



# Etude thermodynamique et cinétique du frittage par micro-ondes de l'alumine : influence des paramètres de la poudre

Fei Zuo

## ► To cite this version:

Fei Zuo. Etude thermodynamique et cinétique du frittage par micro-ondes de l'alumine : influence des paramètres de la poudre. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2014. Français. NNT : 2014EMSE0752 . tel-01139983

HAL Id: tel-01139983

<https://theses.hal.science/tel-01139983>

Submitted on 7 Apr 2015

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

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



NNT : 2014 EMSE 0752

## THÈSE

présentée par

**Fei ZUO**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

## **ETUDES THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DU FRITTAGE PAR MICRO-ONDES DE L'ALUMINE : INFLUENCE DES PARAMETRES DE LA POUDRE**

soutenue à Saint-Etienne, le 24 Septembre 2014

Membres du jury

Président :	M. Jérôme CHEVALIER	Professeur, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon
Rapporteurs :	Mme Anne LERICHE	Professeur, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, Valenciennes
	M. Alexandre MAITRE	Professeur, Université de Limoges, Limoges
Examinateur :	M. Sylvain MARINEL	Professeur, Université de Caen Basse-Normandie, Caen
Directeur de thèse :	Mme Dominique GOEURIOT	Directeur de recherche, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne
Encadrant de thèse :	M. Sébastien SAUNIER	Maître de conférences, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne

**Spécialités doctorales**

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
MECANIQUE ET INGENIERIE  
GENIE DES PROCEDES  
SCIENCES DE LA TERRE  
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

**Responsables :**

K. Wolski Directeur de recherche  
S. Drapier, professeur  
F. Guy, Maître de recherche  
B. Guy, Directeur de recherche  
D. Graillot, Directeur de recherche

**Spécialités doctorales**

MATHEMATIQUES APPLIQUEES  
INFORMATIQUE  
IMAGE, VISION, SIGNAL  
GENIE INDUSTRIEL  
MICROELECTRONIQUE

**Responsables**

O. Roustant, Maître-assistant  
O. Boissier, Professeur  
JC. Pinoli, Professeur  
A. Dolgui, Professeur  
S. Dauzere Peres, Professeur

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

ABSI	Nabil	CR		CMP
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BALBO	Flavien	PR2		FAYOL
BASSEREAU	Jean-François	PR		SMS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BERGER DOUCE	Sandrine	PR2		FAYOL
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BRUCHON	Julien	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	SMS
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel	FAYOL
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FEVOTTE	Gilles	PR1	Génie des Procédés	SPIN
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GOEURIOU	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean-Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHEILLET	Frank	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
MOUTTE	Jacques	CR	Génie des Procédés	SPIN
NEUBERT	Gilles			FAYOL
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre			CMP
NORTIER	Patrice	PR1		SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	CR	Génie des Procédés	CIS
ROBISON	Bruno			CMP
ROUSSY	Agnès	MA(MDC)		CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYOL
ROUX	Christian	PR		CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
TRIA	Assia	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzystof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	CR	Génie industriel	CMP

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

BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FEULVARCH	Eric	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
GUSSAROV	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE

*« ... jusqu'au jour où Dieu daignera dévoiler l'avenir à l'homme, toute la sagesse humaine sera dans ces deux mots : **Attendre et Espérer !** »*

--- Alexandre Dumas, « *Le Comte de Monte-Cristo* »

*A mes grands-parents*

*A mes parents*

*A Jiaying*



# Table des Matières

<b>Introduction.....</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre 1. Etude Bibliographique &amp; Objectif de l'Etude .....</b>	<b>9</b>
<b>    1.1 Les micro-ondes et interactions micro-ondes / matière .....</b>	<b>11</b>
1.1.1 Aspect macroscopique des interactions micro-ondes / matériau.....	11
1.1.2 Mécanismes de l'échauffement du matériau par rayonnement micro-ondes ....	12
1.1.2.1 La perte par conduction .....	12
1.1.2.2 La perte diélectrique .....	14
1.1.2.3 La perte magnétique.....	15
<b>    1.2 Les différents applicateurs micro-ondes .....</b>	<b>16</b>
<b>    1.3 Elaboration de l'alumine par chauffage micro-ondes .....</b>	<b>17</b>
1.3.1 Facteurs internes : Nature de la poudre d'alumine.....	28
1.3.2 Facteurs externes : Méthodologie d'étude .....	29
1.3.2.1 Instrumentation .....	29
1.3.2.2. Méthodologie de l'étude .....	32
<b>    1.4 Déroulement de l'étude.....</b>	<b>34</b>
<b>Chapitre 2. Méthodologie.....</b>	<b>37</b>
<b>    2.1 Elaboration des matériaux-dilatométries.....</b>	<b>39</b>
2.1.1 Poudres utilisées .....	39
2.1.2 Mise en forme des poudres .....	39
2.1.3 Frittage conventionnel .....	40
2.1.4 Système du four micro-ondes utilisé pour le frittage .....	40
2.1.4.1 Système de chauffage .....	41
2.1.4.2 Système d'isolation thermique .....	41
2.1.4.3 Système de mesure de la température .....	43
2.1.4.4 Système de dilatométrie optique .....	45
2.1.5 Mesure de la densité .....	46
<b>    2.2 Exploitation des courbes de densification .....</b>	<b>47</b>
2.2.1 Densité relative calculée à partir du retrait.....	47
2.2.2 Détermination des énergies d'activation apparentes .....	48
2.2.2.1 Méthode de <i>Constant Heating Rates</i> (CHR) .....	48
2.2.2.2 Méthode de <i>Master Sintering Curves</i> (MSC) .....	49
2.2.3 Détermination des mécanismes de diffusion .....	50

<b>2.3 Observation et caractérisation des microstructures .....</b>	<b>51</b>
2.3.1 Cohérence entre les deux méthodes conduisant à des valeurs de taille de grains .....	51
2.3.2 Evaluation du gradient thermique .....	52
<b>Chapitre 3. Etude Expérimentale &amp; Discussion Générale .....</b>	<b>55</b>
<b>    3.1 Comparaison du frittage par micro-ondes et du frittage conventionnel de l'alumine : effet du dopant MgO et de la surface spécifique de la poudre.....</b>	<b>57</b>
Publication : <i>Comparison of the microwave and conventional sintering of alumina: effect of MgO doping and particle size.....</i>	59
<b>    3.2 Etude de la thermodynamique du frittage.....</b>	<b>67</b>
Publication : <i>Microwave versus conventional sintering: estimate of the apparent activation energy for densification of <math>\alpha</math>-alumina and zinc oxide .....</i>	69
<b>    3.3 Etude de la cinétique de densification .....</b>	<b>79</b>
Publication : <i>Non-thermal effect on densification kinetics during microwave sintering of <math>\alpha</math>-alumina .....</i>	81
<b>    3.4 Influence de la nature des poudres sur les aspects thermodynamique, cinétique de la densification et de l'évolution microstructurale pour les deux procédés de frittage de l'alumine .....</b>	<b>87</b>
Publication : <i>Investigation of the mechanism(s) controlling microwave sintering of <math>\alpha</math>-alumina: Influence of the powder natures on the grain growth, thermodynamics and densification kinetics .....</i>	89
<b>    3.5 Discussion générale de l'effet micro-ondes au cours du frittage de l'alumine</b>	<b>103</b>
3.5.1 Evolution du processus de la densification .....	103
3.5.2 Evolution de la microstructure (trajectoire de grossissement de grains au cours de frittage).....	104
3.5.3 Thermodynamique de frittage .....	105
3.5.4 Cinétique de la densification .....	106
<b>Chapitre 4. Conclusion Générale.....</b>	<b>109</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>113</b>

# **Introduction**



Etant donné le prix des matières premières et de l'énergie, les innovations concernant les matériaux doivent répondre à des contraintes économiques et écologiques fortes. Dans ce cadre, la métallurgie des poudres connaît un regain d'intérêt de la part du monde industriel, pour la fabrication de matériaux céramiques, métalliques, etc. Cette méthode permet d'obtenir des pièces déjà mises en forme et limite ainsi les opérations d'usinage tout en autorisant des températures d'élaboration relativement faibles.

Dans le domaine de la métallurgie des poudres, le frittage par micro-ondes revêt un intérêt croissant du fait de ses caractéristiques spécifiques : (i) temps de traitements très courts (économie d'énergie), (ii) effets spécifiques sur les processus de diffusion par l'action du champ électromagnétique, (iii) possibilité de traiter des poudres ultrafines, des métaux conducteurs ou des oxydes isolants, en obtenant des densités et microstructures favorables aux propriétés courantes. Cependant, une lecture approfondie de la bibliographie révèle que les multiples études menées sur le frittage par micro-ondes ont été conduites sur des équipements très divers. Chaque équipe de recherche a ainsi développé son propre appareillage instrumenté, adapté à l'application souhaitée. Si des travaux de la littérature affirment l'effet bénéfique des micro-ondes dans certaines conditions, il n'existe pas d'étude systématique, ni de comparaison rigoureuse entre les résultats obtenus par frittage conventionnel et micro-ondes. Dans ce cadre, il s'avère très difficile de comparer les différents résultats obtenus par les équipes de recherches différentes. En outre, il existe un grand manque dans la compréhension des mécanismes permettant le gain micro-ondes. Les effets spécifiques éventuels de ce type de chauffage suscitent encore de nombreux débats. Ce manque de compréhension des mécanismes mis en jeu lors du traitement thermique impose des restrictions au transfert technologique du chauffage par micro-ondes à l'échelle industrielle.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est donc d'améliorer cette compréhension des mécanismes de diffusion activés lors de l'irradiation micro-ondes. Pour cela, une étude comparative du frittage dans une cavité micro-ondes multimode à la fréquence de 2,45 GHz et dans un four conventionnel est nécessaire. L'accent est notamment mis sur les influences des propriétés physico-chimiques de la poudre alumine de départ (surface spécifique de la poudre et teneur en dopant MgO) sur le comportement en frittage sous champ électromagnétique mais aussi sur la microstructure finale des pièces frittées.

Certains auteurs ont tenté d'expliquer le mécanisme de l'action des micro-ondes sur la densification, en introduisant une force, appelée « force pondéromotrice », liée à une concentration du champ électrique aux joints de grains. Cette « force pondéromotrice »

favoriserait les diffusions des espèces ioniques. Par cette hypothèse, les joints de grains jouent un rôle primordial dans ce processus. Cela conforte notre choix d'étude visant à établir le lien entre les propriétés physico-chimique de la poudre d'alumine de départ et la densification sous champ micro-ondes.

Ce manuscrit de thèse est donc construit de la façon suivante :

Le premier chapitre est consacré à la présentation de quelques généralités sur le rayonnement micro-onde, sa propagation et ses interactions avec la matière. Une revue bibliographique sur l'apport des micro-ondes pour la densification de l'alumine démontre ensuite les potentialités de ce procédé et les lacunes existantes.

Le deuxième chapitre décrit les matières premières utilisées, les dispositifs de chauffage employés ainsi que les principales méthodes physico-chimiques déployées. En particulier, les procédures de calibration des pyromètres et de caractérisation microstructurale des échantillons frittés sont exposées et mises à profit pour obtenir des analyses fiables.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude systématique et comparative pour comparer les frittages micro-ondes et conventionnel à cycles thermiques identiques. Nous avons sélectionné des poudres de différentes surfaces spécifiques, avec ou sans ajout d'oxyde de magnésium comme points d'entrée pour analyser les influences de ces paramètres des poudres sur les aspects thermodynamique, cinétique de la densification et du grossissement de grains au cours du frittage. Cela permet de mettre en évidence et d'analyser l'effet du champ électromagnétique sur la diffusion et l'évolution de la microstructure.

La conclusion générale et les perspectives d'intérêt pour cette étude constituent l'essentiel du dernier chapitre.

# Chapitre 1

**Etude Bibliographique**

**&**

**Objectif de l'Etude**



## 1.1 Les micro-ondes et interactions micro-ondes / matière

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde intermédiaire entre l'infrarouge et les ondes de radiodiffusion, et couvrent une bande de fréquences comprise entre 300 MHz et 300 GHz (Figure 1-1). Alors que la majorité des fréquences micro-ondes sont dédiées aux communications et radars, les fréquences 915 MHz ; 2,45 GHz et 28 GHz sont principalement utilisées pour des applications industrielles et domestiques afin de chauffer la matière, ceci dans différents secteurs d'activités.

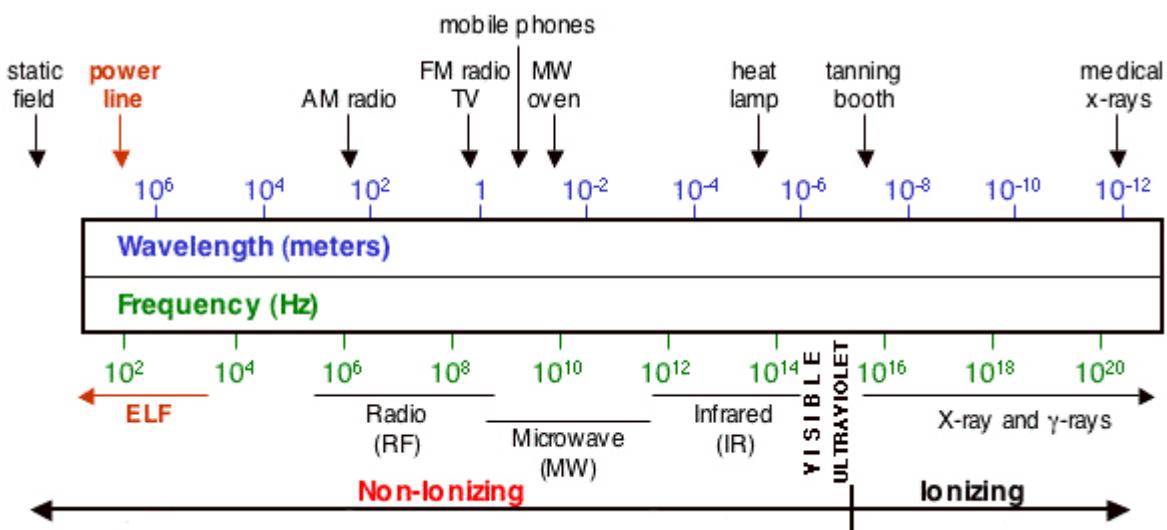


Figure 1-1. Spectre électromagnétique et principales applications associées [Ibrahim, 2012].

Afin de maîtriser l'application du rayonnement micro-ondes à l'élaboration de matériaux, nous devons connaître les interactions entre rayonnement et matière, et les différents mécanismes mis en jeu lors du chauffage par micro-ondes.

### 1.1.1 Aspect macroscopique des interactions micro-ondes / matériau

Lorsqu'une irradiation micro-ondes est exercée sur un matériau, trois types de comportements pour le matériau peuvent se présenter, comme le montre la Figure 1-2 :

- Transparent : Le matériau est transparent aux micro-ondes, c'est-à-dire que les micro-ondes peuvent traverser la matière avec une perte d'énergie très faible ou nulle. C'est le cas d'une grande partie des isolants à température ambiante (e.g.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

- Absorbant : les micro-ondes peuvent être absorbées par le matériau. C'est le cas des matériaux ayant des pertes diélectriques et/ou magnétiques fortes (*e.g.* ZnO, ZrO<sub>2</sub>).
- Opaque : Les micro-ondes ne pénètrent pas dans le matériau : le rayonnement est alors réfléchi. C'est le cas des conducteurs métalliques (*e.g.* Cu, Ag).

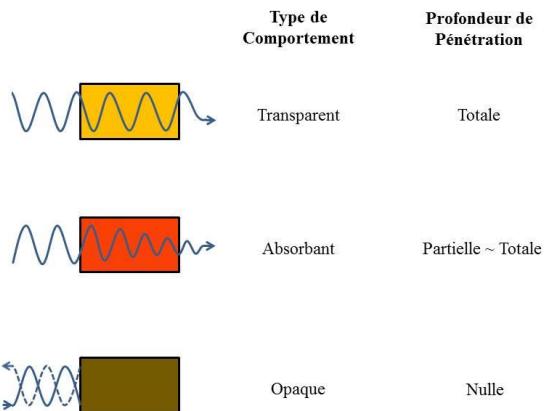


Figure 1-2. Interactions macroscopiques entre micro-ondes et matériaux

### 1.1.2 Mécanismes de l'échauffement du matériau par rayonnement micro-ondes

L'échauffement du matériau par micro-ondes, provient de la conversion de l'énergie électromagnétique en énergie thermique. Sous l'effet d'un champ électromagnétique, trois mécanismes principaux permettent le couplage entre micro-ondes et matériaux, et donc cette conversion d'énergie : la perte par conduction, la perte diélectrique, et la perte magnétique. Les vecteurs physiques de cet effet sont des charges liées et/ou libres. De plus, les différents mécanismes dépendent de nombreux paramètres tels que le type d'échantillon, la microstructure, la fréquence et la température.

#### 1.1.2.1 La perte par conduction

La perte par conduction est un mécanisme d'absorption de l'énergie par l'échantillon qui met en jeu les charges libres présentes dans le matériau. Ce mécanisme de perte domine surtout dans le cas des matériaux métalliques et des semi-conducteurs, qui ont des conductivités électriques élevées. Sous champ électromagnétique, il y a une création d'un courant électrique, d'où une dissipation d'énergie sous forme de chaleur dans le matériau lors du déplacement de ces charges libres.

Ce mécanisme d'échauffement du matériau par micro-ondes est limité en raison de la très faible profondeur de pénétration des ondes. Pour cela, l'effet d'échauffement par micro-ondes des matériaux conducteurs est superficiel : on parlera alors d'« effet de peau ». L'épaisseur de « peau » est définie comme la profondeur dans l'échantillon pour laquelle l'intensité du champ électrique est réduite à 1/e. Cette profondeur peut s'écrire :

$$d = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu_0\mu'\sigma}}$$

Equation 1-1

où  $\omega$  est la pulsation,  $\mu_0$  la perméabilité du vide,  $\mu'$  la perméabilité complexe du matériau, et  $\sigma$  la conductivité électrique [Wang, 2005]. Ceci conduit aux remarques suivantes :

- Lorsque les micro-ondes rencontrent des matériaux métalliques, un courant est seulement formé dans une très faible profondeur. Par conséquent, une petite partie de l'énergie est absorbée par le matériau, et la majorité d'énergie est réfléchie.
- Si la profondeur de pénétration est plus grande que la dimension de l'échantillon, le matériau peut être échauffé. Il est donc possible d'utiliser le rayonnement micro-ondes pour friter des poudres métalliques très fines.
- Cas du chauffage hybride : comme nous le verrons plus loin (cf. Chapitre 2 : Méthodologie), les traitements micro-ondes seront menés de façon hybride : l'alumine ne couple pas assez avec le champ pour s'échauffer à température ambiante, comme le montre la Figure 1-3 ( $\tan\delta$ , voir plus loin chauffage par pertes diélectriques) ; c'est pourquoi nous utiliserons un chauffage par convection grâce à un anneau de SiC, qui lui peut s'échauffer dès la température ambiante. Pour de nombreux matériaux, la conductivité augmente avec la température. Dans le cas du suscepiteur SiC que nous utilisons durant cette thèse, à haute température ( $> 1200$  °C par exemple), sa fonction d'échauffement hybride devient très faible, car la profondeur de pénétration est elle-même très faible. Pour cela, nous pouvons donc considérer que la raison principale pour le chauffage à haute température, sera le couplage direct entre le matériau et le rayonnement micro-ondes. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

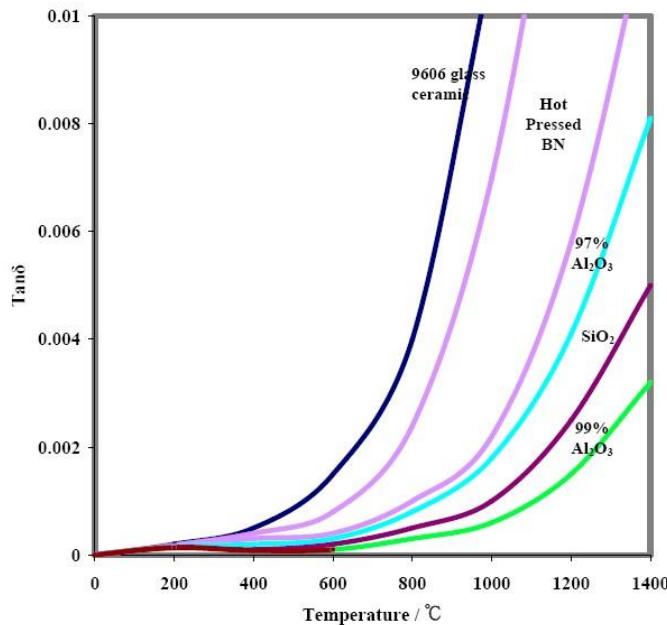


Figure 1-3. Dépendance de la  $\tan\delta$  à la température pour différentes céramiques [Wang, 2005].

### 1.1.2.2 La perte diélectrique

Un autre mécanisme de conversion d'énergie est la perte diélectrique. Lorsque les micro-ondes pénètrent et se propagent dans un matériau diélectrique, les charges localisées et/ou libres peuvent se déplacer légèrement sous l'action d'un champ électrique interne : c'est la polarisation diélectrique. Puis, les forces inertielles, élastiques et de frottements résistent à ces déplacements et par conséquent induisent des pertes. Dans les matériaux diélectriques, l'absorption des micro-ondes est principalement liée à la permittivité. La puissance qui est absorbée par volume unitaire du matériau à tout instant peut s'écrire :

$$P = \frac{1}{2} \omega \epsilon_0 \epsilon'_r \tan\delta |E|^2$$

Equation 1-2

où  $\omega$  est la pulsation,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $\epsilon'_r$  la permittivité relative,  $\tan\delta$  la tangente de perte efficace qui est égale à :  $\sigma_{eff} / \omega \epsilon_0 \epsilon'_r$  (où  $\sigma_{eff}$  est la conductivité efficace totale), et  $E$  l'intensité du champ électrique.

