.8-0.95	0.8-0.95	0.95
Clay			0.8-0.95	0.85-0.95	0.95
Concrete	0.65		0.9	0.9	0.95
Cloth				0.95	0.95
Glass					
Plate			0.2	0.98	0.85
"Gob"			0.4-0.9	0.9	
Gravel				0.95	0.95
Gypsum				0.4-0.97	0.8-0.95
Ice					0.98
Limestone				0.4-0.98	0.98
Paint (non-al.)					0.9-0.95
Paper (any color)				0.95	0.95
Plastic, opaque at 500 µm thickness (20 mils)				0.95	0.95
Rubber				0.9	0.95
Sand				0.9	0.9
Snow					0.9
Soil					0.9-0.98
Water					0.93
Wood, Natural				0.9-0.95	0.9-0.95

Figure 127 : Valeurs d'émissivité typiques [78]

Tableau 15 : Changements des indications de la température en fonction de l'émissivité à 1,6 µm.

ε	Température							
	λ = 1,6 µm							
	300°C	**400°C**	**500°C**	**600°C**	**700°C**	**800°C**	**900°C**	**1000°C**
0,1	364,8	492,4	622,6	756,9	898,8	--	--	--
0,2	335,0	450,0	566,0	683,1	803,9	928,7	--	--
0,3	318,8	427,3	535,8	644,5	755,3	868,1	982,8	--
0,4	307,9	412,0	515,7	618,9	723,5	828,8	935,0	--
0,6	293,4	391,5	488,9	585,1	681,8	778,1	873,8	968,4
0,7	288,2	384,0	479,2	572,8	666,8	760,1	852,2	942,9
0,8	283,6	377,6	470,9	562,5	654,2	745,0	834,2	921,8
0,9	279,8	372,1	463,8	553,5	643,4	732,0	818,8	903,7
1,0	276,4	367,3	457,5	545,7	633,9	720,7	805,4	888,0

Tableau 16 : Changements des indications de la température en fonction de l'émissivité à 1,1µm.

ε	Température				
	λ = 1,1 µm				
	1000°C	**1100°C**	**1200°C**	**1300°C**	**1400°C**
0,1	1233,1	1374,0	1519,5	1670,7	1825,5
0,2	1123,5	1243,8	1366,3	1491,4	1617,8
0,3	1066,3	1177,0	1288,6	1401,4	1514,7
0,4	1028,4	1132,9	1237,4	1343,3	1448,4
0,6	--	1074,8	1171,0	1267,2	1362,7
0,7	--	1054,0	1147,1	1240,2	1332,2
0,8	--	1036,6	1127,5	1217,6	1306,9
0,9	--	1021,4	1110,3	1198,2	1285,3
1,0	--	1008,2	1095,2	1181,5	1266,1

Tableau 17 : Changements des indications de la température en fonction de la valeur du coefficient ε-slope.

	Température				
ε-slope	**1000°C**	**1100°C**	**1200°C**	**1300°C**	**1400°C**
0,875	1295,5	1421,0	1548,0	1674,7	1802,6
0,9	1227,0	1347,8	1468,0	1588,2	1708,6
0,925	1164,2	1278,4	1393,7	1508,3	1622,6
0,95	1105,0	1214,7	1324,9	1434,0	1543,3
0,975	1051,3	1155,9	1261,1	1365,2	1469,8
0,985	1030,6	1133,0	1236,7	1339,2	1441,7
0,995	1010,4	1111,4	1212,9	1313,9	1414,4
1,005	--	1089,8	1190,4	1289,2	1388,7
1,015	--	1069,7	1167,5	1265,4	1362,7
1,025	--	1049,1	1145,5	1241,7	1337,4
1,035	--	1030,1	1124,6	1218,9	1313,6
1,05	--	1001,5	1093,6	1185,9	1277,9
1,075	--	--	1044,9	1133,6	1221,9
1,1	--	--	--	1084,2	1169,0

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT: *2012 EMSE 0640*

Daniel ŻYMEŁKA

IN-SITU MONITORING OF CERAMIC MICROWAVE SINTERING USING OPTICAL METHOD

Speciality: Material Science

Keywords: sintering, microwaves, alumina, zinc oxide, silicon-substituted hydroxyapatite, dilatometer, temperature gradient, pyrometry

Abstract:

Microwave sintering is known to be a promising sintering technology. Indeed, this method has advantages such as reducing the duration of heat treatment and a significant energy saving compared with conventional processes. Year after year, sintering in a microwave environment is studied by a growing number of researchers. However, the reasons for the beneficial effect of this type of sintering are not clearly identified.

In this context, the objective of this work was to verify the influence of an electromagnetic field at a frequency of 2.45 GHz on the densification of ceramic materials. This objective therefore involves a comparative study of sintering in a microwave chamber and in a conventional oven. However, the presence of electromagnetic field in a microwave oven does not allow the use of conventional methods to monitor the sintering. Thus, to compare the results, an experimental system containing a high resolution contactless dilatometer has been specifically developed. This system also allows monitoring of the temperature distribution on the sample surface.

For identical thermal cycles, obtained by conventional and microwave sintering, the densification evolution of materials with different properties was compared. These materials are: pure alumina and doped with 800ppm of magnesium oxide, zinc oxide and silicon-substituted hydroxyapatite. For each material, the coupling with the microwaves and the temperature distribution on the surface sample are also discussed. A beneficial effect of microwaves on the evolution of densification has been identified for alumina with addition of MgO and more pronounced for zinc oxide.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : *2012 EMSE 0640*

Daniel ŻYMEŁKA

SUIVI PAR METHODE OPTIQUE DU FRITTAGE MICRO-ONDES D'OXYDES CERAMIQUES

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

Mots clefs : frittage, micro-ondes, alumine, oxyde de zinc, hydroxyapatite silicatée, dilatomètre, gradient de température, pyrométrie

Résumé :

Le frittage micro-ondes est connu pour être une technique de frittage prometteuse. En effet, ce procédé présente comme avantages une réduction de la durée des traitements thermiques et un gain énergétique important par rapport aux procédés conventionnels. D'année en année, le frittage dans un environnement micro-ondes est étudié par un nombre croissant de chercheurs. Cependant, les raisons de l'effet bénéfique de ce type de frittage ne sont pas clairement identifiées.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail a été de vérifier l'influence d'un champ électromagnétique à la fréquence de 2,45 GHz sur la densification de matériaux céramiques. Cet objectif passe donc par une étude comparative du frittage dans une enceinte micro-ondes et dans un four conventionnel. Cependant, la présence du champ électromagnétique dans un four micro-ondes ne permet pas l'utilisation des méthodes conventionnelles pour suivre le frittage. Ainsi, pour comparer les résultats, un dispositif expérimental original contenant un dilatomètre sans contact de haute résolution a été spécifiquement développé. Ce dispositif, permet aussi un suivi de la distribution de température à la surface de la pièce.

Pour des cycles thermiques identiques, obtenus en frittage conventionnel et par micro-ondes, l'évolution de la densification de matériaux aux propriétés différentes a été comparée. Ces matériaux sont : l'alumine pure et dopée par 800ppm d'oxyde de magnésium, l'oxyde de zinc et l'hydroxyapatite silicatée. Pour chacun de ces matériaux, le couplage avec les micro-ondes et la répartition du chauffage à la surface de l'échantillon sont aussi discutés. Un effet bénéfique des micro-ondes sur l'évolution de la densification a été mis en évidence pour l'alumine avec ajout de MgO et de manière plus prononcée pour l'oxyde de zinc.