Il existe plusieurs types de polarisation diélectrique :

- Polarisation électronique : ce mécanisme est présent pour la plupart des fréquences et perd de son efficacité seulement quand la fréquence est très élevée.

- Polarisation ionique : la résonance ionique se produit dans la gamme de fréquences infrarouge.
- Polarisation moléculaire / de dipôles : La polarisation moléculaire ou de dipôles se produit sous un champ électrique extérieur à basses fréquences. La polarisation de dipôles est le phénomène observé souvent en système de solvant chauffé par micro-ondes. Dans cette thèse, nous l'avons utilisé pour expliquer le gain micro-ondes lié au dopant MgO.

Les courbes de relaxation de Debye (Figure 1-4) montrent la dépendance en fréquence de la permittivité et du facteur de perte pour les matériaux diélectriques typiques. Dans le cas des micro-ondes utilisés au laboratoire, de fréquence 2,45 GHz, il peut être noté que tous les types de charges sont susceptibles de contribuer à la polarisation globale et par conséquent à l'échauffement.

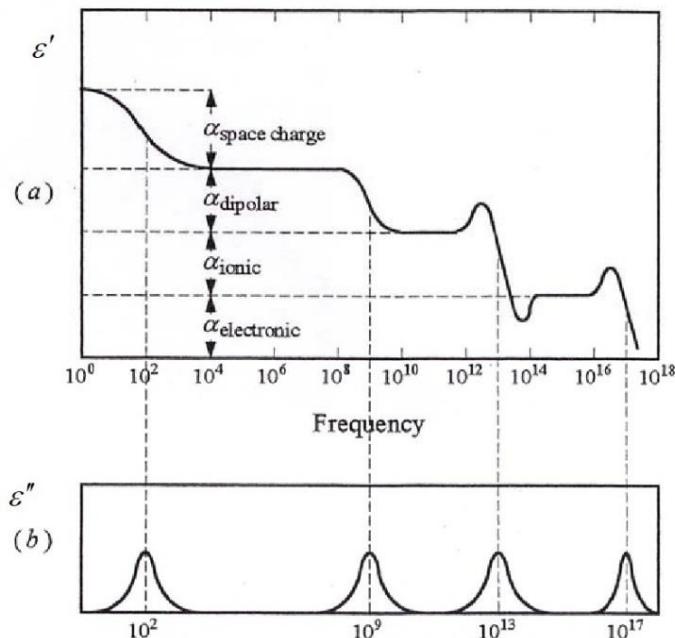


Figure 1-4. Réponse en fréquence de la permittivité et du facteur de perte pour un matériau diélectrique typique [Wang, 2005].

### 1.1.2.3 La perte magnétique

Enfin, un troisième mécanisme de transfert d'énergie est la perte magnétique. La polarisation magnétique peut également contribuer à l'échauffement des matériaux magnétiques ; comme exemple, on peut citer l'oxyde de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ainsi que le carbure de tungstène à liant cobalt WC-Co.

**Par rapport au frittage conventionnel, qui chauffe les matériaux par diffusion thermique et convection thermique, ainsi que par radiation infrarouge, les mécanismes présentés précédemment peuvent provoquer un échauffement volumique du matériau à traiter par chauffage micro-ondes. Ceci a pour effet un cycle thermique plus rapide, un gradient de température à l'intérieur d'échantillon plus faible et un transfert d'énergie plus efficace.**

## 1.2 Les différents applicateurs micro-ondes

Les micro-ondes produites par le générateur vont être appliquées sur l'objet à traiter à l'aide d'un applicateur (ou cavité) électromagnétique chargé de diffuser correctement l'énergie produite. C'est un espace fermé par des parois souvent en matières conductrices. Les cavités peuvent être distinguées en deux catégories en fonction de leurs dimensions :

- Les cavités monomodes ;
- Les cavités multimodes.

Les cavités monomodes n'autorisent qu'un seul mode de propagation des micro-ondes. Elles possèdent des dimensions particulières, qui permettent d'obtenir des interférences constructives et donner donc lieu à des phénomènes de résonance électromagnétique. En utilisant ce type de cavité, nous pouvons connaître les maxima de la fonction de distribution du champ magnétique ou électrique dans la cavité. Par conséquent, elles peuvent respectivement réaliser le chauffage sous champ électrique ou magnétique. Par contre, en raison de contrainte de la dimension de cavité, cet applicateur ne peut être utilisé que pour des échantillons de faibles dimensions.

Au contraire, les cavités multimodes sont de grandes tailles et ne permettent pas d'obtenir des interférences constructives. Les différentes modes de propagation des ondes sont ici coexistantes, la distribution des champs électromagnétiques à l'intérieur de ce type d'applicateur est donc assez complexe. Dans ce cas, des brasseurs d'ondes permettant d'obtenir un champ électromagnétique relativement uniforme sont nécessaires. Cependant, ce type de cavité permet de chauffer des objets de grandes dimensions.

En résumé, dans le cas d'un traitement précis et ponctuel, la cavité monomode sera très utile puisqu'elle permet de connaître avec précision la répartition du champ électromagnétique. Pour un traitement simultané de plusieurs produits ou de produits de grandes dimensions, la cavité multimode pourra être utilisée. Le choix de l'une de ces

cavités va dépendre des dimensions, des caractéristiques diélectriques, et de la nature du produit à traiter.

### **1.3 Elaboration de l'alumine par chauffage micro-ondes**

Après une quarantaine d'années de développement, les applications des micro-ondes dans l'industrie ont réalisé des progrès considérables. Dans le domaine de l'élaboration de divers matériaux, comme des céramiques, des métaux et des composites, il existe de nombreux articles dans la littérature [Agrawal, 1998 ; Agrawal, 2008 ; Oghbaei, 2010 ; Das, 2009]. Etant un matériau important et largement utilisé, l'alumine est souvent sélectionnée comme matériau modèle afin d'étudier le frittage micro-ondes des céramiques. Les avantages du frittage micro-ondes de l'alumine, par rapport aux techniques conventionnelles, ont été décrits par de nombreux articles [Brosnan, 2003 ; Sudiana, 2013 ; Cheng, 2002 ; Golestani-fard, 2011; Zhao, 2000].

Certains chercheurs attribuent les améliorations dues au frittage par micro-ondes à un « effet micro-ondes ». D'après ces recherches, l'avantage le plus communément rapporté de ce procédé de chauffage est la réduction de la durée ou de la température des traitements thermiques pour obtenir une densité élevée. Ainsi, le procédé micro-ondes présente un gain énergétique important par rapport aux procédés conventionnels. Les explications de ces phénomènes ne sont pas encore tout à fait élucidées. Golestani-fard *et al.* [Golestani-fard, 2011] ont attribué la réduction du grossissement des grains sous micro-ondes à la vitesse de chauffage élevée. De même, Chatterjee *et al.* [Chatterjee, 1998] ont aussi indiqué que l'effet micro-ondes est thermique. Par contre, selon des études de la densification et de la microstructure en frittage micro-ondes, Panichkina *et al.* [Panichkina, 1997] ont montré que la vitesse de chauffage n'est pas le seul facteur influant l'effet micro-ondes. Bykov *et al.* [Bykov, 2001] ont aussi prouvé l'effet micro-ondes non-thermique en utilisant le processus de recuit. Dans cette étude, ces derniers auteurs ont montré que la présence de micro-ondes peut diminuer les tailles de pores en surface, ce qui correspond à un transport de masse amélioré dû au champ micro-ondes. De plus, certains auteurs ont expliqué cet effet par l'amélioration des processus de diffusion dans le matériau. Par exemple, Brosnan *et al.* [Brosnan, 2003] ont montré une densification accrue sous micro-ondes et une trajectoire de frittage indépendant de la méthode de chauffage et du cycle thermique. En combinant ces deux phénomènes, les auteurs considèrent que l'effet micro-ondes sur la densification n'est pas provoqué par la grande vitesse de chauffage.

Les explications avancées pour expliquer cet effet bénéfique des micro-ondes sont la réduction de l'énergie d'activation de frittage et l'augmentation de la cinétique de diffusion [Janney, 1997 ; Chatterjee, 1998]. Selon Golestani-fard *et al.* [Golestani-fard, 2011], une réduction de la durée du chauffage permet la limitation de grossissement de grain. Ceci est un autre avantage du frittage micro-ondes, qui peut conduire à des propriétés améliorées du produit final. Comme hypothèses pouvant expliquer tous ces effets introduits par les micro-ondes, « la force pondéromotrice sous champ électromagnétique » [Rybakov, 1994 ; 1997 ; 2002 ; 2013] et « le gradient thermique local » [Raj, 2011 ; Ghosh, 2009] sont généralement acceptées. La théorie de « l'effet de la force pondéromotrice » correspond à un effet non-thermique. Elle suggère que, pendant le processus de frittage micro-ondes, le champ électromagnétique perturbe le mouvement des particules chargées autour des interfaces, ceci peut induire une rectification non-linéaire pour des particules chargées et donc fournir une force supplémentaire pour le transport de masse au sein du solide. Au contraire, le concept de l'effet thermique local est lié à l'échauffement par l'effet Joule local au niveau des joints de grains sous champ électrique. Il suggère que la température plus élevée au niveau des joints de grains par rapport à la matrice cristalline conduit à retarder le grossissement de grains car la force motrice du mouvement des joints de grains est diminuée, et donc favoriser le processus de densification.

Pour comparer les résultats existant dans la littérature et résumer les avantages et/ou inconvénients du procédé selon chaque étude, les informations provenant des publications sélectionnées concernant le frittage par micro-ondes de l'alumine sont présentées dans le Tableau 1-1.

A partir des informations montrées dans ce tableau, nous pouvons analyser et commenter les études sur plusieurs aspects, en posant les questions auxquelles nous tenterons de répondre tout au long de notre étude du frittage micro-ondes de l'alumine.

Nous pouvons principalement diviser les facteurs affectant le processus de frittage en deux catégories :

- Facteurs internes (la poudre) : composition, taille des particules, agglomération, etc...
- Facteurs externes (l'environnement) : cycle thermique, atmosphère, charge, etc...liés à la méthodologie de cette étude.

**Tableau 1-1. Synthèse des publications sélectionnées concernant le frittage par micro-ondes de l'alumine**

MO : Frittage par micro-ondes

CV : Frittage conventionnel

$\Phi$  : Taille de particules de la poudre

Densité  $i$  : Densité initiale de l'échantillon

T  $max$  : Température de frittage maximale

$v \uparrow$  : Vitesse de chauffage

$\Phi_{grain}$  : Taille de grains de l'échantillon fritté

Four Micro-ondes		Poudres et Echantillons en Cru		Cycles Thermiques						Produit fritté				Référence		
				Micro-ondes			Conventionnel			Taux de densification (%)		$\Phi_{grain} (\mu\text{m})$		Conclusions principales	Points à noter	
				T max (°C)	$v \uparrow$ (°C/min)	Tps de palier	T max (°C)	$v \uparrow$ (°C/min)	Tps de palier	MO	CV	MO	CV			
Cavité	Multi-	Poudre	Sumitomo AKP50	950	50	1min	1250		1min	67%	67%			[Janney, 1988]		
Fréquence	28GHz	Dopant	0.1% MgO	950	50	60min	1400		60min	92%	92%					
Suscepteur	Non	$\Phi$	-	1100	50	60min				97%				L'utilisation d'une fréquence de 28 GHz permet le frittage de céramiques à faibles pertes comme l'alumine et à de faibles températures. Cependant ça n'élimine pas la nécessité d'une bonne préparation des poudres car les agglomérats (et autres défauts) restent après le frittage.		
Divers	Sous vide et thermocouple	Mise en Forme	Iso 210MPa											Une amélioration de la diffusion semble être responsable de l'augmentation des vitesses de frittage en micro-ondes. Cependant le mécanisme par lequel la diffusivité de l'alumine est augmentée n'est pas compris.		
		Densité $i$	55%													

Four Micro-ondes		Poudres et Echantillons en Cru		Cycles Thermiques						Produit fritté				Référence		
				Micro-ondes			Conventionnel			Taux de densification (%)		$\Phi$ grain ( $\mu\text{m}$ )		Conclusions principales	Points à noter	
				T max (°C)	v ↑ (°C/min)	Tps de palier	T max (°C)	v ↑ (°C/min)	Tps de palier	MO	CV	MO	CV			
Cavité	Multi-	Poudre	99.97% pureté	1500		30min	1500	Fast firing	30min	96%	87%	1.41	0.7	[Dé, 1991]		
Fréquence	2.45GHz	Dopant	Non							98%		0.76				
Suscepteur	Oui	$\Phi$	0.48 $\mu\text{m}$											MO hybride permet d'obtenir des microstructures plus uniformes et de meilleures propriétés qu'en fast-firing (ss mêmes conditions). De +, plus la masse (taille éch) augmente, meilleure est la répartition volumétrique du chauffage ce qui améliore les propriétés (densité uniforme, taille de grains + faible...)		
Divers	Thermocouple et pyromètre	Mise en Forme	-													
		Densité i	52%													
Cavité	-	Poudre	a-Al2O3	1500	15	-				96%				[Panichkina, 1997]		
Fréquence	60GHz	Dopant	-	1500	50	-				95%				Les forces capillaires (liées à la migration de lacunes chargées selon la théorie de Rybakov) restent élevées car la fine porosité persiste, ce qui permet d'obtenir de fortes densités. La vitesse de chauffe et la nature	1. Les grains croissent après l'obtention d'une densité de l'ordre de 80%. La taille des grains au centre de l'échantillon est environ 2 fois plus importante qu'en surface.	



Four Micro-ondes		Poudres et Echantillons en Cru		Cycles Thermiques						Produit fritté				Référence			
				Micro-ondes			Conventionnel			Taux de densification (%)		$\Phi$ grain ( $\mu\text{m}$ )					
				T max (°C)	v ↑ (°C/min)	Tps de palier	T max (°C)	v ↑ (°C/min)	Tps de palier	MO	CV	MO	CV				
Cavité	Multi-	Poudre	Ceralox, 99.97% pureté											[Xie, 1999]			
Fréquence	2.45GHz	Dopant	Non														
Suscepteur	SiC rods	$\Phi$	0.4 $\mu\text{m}$	1500	20	30min	1500	3	120min	99%	2.54	2.47	1. Le gain MO sur la densification des matériaux existe dans tous les cas.	Les mécanismes de densification ou diffusion de frittage MO dépendent des pertes diélectriques des matériaux. La comparaison des frittage conventionnel et micro-ondes démontrent, grâce aux cycles choisis, un effet favorable des micro-ondes sur la densification de l'alumine.			
Divers	Fibre optique pyromètre far-infrarouge	Mise en Forme	Uniaxial 100MPa +iso 250MPa										2. Les microstructures ou propriétés des échantillons frittés par MO dépendent des pertes diélectriques des matériaux.				
Cavité	Multi-Continu	Poudre	-	1500	50	15min	1500	10~15	15min	3.96 g/cm3	3.89 g/cm3	~1		[Cheng, 2000]			
Fréquence	2.45GHz	Dopant	Non	1400		45min	1400		45min	3.94 g/cm3	3.96 g/cm3	~0.5		1. Prototype de four MO continu			
Suscepteur	-	$\Phi$	50 nm	1450		15min	1450		15min	3.70 g/cm3	3.92 g/cm3				MO permet d'obtenir des produits plus durs et de meilleures résistances au frottement.		
Divers	Pyromètre	Mise en Forme	Billes 0.8-1.0 mm												2. La différence significative des propriétés mécaniques entre les produits frittés par les deux techniques		

		<b>Densité i</b>	1.9 g/m3												
<b>Cavité</b>	Multi-	<b>Poudre</b>	Sumitomo												[Fliflet, 2000]
<b>Fréquence</b>	35GHz	<b>Dopant</b>	<b>Non</b>	1400	-	60min	1393	-	60min	95%	97%	3			
<b>Suscepteur</b>	-	<b>Φ</b>	<0.1 µm												
<b>Divers</b>	Pyromètre infrarouge bichromatique	<b>Mise en Forme</b>	Iso 550MPa	1400	-	<10min	-	-	-	85%	-	0.28	-	Effet positif des micro-ondes (fréquences 28 à 35GHz) sur la densification; trajectoires de frittage identiques en conventionnel et micro-ondes	Prudent par rapport aux résultats, mise en cause de la mesure de température, pointe aussi que les allures de chauffe sont différentes entre les deux techniques
		<b>Densité i</b>	57%												
<b>Cavité</b>	Mono-	<b>Poudre</b>	Baikowski SM8												[Zhao, 2000]
<b>Fréquence</b>	2.45GHz	<b>Dopant</b>	<b>Non</b>												
<b>Suscepteur</b>	SiC	<b>Φ</b>	-	1600	-	20min	1600	-	60min	3.98 g/cm3	3.99 g/cm3	-	-		
<b>Divers</b>	Pyromètre	<b>Mise en Forme</b>	Iso à 300MPa											Frittage MO hybride peut éviter les problèmes du chauffage direct: long temps pour échauffer la pièce, formation de plasma dans la cavité, apparition de points chauds et manque de répétabilité des expériences.	Le chauffage hybride avec suscepteur SiC est démontré.
		<b>Densité i</b>	-												

Four Micro-ondes		Poudres et Echantillons en Cru		Cycles Thermiques						Produit fritté				Référence		
				Micro-ondes			Conventionnel			Taux de densification (%)		$\Phi$ grain ( $\mu\text{m}$ )		Conclusions principales	Points à noter	
				T max (°C)	v ↑ (°C/min)	Tps de palier	T max (°C)	v ↑ (°C/min)	Tps de palier	MO	CV	MO	CV			
Cavité	TE103	Poudre	Baikowski CR10	1750	100	45min	-	-	-	100%	-	40	-	[Cheng, 2002]		
Fréquence	2.45GHz	Dopant	500 ppm MgO	1750		30min	-	-	-		-	30	-	1. Fort grossissement des grains à haute température, limitée par MgO.  2. Le post-frittage peut fournir une méthode rapide pour la conversion d'alumine polycristalline en mono-cristalline à l'état solide.		
Suscepteur	Non	$\Phi$	0.15 $\mu\text{m}$	1750		15min	-	-	-		-	20	-			
Divers	H2	Mise en Forme	Uniaxial +iso à 280MPa												Démonstration qu'il est possible de produire des pièces d'alumine transparentes par frittage micro-ondes	
		Densité i	52-54%	1850~1880	100	120min	-	-	-	100%	-	30-40	-			
Cavité	Multi-	Poudre	Baikowski CR30, 35wt% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>												[Brosnan, 2003]	
Fréquence	2.45GHz	Dopant	350ppm Y2O <sub>3</sub> et 500ppm MgO	-	-	-	1600	10	0	-	92%			1. La trajectoire de Taille des grains/Densité est indépendante de la source de chauffage.	A noter que les auteurs mettent en évidence un fort effet positif des MO, qui pour eux n'est pas lié aux allures rapides de frittage associées au codopage (absence de biblio sur ce codopage)	
Suscepteur	SiC poudre	$\Phi$	-	1400	45~60 (>900°C)	0	1400			0	98%	52%	3	0.2		
Divers	Pyromètre	Mise en Forme	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Tube	1350		0	1350			0	95%	47%			2. La différence significative dans l'énergie d'activation est considérée comme une conséquence de l'accélération de la diffusion.	
Cavité	Multi-	Poudre	RP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , amorphe, un peu a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>												[Fang, 2004]	



Four Micro-ondes		Poudres et Echantillons en Cru		Cycles Thermiques						Produit fritté				Référence		
				Micro-ondes			Conventionnel			Taux de densification (%)		$\Phi$ grain ( $\mu\text{m}$ )		Conclusions principales	Points à noter	
				T max (°C)	v ↑ (°C/min)	Tps de palier	T max (°C)	v ↑ (°C/min)	Tps de palier	MO	CV	MO	CV			
Cavité	Multi-	Poudre	Taimei											[Golestan-i-fard, 2011]		
Fréquence	2.45GHz	Dopant	Non											Pour une même technique de mise en forme, les trajectoires en frittage micro-ondes et conventionnel sont différentes : microstructure plus fine après frittage micro-ondes.		
Suscepteur	SiC	$\Phi$	-	1450	30	0	1550	10	0	97.5%	96.3%	1.75	1.95			
Divers	Pyromètre	Mise en Forme	Uniaxial 600MPa												L'effet favorable des micro-ondes est montré.	
		Densité i	56%													
Cavité	-	Poudre	-	1350	-	30min	-	1350	120min	82%	72%				[Liu, 2012]	
Fréquence	-	Dopant	5 wt% (pyrophyllite, SiO <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub> )	1400				1400		90%	82.5%			La courbe de $\rho$ -T°C est convaincante, mais les allures de chauffe ne sont pas données		
Suscepteur	-	$\Phi$	0.6~0.9 $\mu\text{m}$ + 40~80 nm	1450				1450		95%	93%					
Divers	-	Mise en Forme	Uniaxial +iso 200MPa	1500				1500		98.5%	95%			Alumine MICRO + nanométrique frittée en phase liquide : effet bénéfique des micro-ondes sur la densification	Effet bénéfique de la conjugaison d'un frittage MO et de l'ajout de poudre nano sur la dureté et la ténacité	
		Densité i	-	1550				1550		96%	95%					

<i>Cavité</i>	Multi-	<i>Poudre</i>	Sumitomo AES-11C	600~1700	45	20min	600~1700	2	20min					[Sudiana, 2013]
<i>Fréquence</i>	300 et 28GHz	<i>Dopant</i>	<b>Non</b>											<b>1.</b> Le chauffage volumique est homogène.
<i>Suscepteur</i>	-	<b><math>\Phi</math></b>	0.4 $\mu$ m											<b>2.</b> Le pressage CIP peut améliorer la densification.
<i>Divers</i>	Thermocouple	<i>Mise en Forme</i>	Coulage (CIP 150MPa)	1500	45	20min	1500	2	20min	88% 300GHz, 98% 28GHz	84%			<b>3.</b> Le gain MO sur densification est confirmé. Il est plus important à 28 GHz qu'à 300GHz.
		<i>Densité i</i>	55~58%											Comparaison des comportements de frittage entre deux fréquences

### 1.3.1 Facteurs internes : Nature de la poudre d'alumine

Dans ce travail, nous nous intéressons au frittage de l'alumine en phase alpha, qui est utilisée de façon courante dans l'industrie céramique. Dans le cas du frittage par micro-ondes, les travaux dans la littérature affirment l'effet bénéfique des micro-ondes pour certaines conditions intrinsèques des poudres (Tableau 1-1). Néanmoins, il n'existe pas d'étude systématique, qui explore l'influence des paramètres d'une poudre sur le frittage micro-ondes.

Les résultats concernant ce sujet ne sont pas encore très clairs. Tout du moins, les recherches sont incomplètes. Par exemple, Fang *et al.* [Fang, 2004] indiquent que le gain micro-ondes sur la densification est liée à la finesse de la poudre et à l'état cristallographique (effet plus prononcé dans le cas d'état désorganisé comme les alumines de transition). D'autres auteurs, comme Brosnan *et al.* [Brosnan, 2003] montrent qu'en présence de micro-ondes la densification a lieu à plus basse température, et une énergie d'activation plus faible ; mais ils comparent le comportement de poudres qui ne présentent pas les mêmes caractéristiques dans les deux techniques de frittage : respectivement deux types de phase cristalline de l'alumine ( $\alpha$  et  $\gamma$ ), deux types de dopant (350 ppm de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et 500 ppm de  $\text{MgO}$ ). La poudre que Xie *et al.* [Xie, 1998] ont utilisée comporte également 500 ppm de  $\text{MgO}$  ; l'effet bénéfique des micro-ondes sur la densification est montré, ceci en présence de  $\text{MgO}$ , et les auteurs n'ont pas testé la poudre sans ajout. Par conséquent, l'effet micro-ondes qu'ils veulent mettre en évidence peut être influencé par l'effet des facteurs liés aux poudres, ainsi qu'aux dopants.

D'après les recherches de Rybakov *et al.* [Rybakov, 1994 ; 1997 ; 2002 ; 2013], le mécanisme de l'action des micro-ondes sur la densification, en invoquant une force, appelée « force pondéromotrice », est liée à une concentration du champ électrique aux interfaces. La taille des particules de la poudre sera donc un facteur intéressant. Elle permet de faire varier la quantité d'interfaces. De plus, plusieurs recherches ont montré que le champ micro-ondes peut favoriser les diffusions des espèces chargées, et donc améliorer la densification [Wang, 2008 ; Janney, 1997 ; Fliflet, 2000]. Comme le montre la Figure 1-5, sur laquelle nous reviendrons au Chapitre 3, dans la première publication, le dopant  $\text{MgO}$  se trouve en solution solide, ségrégué, ou sous forme de spinelle aux joints de grains. Par conséquence, la teneur en dopant  $\text{MgO}$  sera un autre facteur intéressant.

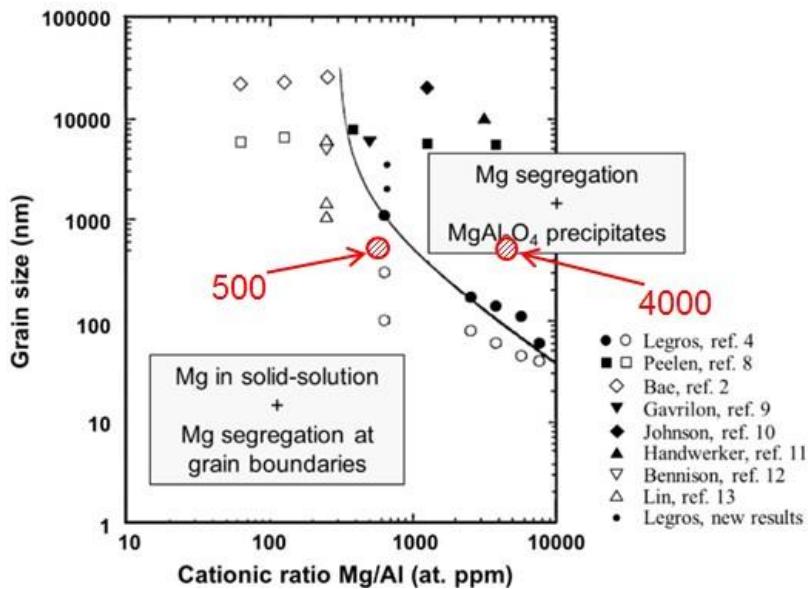


Figure 1-5. Carte de ségrégation-précipitation de l'alumine dopée par MgO. (Carry C, Legros C, Bowen P, Lartigue S. Grain boundary segregation and precipitation map: application to doped alumina, *unpublished work.*)

**Est-ce que l'on peut approfondir la compréhension des mécanismes de densification et de l'évolution microstructurale dans le cas du frittage par micro-ondes, en fonction de la nature de la poudre ? Pour cela, nous proposons d'étudier de manière systématique des poudres de différentes surfaces spécifiques, avec ou sans ajout d'oxyde de magnésium, ajout de frittage couramment utilisé pour favoriser la densification et contrôler la taille des grains de l'alumine.**

### 1.3.2 Facteurs externes : Méthodologie d'étude

#### 1.3.2.1 Instrumentation

##### (1) Mesure de la température

La température est un des plus importants paramètres durant l'investigation du processus de densification. Dans le cas du frittage par micro-ondes, l'obtention d'une température fiable est particulièrement indispensable, car presque toutes les recherches considèrent la réduction de la température de frittage comme un avantage de cette technique par rapport aux procédés conventionnels. Pour ceci, une configuration du chauffage et une méthodologie de mesure de la température appropriée sont nécessaires.

Différentes configurations du chauffage dans la cavité micro-ondes sont rapportées [e.g. Mizuno, 2004 ; Zhao, 2000 ; Brosnan, 2003]. Ces configurations ont bien résolu les

problèmes d'homogénéité de distribution du champ électromagnétique et d'isolation thermique. Cependant, les méthodes de mesure et d'étalonnage de la température sont incomplètes. Par exemple, dans le cas de l'utilisation d'un thermocouple pour mesurer la température [Sudiana, 2013 ; Bykov, 2001 ; Fang, 2004], on ne peut pas négliger l'interférence du thermocouple avec le champ électromagnétique autour de l'échantillon et l'interaction entre le champ et le thermocouple lui-même. Pour ces raisons, nous avons repris la méthodologie de mesure de température développée par D. Żymelka, par visée pyrométrique de la surface de l'échantillon, qui sera décrite dans le Chapitre 2. Pour affiner la mesure, l'étalonnage de la température est décrit dans la publication de Żymelka *et al.* [Żymelka, 2013] ; sur ce point jugé important, signalons que cette étude est la seule existante dans la littérature. Durant cette étude, un étalonnage sur la base du point de fusion de germanium (938 °C) a été fait dans le four micro-ondes dans des conditions identiques aux conditions de frittage réelles. Néanmoins, cette température calibrée est celle du début du stade de frittage.

**Est-ce que l'on peut compléter la méthodologie de mesure de la température, afin d'obtenir un paramètre thermique fiable, en particulier pendant le stade avancé du frittage ? Nous proposons de compléter par un étalonnage de la température à plus haute température.**

## (2) Suivi *in situ* du processus : Etude dilatométrique

Le frittage par micro-ondes de l'alumine est étudié par de nombreux chercheurs comme le montre le Tableau 1-1. Néanmoins, en raison des limitations de montage, ces études mettent généralement l'accent sur les propriétés des produits frittés [*e.g.* Xie, 1999 ; Zhao, 2000 ; Xie, 1998]. Sans aucun doute, des comparaisons entre les échantillons finaux frittés par les procédés micro-ondes et conventionnels sont intéressantes pour démontrer des avantages liés au frittage micro-ondes, comme les gains sur la densité, la température, la microstructure et/ou certaines propriétés physiques. Par contre, il n'existe pas encore de description du processus complet de la densification de l'alumine, par suivi *in situ*, à part les études de Żymelka *et al.* [Żymelka, 2013] où ils montrent une inversion de la distribution de la température pendant le processus de chauffage par micro-ondes et un effet bénéfique provoqué par micro-ondes sur la densification pour une alumine dopée, de surface spécifique de 8 m<sup>2</sup>/g (Figure 1-6).

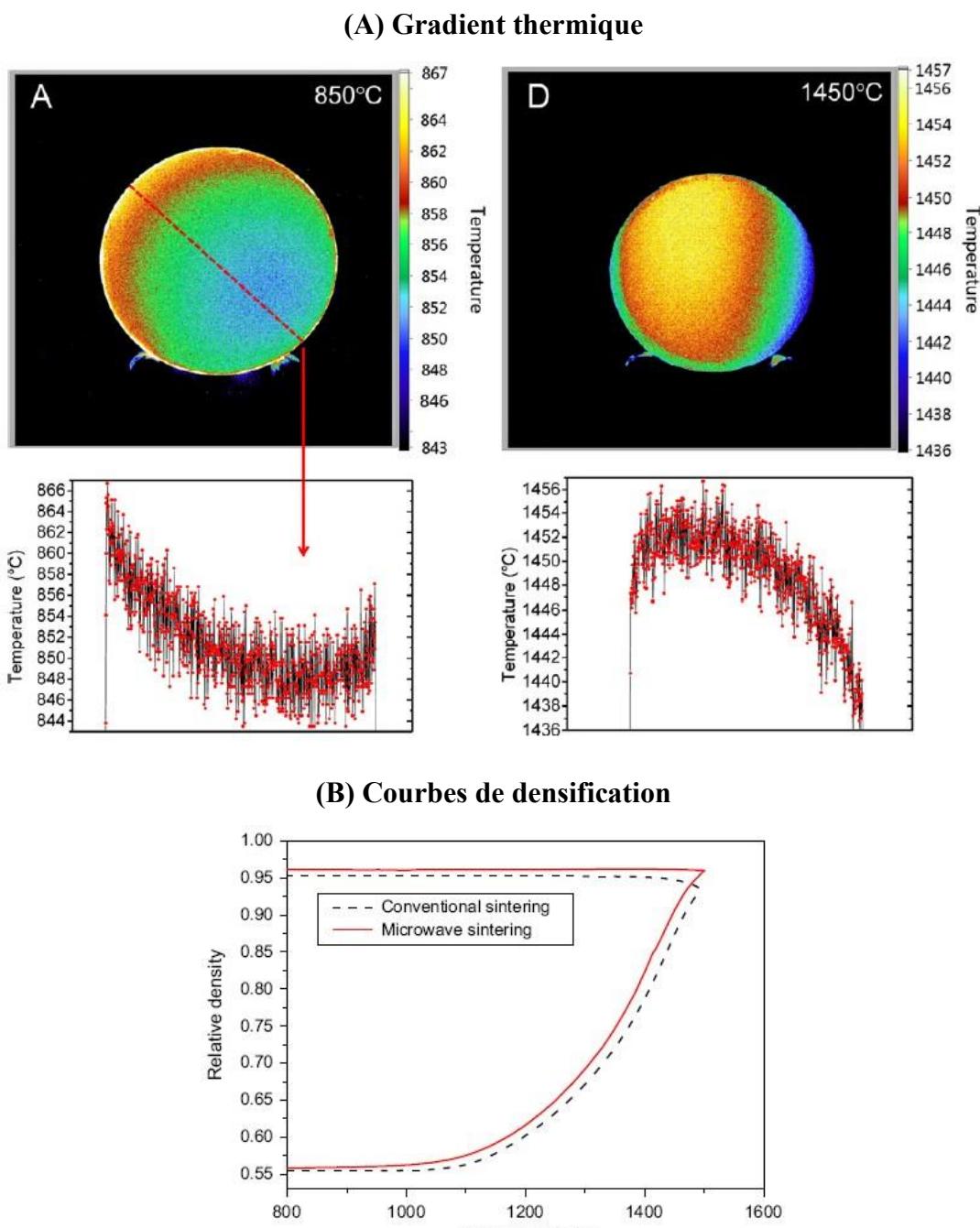


Figure 1-6. Distribution de la température à la surface de la pièce (A) et courbes de densification (B) pendant le processus de chauffage par micro-ondes pour une alumine dopée, de surface spécifique de  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Nous proposons de compléter les recherches sur le processus de densification complet, en utilisant un système de dilatométrie optique développé par D. Żymełka [Żymełka, 2011].

### **1.3.2.2. Méthodologie de l'étude**

#### **(1) Cycles thermiques**

Comme le montrent les résumés sur le Tableau 1-1, la grande majorité des recherches est réalisée avec des cycles thermiques différents entre les deux types de frittage. D'un côté, les frittages réalisés selon des cycles thermiques différents ne pourront pas permettre une comparaison rigoureuse du processus de densification entre les frittages micro-ondes et conventionnel. De l'autre côté, s'il existe plusieurs variables du processus entre les deux procédés différents, il augmentera l'incertitude de la comparaison. Par exemple, Golestani-fard *et al.* [Golestani-fard, 2011] ont comparé des cycles micro-ondes à une vitesse de chauffage moyenne de 30 °C/min, avec des cycles conventionnels à une vitesse de chauffage de 10 °C/min. Il est montré que l'échantillon fritté par micro-ondes avait une microstructure plus fine par rapport à celle en frittage conventionnel à une même densité. En regardant ce cas, il y aura inévitablement des doutes : quelle est la raison d'affiner les grains, la vitesse de chauffage plus élevée ou le type de chauffage ? A cette remarque, s'ajoute le fait qu'en frittage micro-ondes, les publications ne mentionnent pas la possibilité de réguler finement en température les cycles, ce qui est possible sur notre dispositif, et apporte un élément positif pour les comparaisons des frittages conventionnels et micro-ondes.

**Nous proposons donc de mener nos études, en fixant, pour une partie des cycles utilisés, des cycles thermiques identiques en frittage conventionnel et micro-ondes, afin de comparer rigoureusement ces deux procédés.**

#### **(2) Stades de frittage**

D'après l'évolution de la microstructure, c'est-à-dire la morphologie des grains et le taux de porosité, on distingue généralement trois stades au cours du frittage : le stade initial, le stade intermédiaire et le stade final. Dans la littérature, il existe peu de travaux décrivant les effets des micro-ondes spécifiques à chacun de ces stades. En ce qui concerne la densification, Xie *et al.* [Xie, 1998] indiquent que le gain micro-ondes sur la densification diminue notablement pendant le stade final de frittage. De même, Žymełka *et al.* [Žymełka, 2013] démontrent aussi que le gain micro-ondes sur la densification est notable pendant le stade intermédiaire de frittage. Certaines études traitant des microstructures montrent différentes évolutions, selon le procédé, du grossissement des grains lorsque les densités relatives des échantillons sont supérieures à 90 %, bien que ces

évolutions soient identiques à faibles densités [Golestani-fard, 2011 ; Fliflet, 2000]. Par conséquent, l'effet micro-ondes dépend peut-être du stade de frittage choisi.

**Quel est l'effet micro-ondes à des stades de frittage différents ? Nous proposons d'explorer les écarts de densification et les évolutions de la microstructure au cours des stades intermédiaire et final du frittage. Le stade initial ne sera pas étudié ici : en effet, l'outil principal de la thèse étant l'étude dilatométrique, il est difficile d'aborder le stade primaire du frittage.**

### **(3) Energie d'activation et mécanisme de frittage sous champ micro-ondes**

La mise en évidence de l'effet micro-ondes par suivi *in situ* du retrait, et la comparaison entre frittage conventionnel et micro-ondes est une approche phénoménologique intéressante. Cependant, une compréhension approfondie des mécanismes de frittage peut être construite sur une étude thermodynamique d'une part : détermination de l'énergie d'activation apparente du frittage, et une étude de la cinétique de densification d'autre part, afin de déterminer le mécanisme limitant.

Dans la littérature, il y a plusieurs recherches sur ces deux aspects dans le cas de l'alumine [Zeng, 1999 ; Langer, 2009 ; Aman, 2011]. Par contre, ces études sont principalement centrées sur les procédés conventionnels, ou le *Hot Pressing Sintering*, ou encore le *Spark Plasma Sintering*. Par exemple, Brosnan *et al.* [Brosnan, 2003] ont calculé l'énergie d'activation du frittage en utilisant une seule vitesse de chauffage. De plus, les deux vitesses de chauffage appliquées respectivement en frittage micro-ondes et conventionnel sont différentes. Ces raisons font douter de la fiabilité des valeurs de l'énergie d'activation et de la comparaison entre les deux procédés.

**Est-ce que l'on peut compléter la compréhension de l'effet micro-ondes en pratiquant de manière rigoureuse des comparaisons des énergies d'activation et des mécanismes limitant du frittage entre les techniques conventionnelles et micro-ondes ? C'est ce que nous proposons de réaliser en exploitant les courbes dilatométriques et les microstructures obtenues dans cette étude.**

### **(4) Evolution microstructurale : Trajectoires de frittage**

L'analyse concernant l'évolution de la microstructure est une partie importante pendant l'étude de frittage. Par contre, il y a très peu de recherches dans la littérature sur la trajectoire de frittage par micro-ondes de l'alumine. L'étude de Golestani-fard *et al.* [Golestani-fard, 2011] montre une trajectoire de frittage sous micro-ondes différente par

rapport à celle en conventionnel. Ils ont attribué cette réduction du grossissement des grains sous micro-ondes à la vitesse de chauffage élevée. De plus, certains auteurs ont montré des trajectoires identiques entre les frittages micro-ondes et conventionnel [Xie, 1998 ; Fliflet, 2000 ; Brosnan, 2003]. Cependant, les résultats concernant ce sujet ne sont pas encore très clairs, ou bien les recherches sont incomplètes. Par exemple, comme nous l'avons mentionné plus haut, la poudre que Brosnan *et al.* ont utilisée comporte deux types de phase cristalline de l'alumine ( $\alpha$  et  $\gamma$ ) et deux types de dopant (350 ppm de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et 500 ppm de  $\text{MgO}$ ). La poudre que Xie *et al.* ont utilisée comporte également 500 ppm de  $\text{MgO}$ . Ainsi, l'effet micro-ondes sur l'évolution microstructurale qu'ils voulaient rechercher peut-être comporte elle aussi l'effet de dopant ou l'effet des phases cristallines.

**L'effet micro-ondes conduisant à l'affinement de la microstructure est-il uniquement lié à une densification à plus basse température ? Nous proposons d'établir des trajectoires de frittage (taille de grains en fonction du taux de densification) pour les différentes poudres utilisées pour répondre à cette question.**

#### 1.4 Déroulement de l'étude

Cette thèse porte sur le frittage de l'alumine, et il s'agit de mettre en évidence et d'expliquer les effets d'un champ électromagnétique sur le phénomène de densification. Si des travaux de la littérature affirment l'effet bénéfique des micro-ondes dans certaines conditions, il n'existe pas d'étude systématique, ni de comparaison rigoureuse entre les résultats obtenus par frittage conventionnel et micro-ondes. C'est donc l'objectif de cette étude, qui explorera la phénoménologie et des mécanismes de frittage par micro-ondes de l'alumine, en fonction des paramètres de la poudre.

Nous avons travaillé sur un système du four micro-ondes multimode instrumenté à l'ENS Mines de Saint-Etienne. Ceci permet de contrôler précisément le cycle thermique et d'obtenir le suivi des différents paramètres complets du processus de frittage sans interférence avec le champ électromagnétique. Dans le Chapitre 2 Méthodologie, nous décrivons l'amélioration de la conception de l'isolation thermique et la calibration de la mesure de la température qui sont des travaux clefs.

Le Chapitre 3 est consacré aux résultats et à la discussion, sur la base de quatre articles :

L'étude va consister à comparer pour une même alumine les frittages conventionnel et micro-ondes à cycle thermique identique. Cette étude est ensuite déclinée pour des alumines de différentes surfaces spécifiques et avec différents teneurs en dopant  $\text{MgO}$ .

Cela va permettre de mettre en évidence et analyser l'effet micro-ondes (Publication : Zuo et al., J Am Ceram Soc 2013; 96: 1732-1737).

A partir du suivi dilatométrique du frittage au cours du traitement micro-ondes, nous déterminons en anisotherme les énergies d'activation, ainsi que les mécanismes de frittage, par exploitation des courbes obtenues en traitements isothermes. Durant cette partie de l'étude, les résultats sont aussi comparés entre les frittages micro-ondes et conventionnel, en variant les paramètres taille de particules des poudres et taux de l'ajout MgO. L'ensemble de ces travaux permettra d'approfondir la compréhension des mécanismes du frittage sous champ électromagnétique (Publications : Zuo et al., J Eur Ceram Soc 2014; 34: 3103-3110 ; Zuo et al., Scripta Mater 2013; 69: 331-333 ; Zuo et al., J Eur Ceram Soc 2015; 35: 959-970).

Un résumé et une discussion de l'ensemble des résultats constituent la fin du Chapitre 3, qui sera suivi d'une conclusion générale.

Ce travail porte à la fois sur les essais de frittage par micro-ondes, et sur la caractérisation microstructurale des matériaux frittés. Ce projet s'inscrit dans un projet ANR non thématique « Frittage micro-ondes de nano-céramiques » (FµRNACE : Grant No. ANR-11-BS08-0014), en collaboration avec le laboratoire SIMaP de l'Université Joseph Fourier / Institut Polytechnique de Grenoble et le laboratoire CRISMAT de l'Université de Caen Basse-Normandie / Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen.



## Chapitre 2

### Méthodologie



Dans ce chapitre, nous décrirons les moyens mis en œuvre pour étudier le frittage par suivi dilatométrique, et élaborer des matériaux. Nous développerons ensuite les méthodes et modèles utilisés pour exploiter les courbes obtenues, pour d'une part déterminer les énergies d'activation apparentes, et d'autre part les mécanismes de frittage, intervenant dans le stade intermédiaire du frittage de l'alumine. Enfin, nous préciserons les méthodes utilisées pour la détermination des tailles de grains.

## 2.1 Elaboration des matériaux-dilatométries

### 2.1.1 Poudres utilisées

Comme nous l'avons évoqué dans le Chapitre 1, le choix de l'alumine pour notre étude est motivé par le fait que c'est une céramique technique couramment utilisée dans l'industrie. De plus, le frittage conventionnel de cette phase a été largement étudié. Nous décrivons ici les poudres utilisées ; le panel choisi permet de faire varier les paramètres de la poudre, conformément au but de notre étude, à savoir la surface spécifique, et la teneur en dopant MgO. Les six poudres d'alumine utilisées sont décrites dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1. Paramètres des poudres d'alumine utilisées durant cette thèse.

	CR6-pure	CR6-500	CR6-4000	CR1-500	CR15-500	BWP15
<b>Phase cristalline</b>	A	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha\text{-}90\%$ $\gamma\text{-}10\%$	$\alpha$
<b>MgO (ppm en pds)</b>	0	500	4000	500	500	0
<b><math>S_{BET}</math> (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	6	6	6	$\leq 3$	15	19
<b>Désign -ation</b>	Pub. P59	CR6-pure	CR6-500	CR6-4000	CR1-500	CR15-500
	Pub. P69	-	-	-	-	BWP15
	Pub. P81	-	-	-	-	BWP15
	Pub. P89	A6	A6-500	A6-4000	-	A19

Toutes les poudres sont fabriquées par Baikowski International en France.

### 2.1.2 Mise en forme des poudres

Le pressage des poudres étudiées est réalisé en mode uniaxial à l'aide d'une machine de compression INSTRON (Modèle 5584, INSTRON, Etats-Unis). Le pressage uniaxial est une méthode de mise en forme classique dans le domaine des céramiques. Dans ce mode de pressage, la poudre est compactée à une pression entre deux pistons mobiles dans une matrice rigide. Malgré le fait qu'un pressage en deux étapes (pressage uniaxial sous faible pression, puis pressage isostatique) permet d'obtenir des échantillons

plus homogènes, nous avons choisi le pressage uniaxial à forte pression seul. Ce choix est justifié par la volonté d'élaboration des échantillons avec le moins possible de défauts d'écaillage au niveau des bords. Ceci est non négligeable pour le suivi dilatométrique optique en frittage micro-ondes.

Afin d'adapter la taille des échantillons d'une part au porte-échantillon du dilatomètre (cas du frittage conventionnel) et à la taille de spot des pyromètres (cas du frittage micro-ondes), deux types de matrice cylindrique sont utilisés : une de 8 mm de diamètre pour les frittages conventionnels et l'autre de 12 mm pour les frittages par micro-ondes. Une pression de 400 MPa est appliquée sur les comprimés de diamètre 8 mm, pour atteindre les densités en cru les plus hautes possibles. Dans le cas des comprimés de diamètre 12 mm, les pressions de compaction sont diminuées de 10 à 20 MPa par rapport à ceux de diamètre 8. Le but est l'obtention des échantillons de densités en cru équivalentes, pour augmenter la comparabilité des processus de densification par les deux techniques de frittage.

### **2.1.3 Frittage conventionnel**

Le frittage conventionnel a été réalisé dans un dilatomètre (Setsys 16/18, SETARAM, France). Cette technique consiste à suivre la variation de la hauteur d'un échantillon cylindrique tout au long d'un cycle thermique.

Le but de l'étude dilatométrique du point de vue de frittage est d'analyser le phénomène de retrait de densification de l'échantillon. Par contre, les données originales enregistrées par le dilatomètre contiennent des informations parasites qui sont les dilatations thermiques du porte-échantillon, du palpeur et de l'échantillon lui-même. C'est la raison pour laquelle, les variations dimensionnelles d'un échantillon dense de même nature que celui étudié lors d'un cycle thermique identique, doivent être déduites des résultats originaux, de façon à obtenir une courbe décrivant le profil de retrait de densification de l'échantillon testé. De plus, la hauteur de l'échantillon BLANC est au plus proche possible égale à celle de la pièce crue à analyser, afin d'améliorer cette correction.

### **2.1.4 Système du four micro-ondes utilisé pour le frittage**

La Figure 2-1 représente l'ensemble du système du four micro-ondes utilisé pour le frittage des matériaux. Ce système est constitué de quatre sous-systèmes :

- Système de chauffage

- Système d'isolation
- Système de mesure de la température
- Système de dilatométrie optique

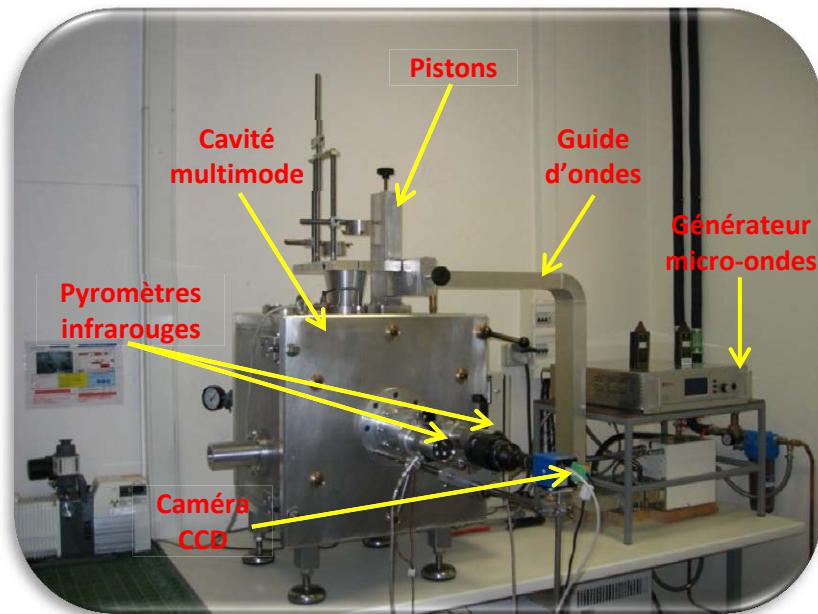


Figure 2-1. Photographie du système pour le frittage par micro-ondes.

Cette instrumentation pour l'étude du frittage par micro-ondes a été développée lors de la thèse de D. Źymełka [Źymełka, 2011] et du mémoire d'ingénieur CNAM de C. Meunier [Meunier, 2012].

#### 2.1.4.1 Système de chauffage

Le four micro-onde est équipé d'un générateur (GMP30K, SAIREM, France) avec un magnétron, d'un système de refroidissement, d'un guide d'ondes et d'une cavité multimode de dimension  $430 \times 430 \times 490 \text{ mm}^3$ . Le magnétron fournit une puissance comprise entre 300 et 3000 W à une fréquence de 2,45 GHz. Des pistons permettent de modifier l'intensité et la distribution du champ électromagnétique à l'intérieur de la cavité. Une pale rotative permet d'homogénéiser le champ dans la cavité, le plateau support étant fixe pour l'observation de l'échantillon.

#### 2.1.4.2 Système d'isolation thermique

Durant la thèse de D. Žymełka, la matière (un silico-alumineux) et la configuration (horizontale) du creuset ont été choisies et largement testées. Par contre, des problèmes liés à la difficulté de monter en température et à l'isolation thermique de l'échantillon ont été rencontrés. Pour ces raisons, des modifications ont été apportées dans la configuration du creuset par rapport à celui de D. Žymełka. Le nouveau creuset ainsi conçu est présenté sur la Figure 2-2. Le mode de chauffage est hybride, la photo permet de voir un anneau de carbure de silicium (de couleur noire), utilisé comme suscepiteur, qui va permettre le chauffage depuis la température ambiante, jusqu'à la température de couplage de l'alumine.

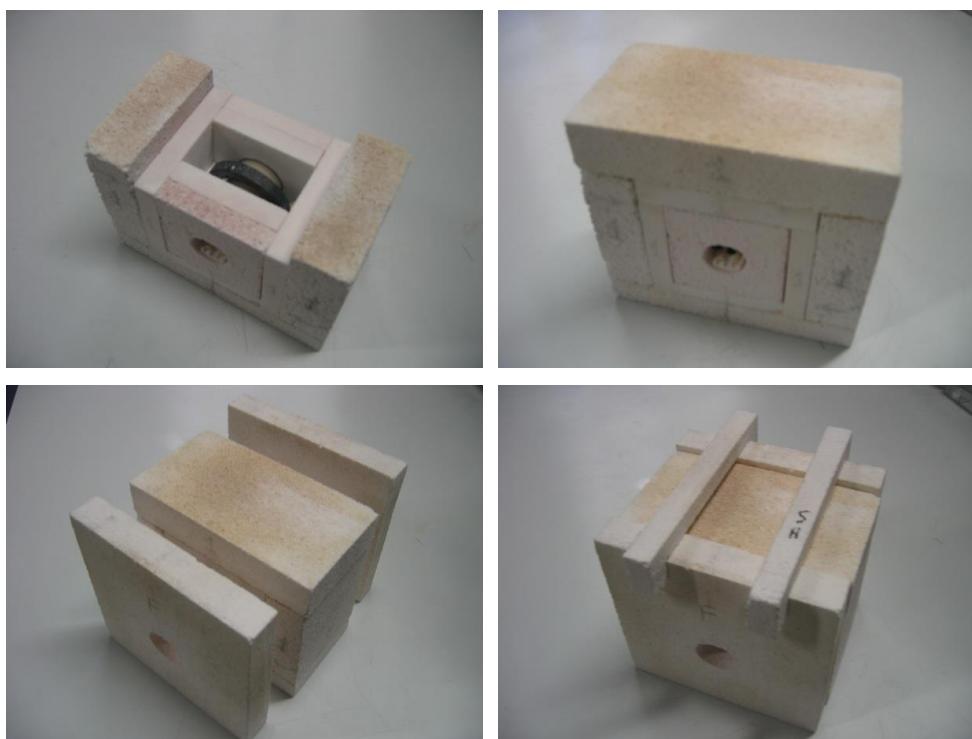


Figure 2-2. Configuration du creuset utilisé pour le frittage micro-ondes.

Dans cette configuration en assemblage de parois, il est permis de réaliser des améliorations sur différents aspects :

- Meilleure isolation et résistance thermique : la température de l'échantillon peut être élevée jusqu'à 1600 °C à une vitesse de chauffage de 100 °C/min ;
- Pas ou peu de perte radiative hors du creuset, qui pourrait perturber la mesure de température ;
- Facilité à façonner : les pièces sont principalement en forme de parallélépipède rectangulaire ;

- Durée de vie du creuset accrue : les défaillances sont plus rares (meilleure résistance du creuset aux chocs thermiques) et ne conduisent au remplacement que d'une ou plusieurs petites plaques.

La Figure 2-3 représente schématiquement le creuset de face. L'échantillon repose sur deux supports en alumine. Entre le suscepiteur SiC et l'échantillon, un tube de mullite est placé pour minimiser l'hétérogénéité du transport de chaleur du suscepiteur ainsi que le rayonnement du suscepiteur reçu par les pyromètres. Le trou de visée sur la face avant a un diamètre de 25 mm ; cette taille est un compromis pour limiter les pertes thermiques (et donc le gradient de température au niveau de l'échantillon), mais permettre la vue de la surface totale de l'échantillon par la caméra.

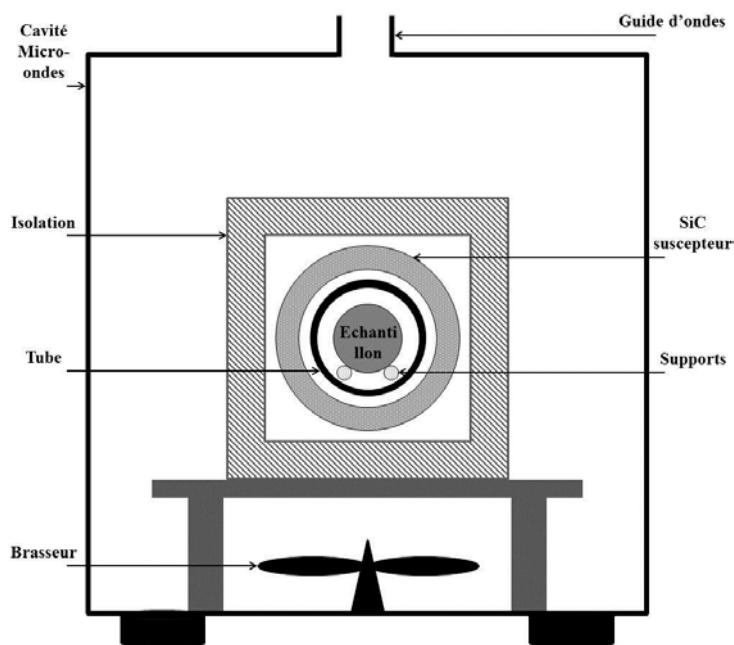


Figure 2-3. Vue de face de la configuration horizontale interne de la cavité.

#### 2.1.4.3 Système de mesure de la température

Pour l'étude du frittage par micro-ondes, la température est mesurée à l'aide de deux pyromètres infrarouges (5G-1007 et 5R-3015, IRCON, Etats-Unis), dont un monochromatique mesurant dans la gamme de 250~1000 °C (5G-1007) et l'autre bichromatique mesurant dans la gamme de 700~1800 °C (5R-3015). Pour le pyromètre monochromatique, la température est mesurée sur une longueur d'onde en réglant la valeur de l'émissivité. Dans le cas du pyromètre bichromatique, il mesure le rapport d'intensité rayonnante émise par l'échantillon à deux longueurs d'ondes, appelé le coefficient «  $\varepsilon$ -slope ».

La température du pyromètre est enregistrée et comparée avec la température d'un cycle de commande par un programme dans l'environnement LabVIEW (National Instruments, Etats-Unis). Ensuite, la puissance incidente nécessaire pour le contrôle de la température peut être appliquée automatiquement par le générateur via un algorithme PID (Proportional-Integral-Derivative). Ce système ayant une réponse rapide, la température est régulée de façon correcte, ce qui permet notamment dans ce travail d'appliquer des cycles identiques en frittage micro-ondes et en frittage conventionnel.

Afin de réaliser une mesure fiable et précise de la température surtout pendant le stade de frittage, les pyromètres sont calibrés sur la base des points de fusion du germanium (Ge, 938 °C) et du palladium (Pd, 1555 °C) posés à la surface de l'échantillon. La gamme de température mesurée par le pyromètre bichromatique est entre 700 et 1800 °C, où le frittage de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se produit. Par conséquent, la motivation de cette investigation est de trouver une valeur du coefficient « *ε-slope* » apparente (pour le pyromètre bichromatique) de l'échantillon placé dans le même environnement que celui utilisé lors du frittage. En utilisant différentes vitesses de chauffage, les valeurs du coefficient « *ε-slope* » trouvées dans cette configuration sont présentées dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2. Valeurs du coefficient « *ε-slope* » déterminées en environnement hybride.  
(ΔT = Température donnée par le pyromètre bichromatique - Points de fusion du Ge/Pd)

Vitesse (°C/min)	Référence	<i>ε-slope</i>	ΔT (°C, si <i>ε-slope</i> =1)
<b>2</b>	<b>Ge</b>	1.006	6
	<b>Pd</b>	0.992	-15
<b>25</b>	<b>Ge</b>	1.022	13
	<b>Pd</b>	0.998	-7
<b>100</b>	<b>Ge</b>	1.031	18
	<b>Pd</b>	1.006	5

Ces essais montrent que l'ajustement du « *ε-slope* » n'est pas possible sur toute la gamme du pyromètre. D'après les valeurs obtenues en colonne 3, on voit bien que l'optimal est de choisir une valeur de 1. Dans ces conditions, la dernière colonne indique l'erreur de mesure ainsi générée pour chaque essai, cette erreur de mesure est jugée assez faible.

Nous prendrons donc un coefficient « *ε-slope* » de 1 avec une incertitude sur la mesure de  $\pm 18$  °C (valeur la plus élevée obtenue au cours des étalonnages), qui permet notamment une détermination précise de la température dans la gamme correspondant au frittage de l'alumine (950-1550 °C).

#### 2.1.4.4 Système de dilatométrie optique

Pour l'étude du frittage par micro-ondes, on a eu recours à l'utilisation d'un dilatomètre optique installé en dehors de la cavité micro-ondes. Le dispositif principal dans ce sous-système est une caméra CCD en haute résolution (SLC2050MTLGE, 14-bit,  $1600 \times 1200$ , SVS-VISTEK, Allemagne). Elle est pilotée par LabVIEW et enregistre des images de l'échantillon tout au long du cycle thermique (Figure 2-4 (a)). Un algorithme de détection de bord de l'échantillon construit par LabVIEW est appliqué à chaque image acquise (Figure 2-4 (b-e)), ensuite le rayon est obtenu (Figure 2-4 (d)). Dans la Figure 2-4 (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 [Żymelka, 2012].

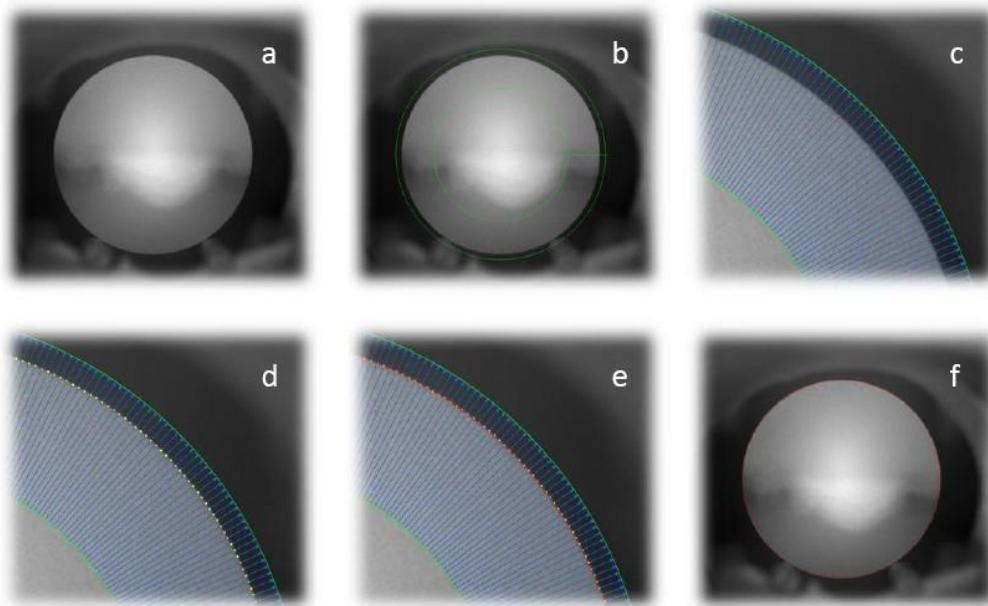


Figure 2-4. Méthode de mesure de retrait [Żymelka, 2012].

Cette méthode sans contact n'implique ni d'interférence avec le champ électromagnétique ni d'application d'une charge sur des échantillons. Ceci est très important pour l'analyse du processus de frittage par micro-ondes.

Un autre avantage de ce système optique est la possibilité de mesurer la distribution de température sur la surface de l'échantillon. La lumière émise par l'échantillon est reçue par la caméra CCD et convertie numériquement en niveaux de gris. Ainsi, une fois connue l'intensité de la lumière émise par une zone sur l'échantillon et la température mesurée à l'aide du pyromètre dans la même zone, on pourra convertir les niveaux de gris en champ de température sur toute la surface de l'échantillon. Un exemple de distribution de température tiré de la thèse de D. Żymelka est montré en Figure 2-5. Sur cette figure, l'échantillon d'alumine est à une température de 1250 °C. La vitesse de chauffage est de 20 °C/min. Cette figure montre que l'écart thermique maximal sur la surface de cet échantillon de 12 mm de diamètre est de seulement 7 °C dans ces conditions. De plus, la pièce est plutôt plus chaude au centre, ce qui montre que le couplage de l'alumine est effectif à cette température. Nous pourrons donc considérer dans ce travail que dans le stade intermédiaire de frittage de l'alumine, celle-ci est majoritairement chauffée par l'effet du champ électromagnétique (chauffage interne), et peu par l'effet indirect du suscepteur.

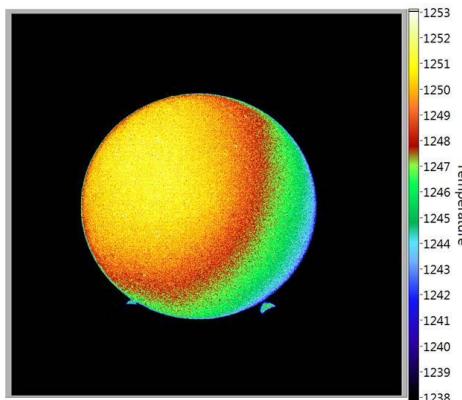


Figure 2-5. Distribution de la température sur la surface globale d'un échantillon d'alumine [Żymelka, 2012].

### 2.1.5 Mesure de la densité

Pour la mesure de la densité des échantillons frittés, la technique de triple pesée est utilisée. Nous mesurons respectivement la masse de l'échantillon sec à l'air ( $m_s$ ), la masse de l'échantillon immergé dans l'éthanol absolu ( $m_i$ ), et la masse de l'échantillon humide imprégné au préalable sous vide d'éthanol ( $m_h$ ). Il est alors possible de calculer la densité relative finale ( $\rho$  %) avec l'équation suivante :

$$\rho \% = \frac{m_s * \rho_{éthanol}}{(m_h - m_i) * \rho_{théorique}} * 100$$

Equation 2-1

## 2.2 Exploitation des courbes de densification

### 2.2.1 Densité relative calculée à partir du retrait

A partir de la densité finale à froid et des variations de hauteur (dans le cas de frittage conventionnel) ou de diamètre (dans le cas de frittage micro-ondes) de l'échantillon, il est possible d'estimer la densité relative instantanée.

Dans le cas du frittage conventionnel, cette méthode est décrite dans la thèse de D. Lance [Lance, 2004]. Cette correction prend en compte l'anisotropie comme le montre l'équation suivante :

$$\rho(t) = \frac{\left(1 + \frac{h_f - h_0}{h_0}\right) * \left(1 + \frac{\Phi_f - \Phi_0}{\Phi_0}\right)^2}{\left(1 + \frac{h(t) - h_0}{h_0}\right) * \left(1 + \alpha * \frac{h(t) - h_0}{h_0}\right)^2} * \rho_f$$

Equation 2-2

où  $\rho(t)$  est la densité instantanée de l'échantillon,  $\rho_f$  la densité finale,  $h_f$  la hauteur finale,  $h_0$  la hauteur initiale,  $h(t)$  la hauteur instantanée,  $\Phi_f$  le diamètre final,  $\Phi_0$  le diamètre initial, et  $\alpha$  le coefficient d'anisotropie du retrait défini par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{\Phi_f - \Phi_0}{\Phi_0} * \frac{h_0}{h_f - h_0}$$

Equation 2-3

Dans le cas du frittage micro-ondes, le suivi du retrait se fait par mesure des variations du diamètre de l'échantillon. En conséquence, la densité instantanée est déterminée par l'équation suivante :

$$\rho(t) = \frac{\left(1 + \frac{h_f - h_0}{h_0}\right) * \left(1 + \frac{\Phi_f - \Phi_0}{\Phi_0}\right)^2}{\left(1 + \frac{1}{\alpha} * \frac{\Phi(t) - \Phi_0}{\Phi_0}\right) * \left(1 + \frac{\Phi(t) - \Phi_0}{\Phi_0}\right)^2} * \rho_f$$

Equation 2-4

A cette courbe corrigée, on retranche la dilatation propre de l'alumine, ce qui permet une comparaison directe avec les courbes corrigée d'un « BLANC » obtenues par dilatométrie en frittage conventionnel.

## 2.2.2 Détermination des énergies d'activation apparentes

L'énergie d'activation apparente est un paramètre thermodynamique important pour l'analyse de frittage. Elle peut permettre d'identifier des « chemins différents », en termes de mécanisme ou suite de mécanismes entre les modes de frittage conventionnel et micro-ondes. L'énergie d'activation apparente peut être évaluée par plusieurs méthodes, y compris la méthode de *Constant Heating Rates* (CHR) et le concept de *Master Sintering Curves* (MSC), sur la base de frittage non-isotherme.

### 2.2.2.1 Méthode de *Constant Heating Rates* (CHR)

La vitesse de densification est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{d\rho}{dt} = A * \frac{e^{-Q/RT}}{T} * \frac{f(\rho)}{G^n}$$

Equation 2-5

Où  $A$  est un paramètre du matériau,  $f(\rho)$  est une fonction dépendant uniquement de la densité,  $G$  est la taille de grains et  $n$  est l'exposant de la taille de grains qui dépend du mécanisme de diffusion dominant. Wang et Raj [Wang, 1990] ont estimé l'énergie d'activation apparente de frittage ( $Q$ ) en mesurant la vitesse de densification à partir des expériences de frittage avec différentes vitesses de chauffage. Cette équation peut également s'écrire sous la forme :

$$\ln\left(T * \frac{d\rho}{dT} * \frac{dT}{dt}\right) = \frac{-Q}{RT} + \ln[f(\rho)] + \ln A - n * \ln G$$

Equation 2-6

Pour une valeur donnée de  $\rho$ , si  $G$  est supposé constant (ou ne dépend que de  $\rho$  lors du frittage), les courbes  $\ln(T * (dp/dT) * (dT/dt))$  en fonction de  $1/T$  sont des droites dont la pente est égale à l'énergie d'activation apparente  $Q$ . Des diagrammes d'Arrhenius à des valeurs fixes de la densité relative sont ensuite tracées à l'aide de plusieurs valeurs de  $\dot{\rho}$  à une densité  $\rho$  donnée obtenue à partir de différentes vitesses de chauffage. Dans notre travail, les diagrammes seront tracés pour des densités comprises entre environ 60 et 85 % de la densité théorique, correspondant ainsi au stade intermédiaire de frittage.

La méthode CHR suppose que la taille de grains dépend que de la densité, et non des rampes des cycles thermiques. Par conséquent, il est nécessaire de vérifier l'applicabilité de cette méthode sur la base de l'analyse de la trajectoire de frittage.

### 2.2.2.2 Méthode de *Master Sintering Curves* (MSC)

La méthode MSC [Su, 1996] est une analyse du frittage simple et fonctionnelle qui permet de prévoir le comportement en terme de densification d'un échantillon soumis à différents cycles thermiques.

Le modèle relie entre eux la vitesse de retrait linéaire d'un compact granulaire, les coefficients de diffusion aux joints de grains et en volume, la tension de surface et des variables liées à la microstructure du matériau :

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{\gamma\Omega}{kT} \left( \frac{\Gamma_v D_v}{G^3} + \frac{\Gamma_b \delta D_b}{G^4} \right)$$

Equation 2-7

où  $\gamma$  est l'énergie de surface,  $\Omega$  est le volume atomique,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température absolue,  $G$  est la taille moyenne des grains,  $t$  est le temps,  $L$  est la longueur de l'échantillon,  $D_v$  et  $D_b$  sont les coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains,  $\delta$  est l'épaisseur du joint de grains,  $\Gamma$  représente un facteur géométrique caractérisant la force motrice du frittage. En considérant que le retrait est isotrope, et que le frittage est gouverné par un seul mécanisme dominant, l'équation devient :

$$\frac{k}{\gamma\Omega\delta D_0} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho))^n}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt$$

Equation 2-8

La partie gauche de l'équation prend en compte des variables reliées à la microstructure (taille de grains  $G$  et densité  $\rho$ ), tandis que la partie droite dépend des conditions de chauffe des matériaux (Equation 2-9).

$$\theta(t, T(t)) \equiv \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt$$

Equation 2-9

S'il existe une énergie d'activation apparente unique, la relation entre  $\rho$  et  $\theta_i$  peut être écrite :

$$\rho_i = f(\theta_i)$$

Equation 2-10

où  $\theta_i$  représente les histoires thermiques des différents cycles utilisés. Dans ce cas, l'évolution de la taille de grains lors du frittage ne doit être dépendante que de la densité de l'échantillon.

A partir des données dilatométriques avec différentes vitesses de chauffage, nous utilisons un programme automatique développé en interne sur MATLAB (The MathWorks, Etats-Unis) pour modéliser la fonction qui fournit un ajustement optimal entre le coefficient de densification  $\Phi$  et le  $\log(\theta)$ . L'équation utilisée pour définir la *Master Sintering Curve* est :

$$\Phi = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_f - \rho_0} = \frac{1}{(1 + \exp\left(-\frac{\log(\theta) - a}{b}\right))^c}$$

Equation 2-11

où  $\rho$  est la masse volumique,  $\rho_0$  la densité à cru,  $\rho_f$  la densité finale, et  $a$ ,  $b$  et  $c$  des constantes liées à la courbe. L'énergie d'activation apparente de frittage peut aussi être déterminée par cette méthode.

### 2.2.3 Détermination des mécanismes de diffusion

Pour déterminer les mécanismes de diffusion qui interviennent dans le stade intermédiaire du frittage, il est possible d'exploiter les vitesses de densification en palier de température. Nous avons donc étudié la cinétique de densification en isotherme, le modèle géométrique développé par Coble [Coble, 1961] a été utilisé pendant le stade intermédiaire. A partir de ce modèle, dans le cas de diffusion en volume, la vitesse de densification relative peut être décrite comme [Kang, 2005] :

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \propto \frac{D_l \gamma_s V_m}{RTG^3}$$

Equation 2-12

et dans le cas de diffusion aux joints de grains, comme :

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \propto \frac{D_b \delta_b \gamma_s V_m}{RTG^4}$$

Equation 2-13

où  $D_l$  est le coefficient de diffusion en volume,  $\gamma_s$  l'énergie de surface spécifique du solide,  $V_m$  le volume molaire du solide,  $D_b$  le coefficient de diffusion aux joints de grains,  $\delta_b$  l'épaisseur de diffusion dans le cas du mécanisme aux joints de grains,  $G$  la taille de grains,  $R$  la constante universelle des gaz parfaits, et  $T$  la température absolue.

Si nous connaissons la relation entre la taille de grains et la densité (la trajectoire de frittage), nous pouvons déterminer l'exposant de la taille de grains, qui correspond au mécanisme de diffusion dominant.

Dans cette étude et selon les alumines et mode de frittage choisis, une à trois températures ont été testées, dans le stade intermédiaire de frittage.

### 2.3 Observation et caractérisation des microstructures

Les microstructures ont été observées pour déterminer la taille moyenne des grains, de façon à tracer des trajectoires de frittage (densité en fonction de la taille de grains). De plus, ces observations ont permis d'évaluer les gradients thermiques dans les pièces.

Le microscope électronique à balayage (JSM-6500F, JEOL, Japon ; SUPRA 55, Carl Zeiss, Allemagne) est utilisé pour observer les faciès de rupture et les sections polies des échantillons frittés. Chaque pièce est coupée (ou fracturée) en deux dans le sens parallèle à l'axe de compression.

Les microstructures des échantillons polis sont révélées par un traitement thermique à une température de 50~100 °C plus basse que celle de frittage. Pour cela, l'échantillon préalablement extrait de son enrobage de résine est introduit dans le four déjà stabilisé en température, puis retiré rapidement après 5 minutes. Ce traitement classique pour l'alumine permet de révéler les joints de grains sans détériorer les contours de la porosité, ni modifier la taille de grains.

La taille moyenne de grains est évaluée par la méthode des intercepts. 250 à 500 grains répartis en différents points sont comptés pour un échantillon, et un calcul de l'écart-type est pris pour estimer les fluctuations. Un facteur de correction statistique de 1,56 a été appliqué à la valeur de taille de grains mesurée [Mendelson, 1969].

#### 2.3.1 Cohérence entre les deux méthodes conduisant à des valeurs de taille de grains

Dans ce travail, nous avons choisi d'observer les faciès de rupture quand la faible densité conduit à des difficultés de polissage et d'attaque thermique, et que la rupture purement intergranulaire permet la visualisation facile des grains.

Nous avons cherché à montrer pour deux échantillons que les deux méthodes conduisent à des valeurs de taille de grains voisines. Pour illustrer cela deux exemples d'analyses, les faciès de rupture et les sections polies sont représentés sur la Figure 2-6. Elles montrent que même à densité élevée, le mode de rupture reste intergranulaire (si le grossissement de grains n'est pas très avancé). Le Tableau 2-3 montre que les valeurs de

taille de grains obtenues par les deux méthodes sont comparables. En conséquence, nous pouvons considérer que des trajectoires montrant des tailles de grains obtenues par ces deux méthodes, suivant le mode de rupture rencontré, sont fiables.

### 2.3.2 Evaluation du gradient thermique

Comme mentionné précédemment, la mesure de température est seulement faite sur la surface d'échantillon. Le gradient de taille de grains des échantillons frittés est analysé dans ce travail, ce qui permet de mettre en évidence le gradient thermique à l'intérieur de l'échantillon.

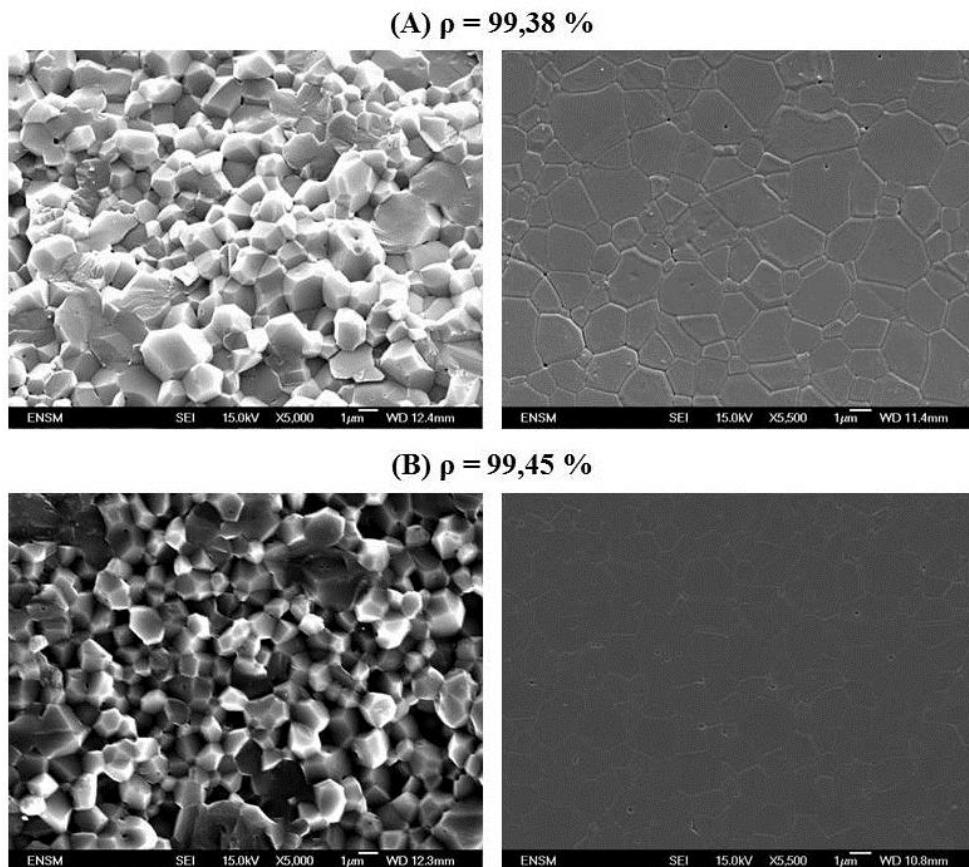


Figure 2-6. Comparaison des observations réalisées en microscopie électronique à balayage sur les faciès de rupture et les sections polies.

Tableau 2-3. Comparaison des valeurs de taille de grains obtenus par les deux méthodes.

Densité relative	Méthode	Nombre de grains	Taille de grains
99,38 %	<i>Faciès de rupture</i>	451	$2549 \pm 221$ nm
	<i>Sections polies</i>	309	$2545 \pm 268$ nm
99,45 %	<i>Faciès de rupture</i>	338	$1702 \pm 117$ nm
	<i>Sections polies</i>	431	$1676 \pm 155$ nm

Le gradient de taille de grains est respectivement analysé dans la direction radiale sur des échantillons frittés en conventionnel et par micro-ondes, comme le montre la Figure 2-7. A partir de cette figure, nous pouvons obtenir les résultats suivants :

- Les réductions de la taille de grains au bord dans chaque schéma indiquent une relaxation de la densité initiale après le pressage uniaxial ;
- Si l'on compare dans la direction radiale, les deux schémas obtenus par les deux méthodes de frittage, une tendance pourra être trouvée quand même : l'échantillon fritté par micro-ondes a une microstructure plus homogène par rapport à celui fabriqué en frittage conventionnel. Cet avantage est dû au chauffage volumique sous micro-ondes ;
- Dans tous les cas, en frittage micro-ondes ou conventionnel, et en prenant en compte les écart-types de détermination des tailles de grains, le gradient thermique à l'intérieur de l'échantillon peut être considéré comme faible. Par conséquent, les études à partir de l'exploitation des courbes de densification sont fiables.

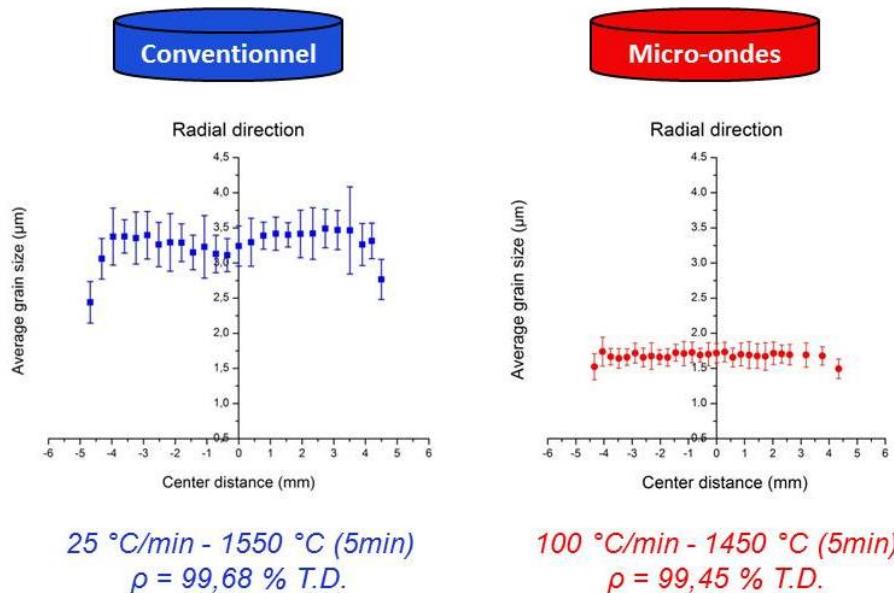


Figure 2-7. Distribution de taille de grains à l'intérieur de l'échantillon fritté.



# Chapitre 3

Etude Expérimentale

&

Discussion Générale



### **3.1 Comparaison du frittage par micro-ondes et du frittage conventionnel de l'alumine : effet du dopant MgO et de la surface spécifique de la poudre**

Dans cette section, l'étude porte sur le frittage de différentes alumines. Il s'agit ici de mettre en évidence et d'expliquer l'effet bénéfique des micro-ondes sur le phénomène de densification.

Dans cette première étude, notre attention est concentrée sur la phénoménologie de frittage par micro-ondes de l'alumine, en fonction des paramètres de la poudre : la surface spécifique ( $1 \text{ à } 15 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et la teneur en ajout de MgO (0 à 4000 ppm en pds). Les essais sont menés en parallèle en frittage conventionnel et en frittage par micro-ondes multimodes, en utilisant le même cycle de frittage (rampe de montée en température de  $25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , température de frittage de  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$  avec palier de 5 min). Cette comparaison permet de quantifier de façon précise l'effet dû au seul champ électromagnétique sur la densification des poudres d'alumine. Les effets liés à la réactivité de la poudre et la teneur en dopant MgO sont ici discutés.

Cette comparaison à cycle thermique équivalent pour les deux modes de frittage est une démarche originale par rapport aux travaux de la littérature, dans lesquels les auteurs s'attachent plutôt à montrer l'intérêt des micro-ondes à travers la rapidité des cycles que permet cette technique. Notre étude a montré clairement les influences bénéfiques de la présence du dopant MgO et de l'augmentation de la surface spécifique des poudres sur le gain micro-ondes au cours de la densification. De plus, dans cet article, les écarts de densité au cours de la densification permettent de mettre en évidence que l'effet micro-ondes sur la densification est plus important pendant le stade intermédiaire de frittage. Ce premier article permet donc de confirmer l'intérêt d'étudier l'influence des paramètres poudres et dopant dans le cadre du frittage micro-ondes.



## Publication

**Fei Zuo**, Claude Carry, Sébastien Saunier, Sylvain Marinel, Dominique Goeriot.

***Comparison of the microwave and conventional sintering of alumina: effect of MgO doping and particle size.***

*Journal of the American Ceramic Society* 2013; **96**: 1732-1737.



# Comparison of the Microwave and Conventional Sintering of Alumina: Effect of MgO Doping and Particle Size

Fei Zuo,<sup>‡</sup> Claude Carry,<sup>§</sup> Sébastien Saunier,<sup>‡,†</sup> Sylvain Marinel,<sup>¶</sup> and Dominique Goeuriot<sup>‡</sup>

<sup>‡</sup>Centre Sciences des Matériaux et des Structures, CNRS-UMR 5307, ENS Mines de St-Etienne, 42023 St-Etienne, France

<sup>§</sup>Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés, CNRS-UMR 5266, Grenoble INP/Université Joseph Fourier, 38402 St-Martin-d'Hères, France

<sup>¶</sup>Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux, CNRS-UMR 6508, ENSICAEN, 14050 Caen, France

The effects of MgO doping and specific surface area of powder on microwave sintering behavior of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were investigated. A comparative study was simultaneously achieved in conventional and microwave heating with an identical thermal process. The experimental results show that both MgO and particle size have significant influence on microwave enhancement in the densification of the alumina samples. It is found that an amount of MgO surrounding the solubility limit in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or leading to second phase precipitation of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel induces more significant microwave enhancement. A significant microwave gain in densification is also observed while powder has a high specific surface area. These results indicate that the enhancements during microwave sintering processes are associated with the formation of lattice defect and with the increase in concentration of grain-boundary region.

## I. Introduction

### (1) Microwave Sintering

FOR some decades, microwave sintering process has attracted increasing interest among researchers worldwide.<sup>1</sup> Conventional sintering involves radiant heating elements which lead to conductive and convective heating phenomena, whereas the microwave heating is mostly a volumetric heating process, thanks to the coupling between microwave and materials. Compared with conventional sintering, this technology can provide materials with finer microstructure and improved properties, while reducing energy consumption.<sup>2,3</sup> For these reasons, microwave sintering is regarded as a powerful method for producing ceramic materials.

Numerous studies have shown the lowering of sintering temperature under microwaves, in comparison with conventional sintering.<sup>4–6</sup> The authors usually considered that the microwave electromagnetic field would accelerate the grain-boundary diffusion, decrease the sintering activation energy, and then increase the densification rate. The experimental results of Freeman *et al.*<sup>7</sup> support the idea of a specific effect of microwaves on diffusion mechanisms and hence on sintering kinetics. They pointed out that the microwave field can enhance the ionic conductivity and a high-frequency electric field can promote the migration of the charged vacancy at the grain surface, thereby enhancing the sintering process. Rybakov and Semenov<sup>8</sup> suggest that microwaves exert an additional driving force for mass transport in solids,

called ponderomotive force. Those phenomena may be responsible for enhanced sintering rate and grain growth, and are usually related to the “microwave effect” often mentioned.<sup>9</sup>

The microwave heating technology has been successfully used to sinter alumina-based ceramics, which are widely used because of their high hardness and good mechanical properties at high temperature.<sup>9–14</sup> However, most of the works lacked systematic comparison for a series of alumina between conventional and microwave sintering under the same thermal cycle. Due to the limitations of the microwave equipment and methods, the densification process in microwave sintering could not be continuously followed. In addition, the various parameters, for example, heating configuration (multimode or single mode cavities of various geometries), the use or not of a susceptor, the differences in term of sample positions and resonant mode, may make it difficult to compare and discuss the results obtained through different studies.

### (2) Grain-Boundary Segregation and Precipitation Map of MgO-Doped Alumina

To clearly figure out the effect of MgO dopant on alumina during its microwave sintering, it may be useful to review its role as dopant into alumina during conventional sintering. The fact that MgO doping enhances diffusion and hence sintering rate of alumina could be explained by quite well-established phenomena.<sup>15</sup> As a general summary, below the solid solubility limit, MgO promotes the densification and grain growth during sintering of alumina by increasing the concentration of point defects leading to lattice diffusion enhancement. Above the MgO solubility limit in alumina, the additional amount of MgO reacts with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forming spinel phase (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) that precipitates at the grain boundaries. These spinel precipitates reduce the grain-boundary mobility and inhibit grains growth. A segregation and precipitation map obtained at 1500°C was proposed by C. Carry, C. Legros, P. Bowen, and S. Lartigue, “Grain Boundary Segregation and Precipitation Map: Application to Doped Alumina,” unpublished data to account for these phenomena (Fig. 1). Based on this map, the different states under which a doping element may be distributed are shown. It can be noticed that the transition between “solid solution–segregation” and “segregation–precipitation” at grain boundaries depends on dopant content and grain size.

In view of this map, investigations associated with different doping amounts of MgO for the same particle size of powder and different grain sizes on the same doping level are worth.

This study aims to investigate the microwave sintering process by using a novel method, applying identical thermal

R. Bordia—contributing editor

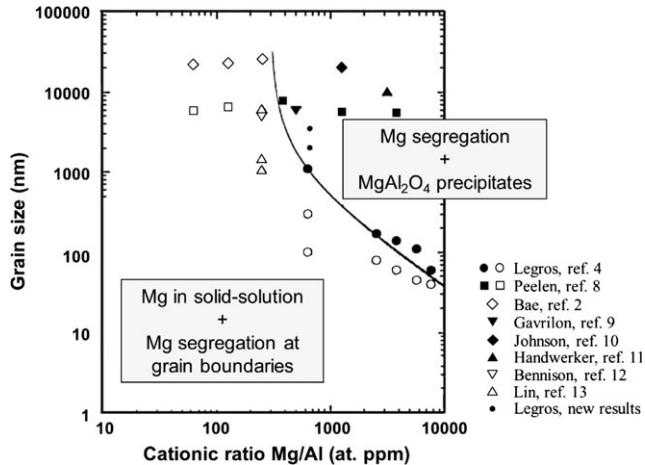


Fig. 1. Segregation and precipitation map of MgO-doped alumina based on the results in the literature.

cycles in microwave sintering and conventional sintering. As a result, with identical thermal cycles, alumina (with different doping contents and particle sizes) was sintered by both microwave and radiant furnace. Based on that, it has been discussed the issues related to the enhancement of alumina sintering through microwave heating. The relationships between the microwave sintering enhancement and the nature of the alumina powder (doped or undoped, particle size) could be meaningful for the understanding of the so-called microwave effect.

## II. Experimental Procedure

### (1) Sample Preparation

High purity commercial  $\alpha$ -alumina powders (Baikalox, Bajkowski International, La Balme-de-Sillingy, France), pure or MgO-doped, were used as starting materials in this study. The alumina of CR15 contains 10 wt% of transitional  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The transmission electron microscopy observation (Fig. 2) on a JEOL JEM-3010 (Tokyo, Japan) microscope running at 300 kV obviously shows the presence of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  agglomerates in CR15-500 powder.

The starting powders were mixed with 1.5 wt% polyvinyl alcohol (Rhodoviol 4/125; Prolabo, Fontenay-sous-Bois, France) and 1.5 wt% polyethylene glycol (Mw 1500; Prolabo, Fontenay-sous-Bois, France), and then were shaped into disks by uniaxial pressing (12 mm diameter  $\times$  4 mm thickness for microwave sintering and 8 mm diameter  $\times$  4 mm thickness for conventional sintering).

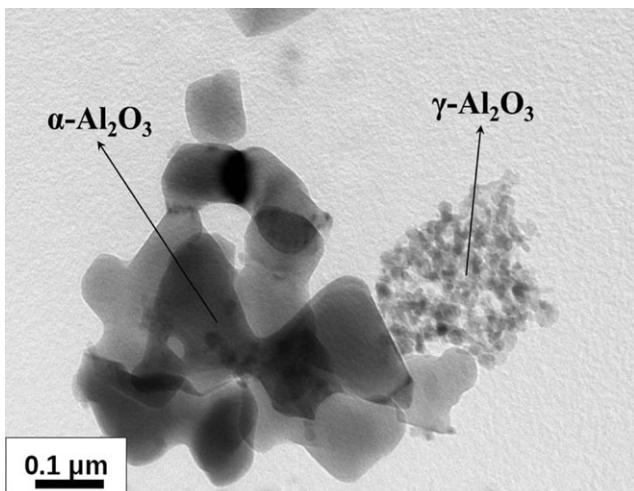


Fig. 2. TEM bright field image of CR15-500 powder.

ter  $\times$  4.5 mm thickness for conventional sintering) at 380 MPa for microwave sintering or at 400 MPa for conventional sintering to achieve a similar green density. The binder was removed by heating at 2°C/min to 600°C with a dwell of 1 hour in air, and weight losses during binder removal were about 3.6%. The green bodies had a density from 49.6% to 55.7% of T.D. (Table I, where  $S_{\text{BET}}$ ,  $\Phi_{\text{BET}}$ ,  $\rho_0$ , and  $\rho_f$  are, respectively, specific surface area, particle size from the specific surface area, green density, and sintered density.).

In view of Fig. 1, five points were selected, CR6-pure, CR6-500, CR6-4000, CR1-500, and CR15-500. CR6-pure, CR6-500, and CR6-4000 powders have the same particle size. CR6-pure is magnesia free, CR6-500 (with 500 wt ppm addition) is in the solid-solution region where the Mg is in both alumina lattice and segregated at surfaces and interfaces. At least, the MgO concentration in CR6-4000 is such that precipitation of spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  is expected, while some Mg could still segregate at grain boundaries. These three compositions as described above include the different distinct regions identified in Fig. 1. CR1-500 and CR15-500 have the same doping amount (in the solid-solution and segregation region), but different particle sizes, to investigate the influence of particle size on the microwave sintering of magnesia-doped alumina.

### (2) Configuration of Microwave Heating and Measuring System

The original microwave multimode cavity used in this study is of dimension 430 mm  $\times$  430 mm  $\times$  490 mm, connected with a generator 2.45 GHz, ~2 kW (GMP20K; SAIREM, Neyron, France). Through a large number of experiments, Žymeka *et al.*<sup>16</sup> improved the method and designed a process, including a novel noncontact measuring device for the *in situ* measurement of the shrinkage during hybrid microwave sintering. Through the combination of a high-resolution CCD camera (SLC2050MTLGC; 14-bit, 1600  $\times$  1200, SVS-VISTEK, Seefeld, Germany), two infrared pyrometers (5G-1007 and 5R-3015; IRCON, Santa Cruz, CA) and LabVIEW software (National Instruments, Austin, TX), it is achievable to get both the shrinkage and the surface temperature distribution, during the overall microwave heating cycle. This contactless method has neither interference with the electromagnetic field nor charge application on samples. This is very important for the analysis of the microwave sintering process. Furthermore, by using LabVIEW software, microwave generator and the thermal process can be precisely controlled, which makes the comparison with conventional sintering to be possible.

### (3) Sintering Experiments and Characterization

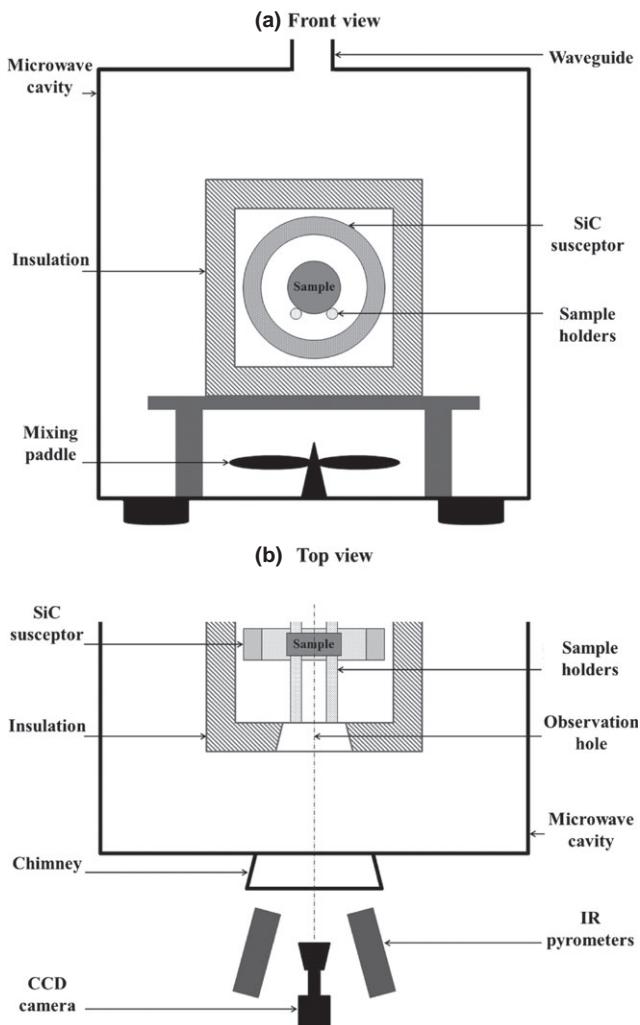
Green samples were conventionally sintered in a dilatometer (Setsys 16/18; SETARAM, Caluire, France) and in the microwave furnace mentioned above. A heating rate of 25°C/min and a holding time of 5 min at 1550°C were used in this study.

Because of the low dielectric loss factor ( $\tan \delta$ ) of alumina at room temperature, a SiC ring was used as susceptor during the microwave sintering cycle, for starting the heating. The overall microwave sintering apparatus with its instrumentation is shown in Fig. 3.

Densities and densification rate were computed from the final densities measured by Archimedes method and from the recorded shrinkage data. The measurement deviations were between 0.05% and 0.2%. The microstructures of sintered samples were observed using scanning electron microscopy (JSM-6500F; JEOL) on fractured surfaces. The average grain size ( $G$ ) for each sintered sample is listed in Table I. It was measured by the linear intercept technique on at least 500 grains on fractured surfaces. A statistical correction factor of 1.56 was applied to the measured apparent grain size.<sup>17</sup>

**Table I.** Sintering Processing Parameters for Alumina Doped with Different Contents of MgO. (C: Conventional; M: Microwave)

	MgO (wt ppm)	Mg/Al (at. ppm)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\Phi_{\text{BET}}$ (nm)	$\rho_0$ (%)	$\rho_f$ (%)	$G$ ( $\mu\text{m}$ )	$T_{\text{sep}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta T_{\text{max}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	
CR6-pure	0	0	6	250	C	53.9	94.4	$1.55 \pm 0.13$	1100	27
					M	53.7	94.7	$1.59 \pm 0.13$		
CR6-500	500	632			C	51.2	97.6	$1.63 \pm 0.11$	995	44
					M	51.4	98.4	$1.69 \pm 0.12$		
CR6-4000	4000	5060			C	50.9	97.7	$1.63 \pm 0.08$	1005	40
					M	51.1	98.2	$1.69 \pm 0.11$		
CR1-500	500	632	$\leq 3$	1000	C	55.6	85.7	$1.00 \pm 0.05$	1060	—
					M	55.7	88.5	$1.04 \pm 0.07$		
CR15-500	500	632	15	100	C	49.6	98.5	$1.68 \pm 0.11$	975	50
					M	49.6	98.8	$1.69 \pm 0.11$		

**Fig. 3.** Schematic of the hybrid microwave sintering and measuring system.

### III. Results

The densification behavior curves (densities) on microwave and conventional sintering of alumina are shown in Figs. 4 (A–C) and (E–G). According to the density curves, for a given temperature, the densities of all the samples under microwave sintering are higher than those under conventional sintering. This enhancement is more obvious for MgO-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  than for non-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . This is also noticed for powder having finer grain size: microwave seems to promote densification in a larger extent for CR15-500

than for CR1-500, compared with conventional sintering. From the density curves, the curves of the density differences between two sintered samples with the heating methods, ( $\text{Density}_{\text{MW}} - \text{Density}_{\text{Conv.}}$ ) versus  $\text{Density}_{\text{Conv.}}$ , have been plotted in Figs. 4 (D) and (H). This density difference is regarded as a parameter of evaluation of the microwave effect.

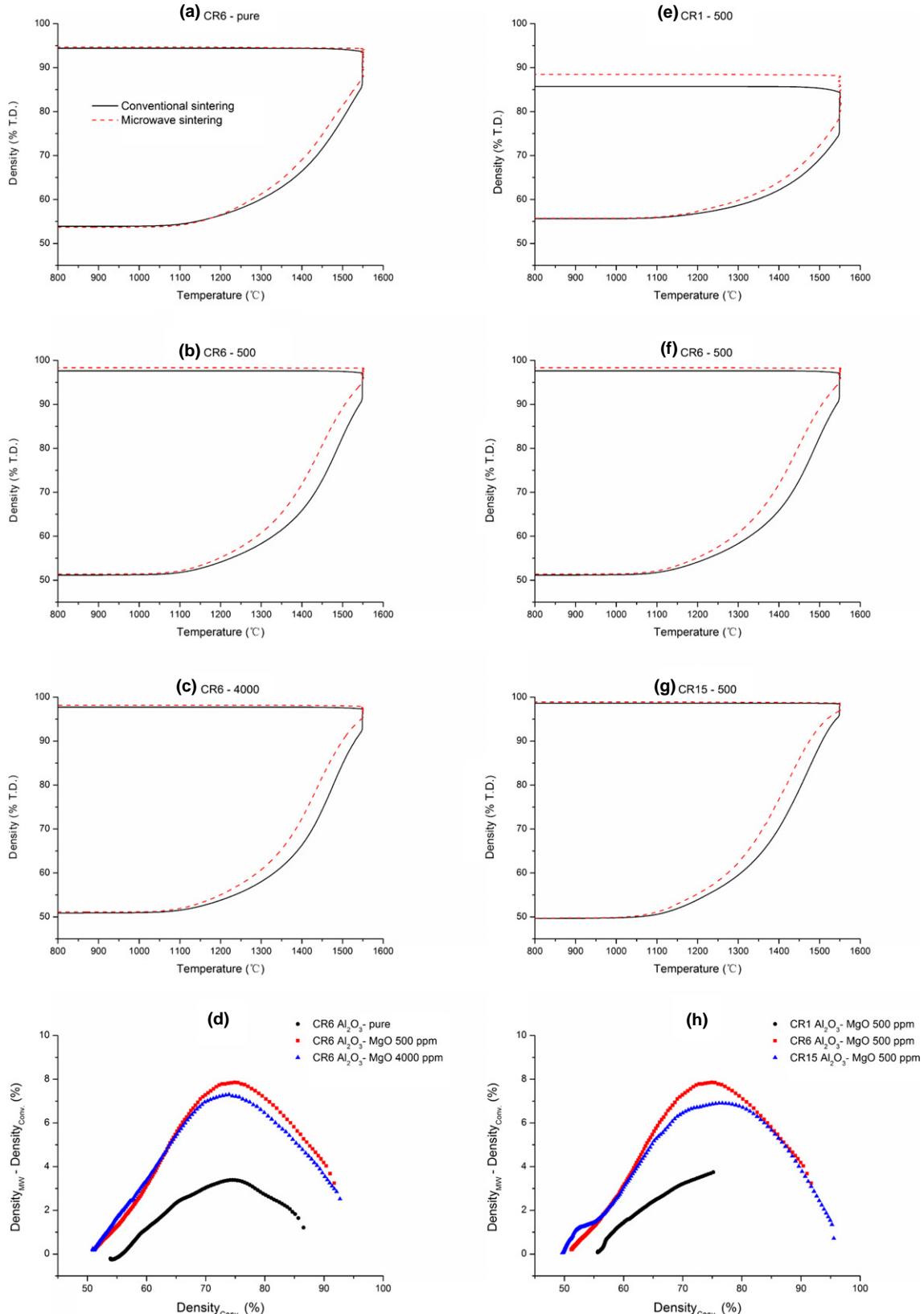
Figure 5 has been given as an example (CR6-500 and CR15-500) of densification rate curves during the sintering process. As shown in Fig. 5 (A), the densification rates between the conventional and the microwave sintering curves start to shift at a certain temperature, named  $T_{\text{sep}}$ . This means that the microwave effect on sintering is higher when the  $T_{\text{sep}}$  is lower. Otherwise, the microwave heating promotes the densification of the samples, which means higher densification rates are observed. The temperature for which the maximum densification rate is observed is labeled  $T_{\text{max}}$ . If microwaves promote sintering,  $(T_{\text{max}})_{\text{microwave}}$  should be lower than  $(T_{\text{max}})_{\text{conventional}}$ . The gap between them is  $\Delta T_{\text{max}} = (T_{\text{max}})_{\text{conventional}} - (T_{\text{max}})_{\text{microwave}}$ . Therefore, it can be defined that, lower  $T_{\text{sep}}$  and larger  $\Delta T_{\text{max}}$  are the signs of a more efficient microwave effect. The values,  $T_{\text{sep}}$ ,  $\Delta T_{\text{max}}$ , and final densities for all the samples are reported in Table I. According to this table, it can be seen that the presence of MgO makes the densification enhancement through microwaves promoted. This is also true for smaller grain size powder:  $T_{\text{sep}}$  and  $\Delta T_{\text{max}}$  are, respectively, smaller and higher when grain size is smaller (compare CR15-500 with CR1-500).

According to Fig. 4 (D), for undoped alumina, the density difference attains 3.4% at 74% of T.D. In the presence of MgO, however, it goes up to over 7%. These results, about the microwave effect intensity of the samples, are in good agreement with those already reported in terms of  $T_{\text{sep}}$  and  $\Delta T_{\text{max}}$  (Table I), and this demonstrates that the microwave effect on densification process of alumina is more efficient when MgO is added.

In addition, an increase in powder specific surface area (from  $\leq 3$  to  $6 \text{ m}^2/\text{g}$ ) leads to an increase in the density difference [Fig. 4(H)]. However, the effect is slightly lowered for the powder CR15-500. This phenomenon will be discussed further. It is also worth noting that, in the initial stage, an obvious shoulder was observed on the density difference curve of CR15-500. This shoulder results from the presence of transitional  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , which has a lower crystallinity than  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Figure 6 shows an example (CR6-500) of SEM micrographs of fracture surfaces of both conventionally and microwave-sintered samples. According to the average grain size shown in Table I, for each group of samples, microwave-sintered alumina has almost the same final grain size compared with conventionally sintered alumina, corresponding to its final density.

The average grain size of samples CR1 is finer than that of samples CR6 and CR15. This is due to the significant grain growth in the final stage of sintering for samples CR6



**Fig. 4.** Density curves of 6 m<sup>2</sup>/g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders with different levels of MgO (on the left): (a) 0, (b) 500 ppm and (c) 4000 ppm; and of 500 ppm MgO-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders with different specific surface areas (on the right): (e)  $\leq 3$  m<sup>2</sup>/g, (f) 6 m<sup>2</sup>/g, and (g) 15 m<sup>2</sup>/g. Density difference variation between microwave and conventional sintering as a function of conventionally sintered density: (d) 6 m<sup>2</sup>/g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder with different levels of MgO; (h) 500 ppm MgO-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder with different specific surface areas.

and CR15 comparing with sample CR1. Combined with the observations in Fig. 4, it can be supposed that the microwave effect mainly plays an important role on the intermediate stage of sintering, but not on the grain growth when samples are already in a dense state.

#### IV. Discussion

##### (1) Effect of MgO Doping

At low temperature, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly insulating and exhibits very low dielectric losses. As the temperature increases, the

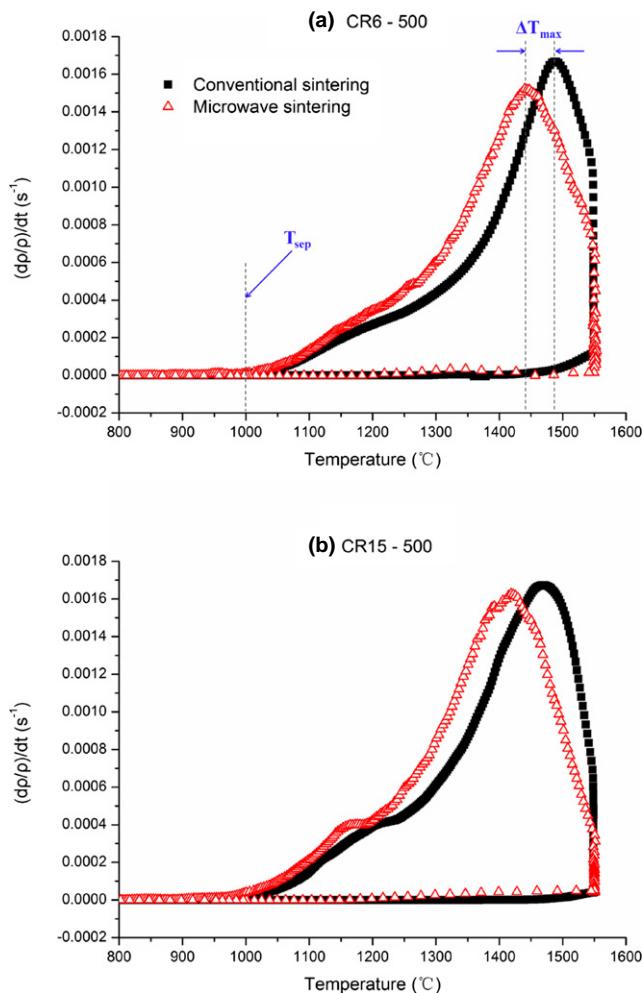


Fig. 5. Densification rate during the conventional and microwave sintering: (a) CR6-500 and (b) CR15-500.

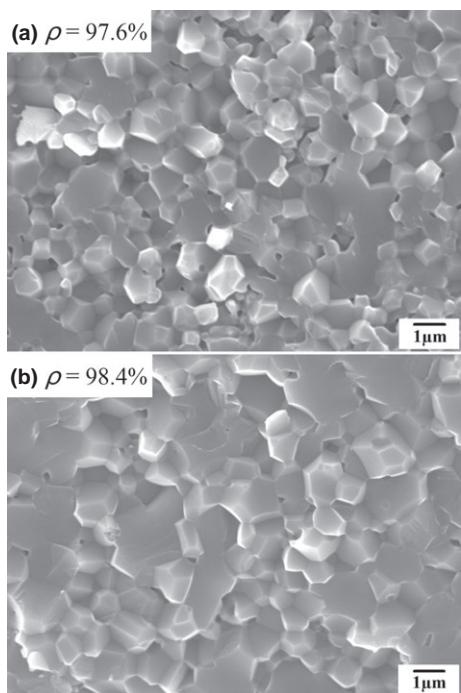


Fig. 6. SEM micrographs of fracture surfaces of CR6-500: (a) conventionally sintered sample and (b) microwave-sintered sample.

rise in conduction markedly increases the dielectric losses. It is often admitted that at  $\sim 600^\circ\text{C}$ , the loss factor ( $\tan \delta$ ) of alumina becomes high enough to allow it to be directly heated up through microwave interaction.<sup>†</sup> So alumina samples couple more effectively with microwave due to the increase in temperature. At the same time, the ionic transport at grain boundary may be enhanced by electromagnetic field.

After MgO is added to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as sintering aid, in the solid-solution region, the dissolution of MgO into  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lattice results in Schottky defects, according to the following equilibrium reaction:



based on this substitution, an increase in the concentration of  $\text{Mg}^{2+}$  in  $\text{Al}^{3+}$  sites ( $\text{Mg}_{\text{Al}}'$ ) as well as  $\text{O}^{2-}$  vacancies ( $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) concentration, likely leads to the increase in diffusion, so that the sintering could be promoted. The neutral defect, ( $\text{Mg}_{\text{Al}}' + V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ), which results from the difference in  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  valences, constitutes a dipole. These “dipoles” will occur orientational polarization due to the electromagnetic field at a high frequency. Consequently, MgO-doped alumina can couple microwave by both conductive loss and dipolar loss. This makes them to be heated by microwave energy more effectively. To a certain extent, mass transport rate is accelerated by the heating of localized charges and thus local temperature gradient.

CR6-500 shows the strongest microwave effect. A plausible reason is that the dopant value is approximate to the solubility limit of MgO in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at the sintering temperature.<sup>18</sup> In other words, CR6-500 could create more neutral defects (dipoles) during the heating process and thus couple much better with the electromagnetic field. Furthermore, a large number of charged particles and vacancies located in an inhomogeneous oscillating field area, not only oscillate at this frequency but also form the particle charge flux.<sup>8</sup> For this cause, the microwave energy induces an additional driving force in the vicinity of grain boundaries.

As shown in Fig. 1, an excessive MgO (after the saturation of dopant at both grain boundaries and in lattice) doped in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  leads to a microstructural transition from segregation at grain boundaries to precipitation of a second phase ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel). This phenomenon corresponds to the sample of CR6-4000 which behaves mostly similar to CR6-500. On one hand, the formation of spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  precipitates consumes some  $\text{Mg}^{2+}$  coming from alumina. As a result of the decrease in  $\text{Mg}^{2+}$  content, the charged vacancies concentration and the dielectric loss are lowered. On the other hand, some works pointed out that  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  is a better microwave absorber than  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>19</sup> In this article, we explain this phenomenon through the defect theory. In the present case, about 1.2 wt% of magnesium-aluminum oxide spinel exists in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as a second phase. Because it precipitates in the alumina matrix, a spinel rich in aluminum is formed. The dissolution of  $\text{Al}^{3+}$  into the  $\text{Mg}^{2+}$  sites in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  lattice results in Schottky defects. The equilibrium reaction can be expressed by the equation:



Similar to the previous case for  $(2\text{Mg}_{\text{Al}}' + V_{\text{O}}^{\bullet\bullet})$ , the neutral defect  $(2\text{Al}_{\text{Mg}}^{\bullet} + V_{\text{Mg}}'')$  also constitutes a dipole which is sensitive to the microwave field. Therefore, the sintering is promoted because of the enhancement of the coupling with microwave and the diffusion driven by the electromagnetic field. Based on the above aspects, for CR6-4000, the decrease in  $(2\text{Mg}_{\text{Al}}' + V_{\text{O}}^{\bullet\bullet})$  and increase in  $(2\text{Al}_{\text{Mg}}^{\bullet} + V_{\text{Mg}}'')$  may lead to the comparable effect to CR6-500.

<sup>†</sup>Based in part on the thesis submitted by K.H. Brosnan for the M.S. degree in materials science and engineering, Pennsylvania State University, PA, 2002.

## (2) Effect of particle size

The previous study indicated that the driving forces for vacancy motion in electromagnetic field can be enhanced near the surface or grain boundaries.<sup>8</sup> The comparison of the density difference curves [Fig. 4(H)] shows that the microwave enhancement in the densification of CR15-500 is slightly lower than that of CR6-500. Fang *et al.*<sup>20</sup> pointed out that the powder with higher reactivity leads to stronger microwave enhancement in densification. It means that the CR15-500 should have had the strongest microwave enhancement in this study. The difference between these two studies may be a result of the presence of MgO dopant. The smaller the particle size, higher is the grain boundaries' areas. As particle size decreases, the dopant concentration at grain boundaries also decreases. Compared to CR6-500, CR15-500 has more grain boundaries, but lack of lattice defects at the scale of grain (or grain boundaries), causing the densification process in not being persistent or efficient under microwave. Consequently, CR15-500 reaches a slightly lower peak intensity compared with CR6-500. In such a case, there may exist an optimum combination between dopant amount and crystallite size for best microwave sinterability, but this should be investigated in a future study.

**Effect of the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  phase:** The CR15 alumina powder contains 10 wt% transitional  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (nano-sized particles with diameters of  $\sim 10$  nm) (Fig. 2), which turns into  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (submicrometer-sized particles) between 1100°C and 1200°C, this phase transformation induces the shoulder to appear in the densification rate curves of CR15 [Fig. 5(B)].<sup>21</sup> Compared with  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  has a lower crystallinity. According to Fang *et al.*,<sup>20</sup> microwave enhancement in densification increased with the decrease in thermodynamical stability and crystallinity. Furthermore, Freim *et al.*<sup>22</sup> pointed that the microwaves could accelerate the phase transformation gamma-alpha. These results are in agreement with the observation of shoulder in the density difference curve of CR15 [Fig. 4(H)].

To conclude this discussion, it can be noted that Cologna *et al.*<sup>23</sup> demonstrated a significant effect of MgO dopant on flash-sintering of alumina. In that study, the alumina powder having a crystallite size of 100–300 nm, and doped with 0.25 wt% MgO (cationic ratio Mg/Al was about 3160 ppm) was taken. This starting powder corresponds to the region of transition “solid solution–segregation” and “segregation–precipitation” in Fig. 1. From those results and those in the present study, it can be supposed that the effect of magnesia on the sintering of alumina, concerning the different rapid sintering technologies, follows the same behavior: the choice of the MgO content at this transition region would permit the optimal control of the densification.

## V. Conclusion

In this article, a segregation-precipitation map of MgO-doped alumina based on results extracted from the literature has been explored and discussed in the frame of microwave sintering. This map is meaningful to identify the form of the MgO dopant in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and hence the analysis, in view of microstructures and sintering paths, can be done. In addition, a comparative study of conventional and microwave sintering of pure alumina or doped with different amounts of MgO and having different specific surface areas was done. The thermal routes were identical for both the sintering routes. The microwave sintering demonstrates a noticeable enhancement in the densification process and final density relative to conventional heating for all the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  taken. These results confirm the existence of the microwave effect during alumina densification. Furthermore, the dynamic variable feature of this enhancement was obviously shown by the continuous curves: the enhancement mostly acted in the intermediate stage of sintering when open porosity exists.

The presence of MgO as a dopant in alumina enhances diffusion through microwave heating. This is due to the increase in lattice defects, which could not only improve the coupling capability of material with microwave but also increase the concentration of space charge and vacancies. It means that local temperature gradient and vacancies migration induced by microwave field accelerate the mass transport and then the sintering process. In addition, the decrease in particle size of powders could be beneficial for the formation of inhomogeneous oscillating fields, enhancing mass transport. Therefore, lattice defects and particle size of powders are believed to play significant roles in the microwave effect. In this sense, the ponderomotive effect reported by Rybakov *et al.* is a plausible reason for microwave nonthermal effect.

## Acknowledgments

The authors thank Prof. Sabine Lay and Mr. Jérémie Croquesel at Grenoble INP-UJF for their support about the TEM image in this paper.

## References

- D. K. Agrawal, “Microwave Processing of Ceramics,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **3**, 480–5 (1998).
- M. Oghbaei and O. Mirzaei, “Microwave Versus Conventional Sintering: A Review of Fundamentals, Advantages and Applications,” *J. Alloy. Compd.*, **494**, 175–89 (2010).
- D. Grossin, S. Marinel, and J. G. Noudem, “Materials Processed by Indirect Microwave Heating in a Single-Mode Cavity,” *Ceram. Int.*, **32**, 911–5 (2006).
- R. Wroe and A. T. Rowley, “Evidence for a Non-Thermal Microwave Effect in the Sintering of Partially Stabilized Zirconia,” *J. Mater. Sci.*, **31**, 1919–26 (1996).
- J. Wang, J. Binner, and B. Vaidyanathan, “Evidence for the Microwave Effect During Hybrid Sintering,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [6] 1977–84 (2006).
- Y. V. Bykov, S. V. Egorov, A. G. Eremeev, V. V. Khlopstev, I. V. Plotnikov, K. I. Rybakov, V. E. Semenov, and A. A. Sorokin, “Effect of Microwave Heating in Nanostructured Ceramic Materials,” *Powder Metall. Met. Ceram.*, **49**, 31–41 (2010).
- S. A. Freeman, J. H. Booske, and R. F. Cooper, “Microwave Field Enhancement of Charge Transport in Sodium Chloride,” *Phys. Rev. Lett.*, **74** [11] 2042–5 (1995).
- K. I. Rybakov and V. E. Semenov, “Possibility of Plastic Deformation of an Ionic Crystal due to the Nonthermal Influence of a High-Frequency Electric Field,” *Phys. Rev. B*, **49** [1] 64–8 (1994).
- J. X. Wang, J. Binner, Y. X. Pang, and B. Vaidyanathan, “Microwave-Enhanced Densification of Sol-Gel Alumina Films,” *Thin Solid Films*, **516**, 5996–6001 (2008).
- Z. P. Xie, J. L. Yang, and Y. Huang, “Densification and Grain Growth of Alumina by Microwave Processing,” *Mater. Lett.*, **37**, 215–20 (1998).
- C. Zhao, J. Vleugels, C. Groffils, P. J. Luypaert, and O. Van Der Biest, “Hybrid Sintering With a Tubular Susceptor in a Cylindrical Single-Mode Microwave Furnace,” *Acta Mater.*, **48**, 3795–801 (2000).
- J. P. Cheng, D. Agrawal, Y. J. Zhang, and R. Roy, “Microwave Sintering of Transparent Alumina,” *Mater. Lett.*, **56**, 587–92 (2002).
- K. H. Brosnan, G. L. Messing, and D. K. Agrawal, “Microwave Sintering of Alumina at 2.45 GHz,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [8] 1307–12 (2003).
- F. Golestan-fard, M. Mazaheri, M. Aminzare, and T. Ebadzadeh, “Microstructural Evolution of a Commercial Ultrafine Alumina Powder Densified by Different Methods,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, 2593–9 (2011).
- S. J. Bennison and M. P. Harmer, “A History of the Role of MgO in the Sintering of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; pp. 13–49 in *Ceramic Transactions*, Vol. 7, Sintering of Advanced Ceramics. Edited by C. A. Handwerker, J. E. Blendell and W. A. Kaysser, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
- D. Źymeka, S. Saunier, J. Molimard, and D. Goeuriot, “Contactless Monitoring of Shrinkage and Temperature Distribution During Hybrid Microwave Sintering,” *Adv. Eng. Mater.*, **13**, 901–5 (2011).
- M. I. Mendelson, “Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** [8] 443–6 (1969).
- G. J. Peelen, “Influence of MgO on the Evolution of the Microstructure of Alumina,” *Mater. Sci. Res. Int.*, **10**, 443–53 (1975).
- I. Gómez, M. Hernández, J. Aguilar, and M. Hinojosa, “Comparative Study of Microwave and Conventional Processing of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Based Materials,” *Ceram. Int.*, **30**, 893–900 (2004).
- Y. Fang, J. P. Cheng, and D. K. Agrawal, “Effect of Powder Reactivity on Microwave Sintering of Alumina,” *Mater. Lett.*, **58**, 498–501 (2004).
- E. Sato and C. Carry, “Effect of Powder Granulometry and Pre-Treatment on Sintering Behavior of Submicron-Grained  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15**, 9–16 (1995).
- J. Freim, J. McKittrick, J. Katz, and K. Sickafus, “Microwave Sintering of Nanocrystalline  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,” *Nanostruct. Mater.*, **4**, 371–85 (1994).
- M. Cologna, J. S. C. Francis, and R. Raj, “Field Assisted and Flash Sintering of Alumina and its Relationship to Conductivity and MgO-Doping,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, 2827–37 (2011). □

### 3.2 Etude de la thermodynamique du frittage

L'étude des processus de frittage conventionnel et par micro-ondes conduite dans la première publication section 3.1 a mis évidence, du point de vue de la phénoménologie, un gain micro-ondes évident sur la densification pendant le stade intermédiaire du frittage de l'alumine. En plus de cette « analyse qualitative », afin de parfaire la compréhension des différences induites par la méthode de chauffage, une « analyse quantitative » est nécessaire. C'est donc l'objectif des articles suivants.

Le deuxième article présente, par la mise en œuvre des méthodes de *Constant Heating Rates* et de *Master Sintering Curves*, la détermination de l'énergie d'activation du stade intermédiaire de frittage en utilisant différentes vitesses de chauffage. Il tente de réaliser la première estimation systématique et fiable de l'énergie d'activation apparente en frittage par micro-ondes de l'alumine et d'expliquer la densification améliorée induite par le champ électromagnétique en termes de thermodynamique.

A partir de cette méthodologie, la valeur de l'énergie d'activation apparente correspondant au stade intermédiaire est presque 100 kJ/mol inférieure dans le cas du frittage micro-ondes de l'alumine, ce qui laisse supposer que le/les mécanismes de diffusion permettant la densification sont favorisés sous champ micro-ondes.

Notre travail s'inscrivant dans un projet collaboratif sur le frittage micro-ondes des phases alumine et oxyde de zinc (Furnace), la même méthodologie a été appliquée à ZnO, qui a des propriétés diélectriques différentes et donc une réponse aux micro-ondes différente par rapport à l'alumine. Contrairement à l'alumine, la présence des micro-ondes favorise la densification, mais augmente l'énergie d'activation apparente parallèlement. Il est donc présumé que l'effet micro-ondes sur la diffusion dépend aussi des propriétés diélectriques du matériau, ce qui pourrait conduire dans ce cas à un changement de mécanisme de diffusion sous champ micro-ondes.



## Publication

**Fei Zuo**, Alexandre Badev, Sébastien Saunier, Dominique Goeuriot, Romain Heuguet, Sylvain Marinel.

***Microwave versus conventional sintering: estimate of the apparent activation energy for densification of  $\alpha$ -alumina and zinc oxide.***

*Journal of the European Ceramic Society* 2014; **34**: 3103-3110.





# Microwave versus conventional sintering: Estimate of the apparent activation energy for densification of $\alpha$ -alumina and zinc oxide

Fei Zuo <sup>a,1</sup>, Alexandre Badev <sup>b,1</sup>, Sébastien Saunier <sup>a,\*</sup>, Dominique Goeuriot <sup>a</sup>, Romain Heuguet <sup>b</sup>, Sylvain Marinel <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Centre Sciences des Matériaux et des Structures, CNRS-UMR 5307, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 158 cours Fauriel, 42023 St-Etienne, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux, CNRS-UMR 6508, ENSICAEN, 6 Bd du Maréchal Juin, 14050 Caen, France

Received 27 February 2014; received in revised form 27 March 2014; accepted 2 April 2014

Available online 1 May 2014

## Abstract

A comparative study between the conventional and 2.45 GHz microwave multimode sintering behavior of insulator ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and semi-conductive ceramic (ZnO) was systematically investigated. The apparent activation energy of nonisothermal sintering was determined by way of the Arrhenius plot of densification data at constant heating rates (CHR) and the concepts of Master Sintering Curves (MSCs), respectively. During microwave densification process, the apparent activation energy was about 90 kJ/mol less than the value for conventional sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> applying these two estimation methods. However, an opposite result was obtained in the case of ZnO, although its densification process had been also accelerated by microwave as well as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The significant differences in activation energy give a good proof of the difference in diffusion mechanism induced by the electromagnetic field underlying microwave sintering.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Microwave processing; Sintering; Activation energy;  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ZnO

## 1. Introduction

In order to achieve rapid heating, low sintering temperature and low processing cost, microwave-assisted process has received intensive interests for sintering various ceramic materials.<sup>1–3</sup> Thanks to the coupling between electromagnetic fields and materials, microwave sintering provides the possibility to heat volumetrically samples. As a result, the microwave energy is mostly absorbed within the bulk in many solids, leading to improved thermal efficiency and much higher heating rates. A homogeneous temperature distribution within the solid is subsequently achievable when microwave is used as a source of energy. Otherwise, high heating rates are useful to get low grain size and so to improve the properties of the products.

Homogeneous temperature fields are also beneficial to decrease the thermal stress into the sample being heat treated.

Enhanced densification behaviors were often reported in microwave process.<sup>4,5</sup> A significant decrease in process temperature and density differences between microwave and conventionally sintered samples have been demonstrated, especially in the intermediate stage of sintering.<sup>6</sup> The authors usually considered that the microwave electromagnetic field would accelerate the mass transport and then increase the densification rate, so-called “microwave effect”. However, the reason for microwave-enhanced diffusion is still debatable. Most of the works lack systematic comparison for ceramic materials between conventional and microwave sintering from a thermodynamic and kinetic point of view.

The apparent activation energy is an important thermodynamic parameter for sintering, this latter gives a clear insight of the different densification mechanisms being involved during sintering. The activation energy can be evaluated by several methods including the Arrhenius plot of the densification data

\* Corresponding author. Tel.: +33 477 420225; fax: +33 477 420249.

E-mail address: [saunier@emse.fr](mailto:saunier@emse.fr) (S. Saunier).

<sup>1</sup> These authors contributed to the work equally.

measured under constant heating rate conditions (CHR) or in using Master Sintering Curve Concept (MSC), based on non-isothermal sintering.<sup>7–9</sup> Both CHR and MSC methods assume that grain growth is only a density-dependent process. CHR method can give out the apparent activation energy evolutions for a given sintered density at different constant heating rates, while MSC method finds out the best fitting activation energy value of the whole densification process.

As functional ceramic materials, alpha-alumina and zinc oxide have gained much attention because of their wide range of applications. They have different dielectric properties, therefore their behavior under microwaves could be different. In the present work, we have used a systematic approach to compare the sintering behavior of  $\alpha$ -alumina and zinc oxide during their conventional sintering and microwave sintering. The objectives of this investigation were to evaluate the sintering apparent activation energy of these two materials based on non-isothermal conventional and microwave sintering using CHR and MSC methods. Based on these data, the differences in densification mechanisms between these two heating techniques will be carefully examined.

## 2. Materials and methods

High-purity commercial  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder (>99.99%, BWP-15, Baikowski International, France) with specific surface area of 19 m<sup>2</sup>/g was used as starting material. Cylindrical compacts (8 mm diameter  $\times$  4.5 mm thickness for conventional sintering and 12 mm diameter  $\times$  4 mm thickness for microwave sintering) were formed by uniaxial pressing at 400 MPa for conventional sintering and at 390 MPa for microwave sintering, respectively, in order to achieve a similar green density. The organic compound was removed by heating at 2 °C/min to 600 °C with a dwell of 1 h in air, and weight losses after this process were about 1.7%. The average density of green bodies was 52.3  $\pm$  0.2% of theoretical density (TD).

Concerning zinc oxide, high-purity commercial ZnO powder (>99.99%, 60 nm mean particle size, Alfa Aesar, Germany) was mixed with 1 wt% polyvinyl alcohol (Rhodoviol 4/125, Prolabo, France) in an agate mortar. Two set of samples were prepared respectively for the conventional and microwave multimode sintering. Both set of samples were shaped by uniaxial pressing at 110 MPa, followed by cold isostatic pressing (CIP) at 300 MPa. For the conventional sintering, initially ZnO powder was pressed into 7.5 mm diameter and 4 mm thickness pellets. For microwave sintering, ZnO powder was pressed into 11.5 mm diameter and 4 mm thickness pellets. Before sintering, the binder in the green ZnO pressed bodies was burned out by heating in air at 1.5 °C/min up to 500 °C, with dwell duration of 1 h. All samples had a green density of 64.4  $\pm$  0.3% of TD.

Conventional sintering experiments were carried out in air using a dilatometer (Setsys 16/18, SETARAM, France) at heating rates of 1.6, 4, 10 and 25 °C/min, those heating rates being usual for both Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO. Individually, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples were heated up to 1550 °C with a holding time of 5 min, whereas ZnO samples were heat treated up to 1050 °C, without dwell.

Microwave sintering was performed in a 3 kW, 2.45 GHz multimode microwave cavity (GMP30K, SAIREM, France), the dimension of the cavity being 430 mm  $\times$  430 mm  $\times$  490 mm. A SiC ring was used as susceptor to initially hybrid heat samples, especially for low-loss alumina, at relatively lower temperature. The configuration of the overall process, including the microwave heating cavity and the temperature measuring system was previously reported by Zuo et al.<sup>6</sup> Two infrared pyrometers (5G-1007 and 5R-3015, IRCON, USA) have been used to measure the temperature of the sample. In order to obtain the shrinkage curves, a CCD camera (SLC2050MTLGE, 14-bit, 1600  $\times$  1200, SVS-VISTEK, Germany) records the changes in the radius of the sample during its heating. This contactless system allows the *in situ* measurement of the shrinkage during the overall microwave sintering process. Using this contactless method and conventional thermodilatometry, the CHR and MSC approach has been implemented in both processes, conventional and microwave. In the case of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the temperature of sample was raised to 1550 °C and held at this temperature for 5 min, with a various and controlled heating rates (10, 25, 50 and 100 °C/min). In the case of ZnO, the same heating rates were used to achieve the maximum temperature of 1050 °C.

Densities and densification rate were deduced from the final densities measured by Archimedes' method with absolute alcohol as the liquid medium and from the recorded shrinkage data. The final density was averaged from at least three measurements. The microstructures of sintered alumina samples were observed by Scanning Electron Microscopy (SUPRA 55, Carl Zeiss, Germany) on fractured surfaces. In the case of ZnO, SEM micrographs were taken on 1  $\mu$ m polished and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> etched sample surfaces. Grain size measurements were carried out from SEM micrographs in using the following equation,<sup>10</sup>

$$G = 1.56 \times L \quad (1)$$

where  $G$  is the average grain size,  $L$  is the average grain boundary intercept length of nine random lines on two different micrographs of each sample. Each line accounts for about 30 grain interceptions.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Comparison of densification behaviors between conventional and microwave sintering

The evolution of the density and the densification rate as a function of temperature during conventional and microwave sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO, at different constant heating rates, are shown in Fig. 1. A common phenomenon is observed on both samples (ZnO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sintered in either conventional or microwave sintering techniques: the densification curves shift toward higher temperature with increasing heating rate. This implies a thermally activated process.

The heating rate of 25 °C/min is common from conventional to microwave sintering technique. As a consequence, with identical thermal cycle, the sintering behaviors between

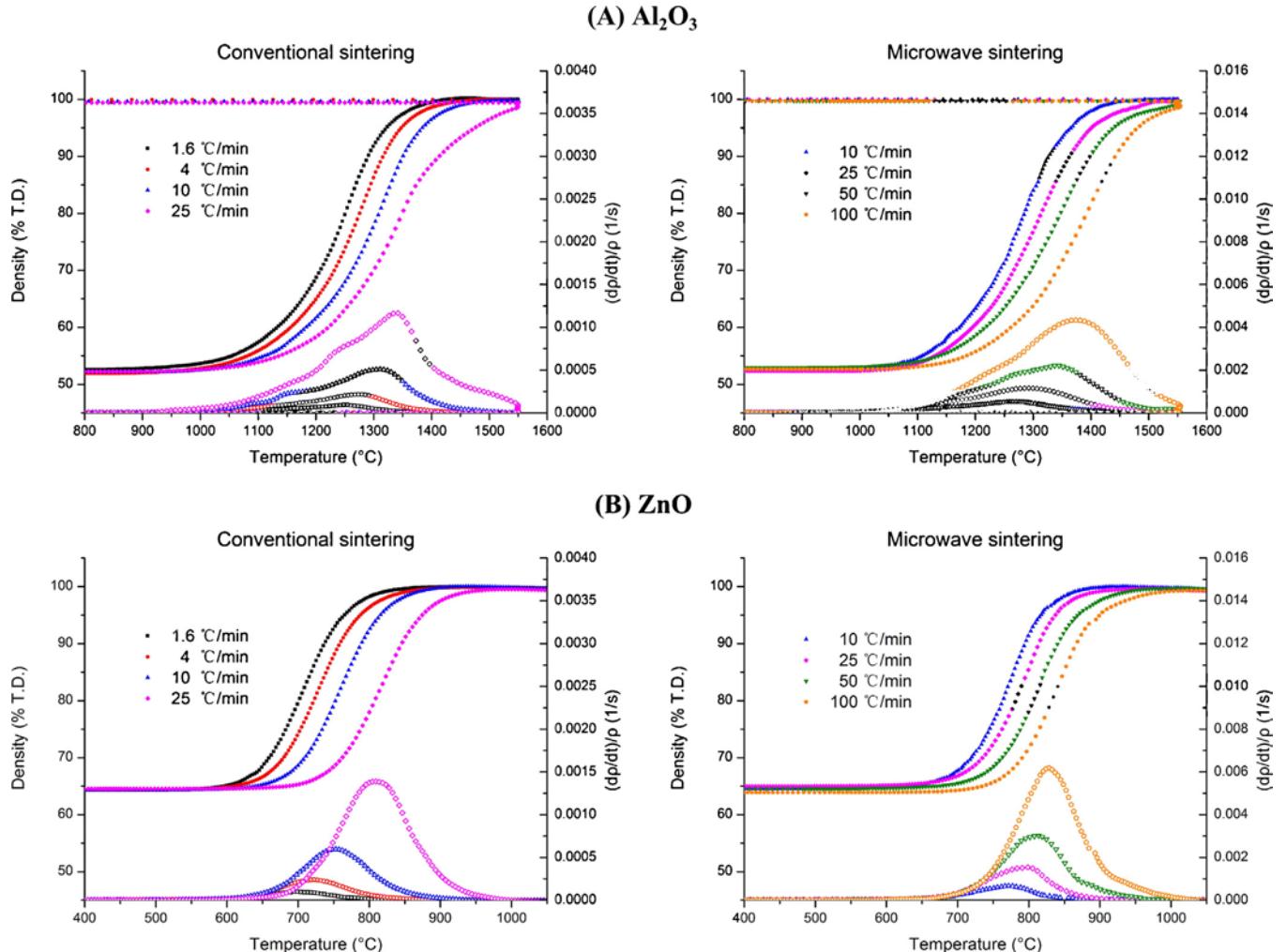


Fig. 1. Density and densification rate as a function of temperature during conventional (CS) and microwave (MW) sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A) and  $\text{ZnO}$  (B), at different constant heating rates.

these two heating techniques can be directly compared, being given the fact that the temperatures are comparable from one to the other technique. According to Fig. 1, in the case of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  heated at 25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , microwave heating promotes the densification rate of the samples, and then reaches the top densification rate at 1293  $^{\circ}\text{C}$ , which is 46  $^{\circ}\text{C}$  lower than that obtained under conventional heating. For  $\text{ZnO}$ , a similar result is obtained, the densification rate peak is 12  $^{\circ}\text{C}$  lower under microwave heating than that observed on conventionally heated sample.

In order to better show the microwave enhancement on densification and its evolution, the curves of the density differences between microwave and conventionally sintered samples at the heating rate of 25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , ( $\text{Density}_{\text{MW}} - \text{Density}_{\text{CS}}$ ) versus  $T$ , has been plotted in Fig. 2.

Based on Fig. 2, the maximal density differences achieve  $\sim 8\%$  at 1335  $^{\circ}\text{C}$  and 815  $^{\circ}\text{C}$ , for respectively,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO}$ . These temperatures are in a range where intermediate sintering stage mostly takes place, for both materials. This clearly indicates that microwave-enhanced densification of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO}$  mainly occurs during the intermediate stage of sintering.

### 3.2. Evaluation of the activation energy of sintering

#### 3.2.1. Method of CHR

3.2.1.1. Description of the CHR approach. The densification rate is given by the following equation:

$$\frac{d\rho}{dT} = A \frac{e^{-Q/RT}}{T} \frac{f(\rho)}{G^n} \quad (2)$$

wherein  $A$  is a material parameter,  $f(\rho)$  is a function which depends only on the density,  $G$  is the grain size and  $n$  is the grain size exponent which depends on the dominant diffusion mechanism. Wang and Raj<sup>7</sup> estimated the apparent activation energy  $Q$  of sintering by measuring the densification rate from the constant heating rate sintering experiments, and for same density values, using the following equation:

$$\ln \left( T \frac{d\rho}{dT} \frac{dT}{dt} \right) = -\frac{Q}{RT} + \ln[f(\rho)] + \ln A - n \ln G \quad (3)$$

Assuming that the grain size depends only on the density after sintering,  $Q$  can be determined for a given density interval

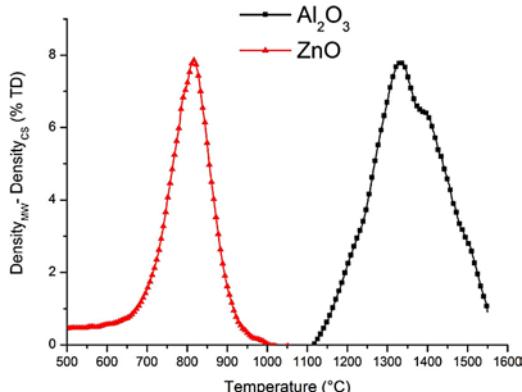


Fig. 2. Density difference variation between microwave (MW) and conventional (CS) heated samples versus sintering temperature.

from plots of the left-hand side of Eq. (3) vs  $1/T$ , for the different constant heating rates investigated.

**3.2.1.2. Validity of application of the CHR method.** The CHR method assumes that the grain size is only a density-dependent quantity.<sup>7</sup> In order to use the CHR method with confidence, it is important to check if our data are consistent with this criterion. For doing this, a simple investigation of microstructural evolution has been carried out. In the case of ZnO, we have sintered in a conventional and microwave furnaces respectively two set of samples using different heating rates ( $1.6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  for conventional sintering and  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  for microwave sintering), up to a density around 90% of TD. In this density range ( $\leq 90\%$  of TD), it may be assumed that the intermediate densification stage mostly takes place. In the case of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a sintering trajectory for the same starting powder used in this study has been reported (Fig. 3A), which indicates that there is no noticeable difference in the grain growth trajectory for samples sintered by any of the investigated methods or thermal cycles.<sup>11</sup> As observed from the Fig. 3B, for a given density below 90% of the TD, the ZnO sample density appears to be practically not dependent on the sintering history (heating rates/heating methods). For densities above 92%, samples sintered using both heating techniques exhibit well marked grain growth.

The microstructures of conventionally sintered and microwave sintered samples, of relative density around 90%, are shown in Fig. 4 as an example. To summarize, prior a density of 90% of TD, the grain growth for both materials follows a single path, depending on the density only, and not being affected by other parameters such as thermal sources or cycles.

**3.2.1.3. Analysis of CHR data.** As previously reported in the literature,<sup>6</sup> microwave enhancement on densification mostly acts at the intermediate stage of sintering. Fig. 2, on which is plotted the density differences versus the heating mode and the temperature, confirms this already reported fact. Combined with the results shown in Fig. 3, the CHR method has been used over a relative density range of 60–85% of TD for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and of 70–90% of TD for ZnO. The diagrams are shown in Fig. 5.

Table 1

Values of sintering activation energy estimated through the CHR and MSC methods. (CS: conventional sintering; MW: microwave sintering).

Method		$\text{Al}_2\text{O}_3$	ZnO
CHR	Density range (% TD)	60–85	70–90
	CS (kJ/mol)	$528 \pm 22$	$221 \pm 7$
	MW (kJ/mol)	$440 \pm 8$	$307 \pm 8$
MSC	Density range (% TD)	55–99	65–99
	CS (kJ/mol)	538	214
	MW (kJ/mol)	434	289

According to Fig. 5, at each density, the four points obtained at four heating rates are well aligned. The apparent activation energy for densification at each density could be determined from the slope of the linear fit plotted in Fig. 5. For both conventional (full lines) and microwave sintering (dotted lines), the slope variation with the density is very small. This indicates that over the density range investigated (in the intermediate stage of sintering), the sintering is activated by a single dominant diffusion mechanism, for which a unique apparent activation energy is found. This is evidenced in both conventional and microwave processes. The average apparent activation energy values evaluated on conventional sintering are  $528 \pm 22$  and  $221 \pm 7\text{ kJ/mol}$  for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and ZnO, respectively, and  $440 \pm 8$  and  $307 \pm 8\text{ kJ/mol}$  for those under microwave sintering (Table 1). For alumina, compared to the conventional process, the apparent activation energy for sintering is significantly lowered under microwaves, going from  $528 \pm 22$  to  $440 \pm 8\text{ kJ/mol}$ . The opposite is found for ZnO, for which the apparent activation energy varies from  $221 \pm 7\text{ kJ/mol}$  (CS) to  $307 \pm 8\text{ kJ/mol}$  (MW). These unexpected results will be discussed later when moving to the MSC methods. Otherwise, it is worth to mention that, for a given density, the lines for microwave sintering slightly shift toward low temperatures, when comparing with those under conventional sintering. This is in good agreement with the fact that microwaves would enhance solid state diffusion phenomena.

### 3.2.2. Method of MSC

**3.2.2.1. Description of the MSC concept.** The apparent activation energies of conventional and microwave sintering processes were determined using the MSC concept. In this approach, the density  $\rho$  is plotted as a function of  $\Theta$ , represented as:

$$\Theta(t, T(t)) \equiv \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (4)$$

where  $t$  is time,  $T$  is the absolute temperature,  $Q$  is the apparent activation energy for diffusion mechanism leading to sintering, and  $R$  is the gas constant. The right-hand side of Eq. (4) depends on the heating conditions of the materials. If there is single activation energy for which the functions:

$$\rho_i = f(\Theta_i) \quad (5)$$

(where  $i$  represents different thermal cycles) converge, then the fitted curve to the convergent ones is called Master Sintering Curve (MSC). In this case, the grain size should be independent

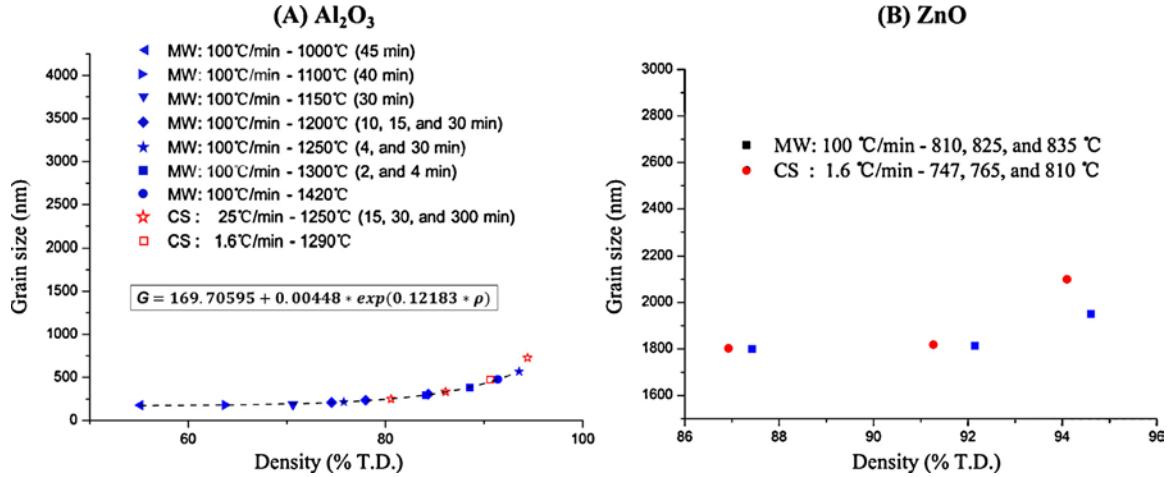


Fig. 3. Grain size (G) – Relative density ( $\rho$ ) trajectory of microwave-sintered (MW) and conventionally sintered (CS)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A)<sup>11</sup> and  $\text{ZnO}$  (B) samples.

of the thermal history, and depends only on the density of the sample. The relationship between the  $\rho$  and the  $\Theta$  is known as Master Sintering Curve.

**3.2.2.2. Construction of the MSCs.** In the present study, applying the theory of Eq. (4), the Master Sintering Curves for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO}$  powders were performed with the help of an automatic procedure developed at ENS Mines of St-Etienne. Based on the dilatometric data with different heating rates, this procedure can model the function which provides an optimal fit between the

densification parameter  $\Phi$  and the  $\ln \Theta$ . The equation used to define the MSC is:

$$\Phi = \frac{\rho - \rho_0}{1 - \rho_0} = \frac{1}{\left(1 + \exp\left(-\frac{\log(\Theta) - a}{b}\right)\right)^c} \quad (6)$$

where  $\rho$  is the density,  $\rho_0$  is the green density, and  $a, b$  and  $c$  are constants related to the curve. The MSCs of the two materials sintered with both methods were determined (Fig. 6).

In view of the MSCs shown in Fig. 6, it can be found that a good fitting was found based on the densification data recorded

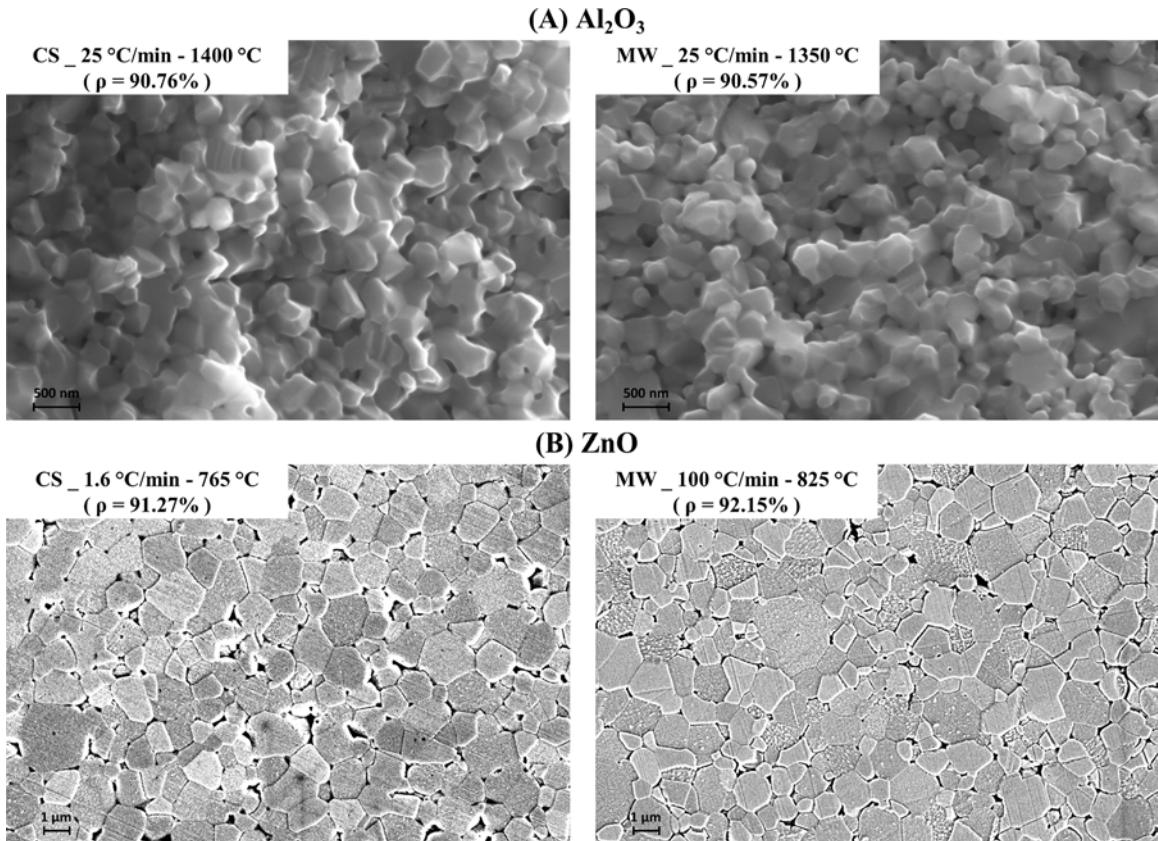


Fig. 4. SEM micrographs of conventionally sintered (CS) and microwave sintered (MW) samples, of relative density around 90%: (A) alumina, and (B) zinc oxide.

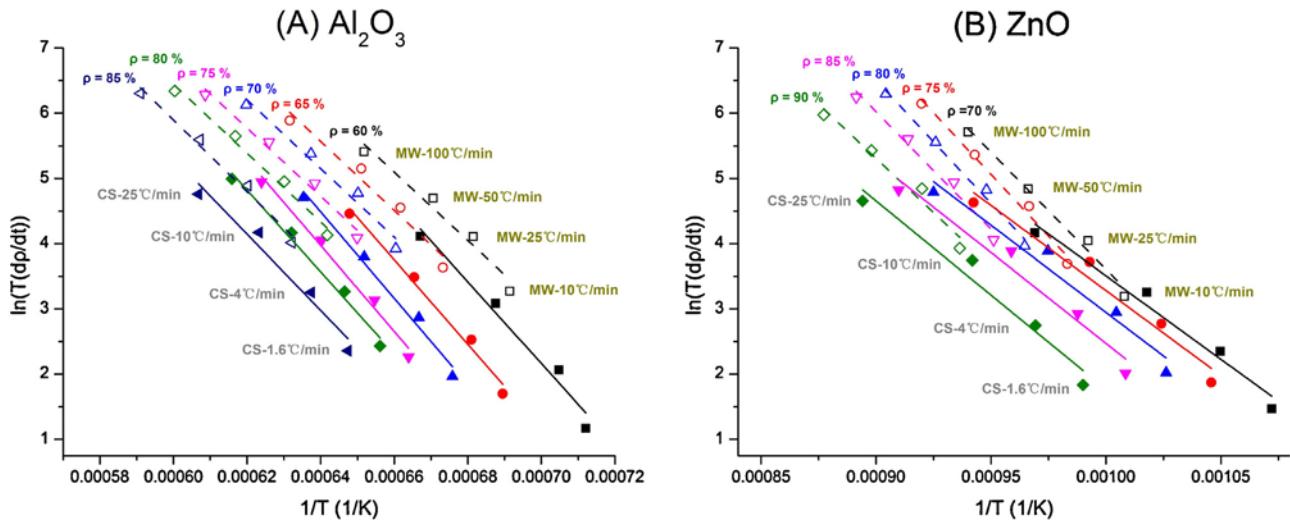


Fig. 5. Arrhenius plots of densification data to estimate the activation energy using different constant heating rates at given relative density, for the microwave and conventional sintering of (A)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (B)  $\text{ZnO}$ .

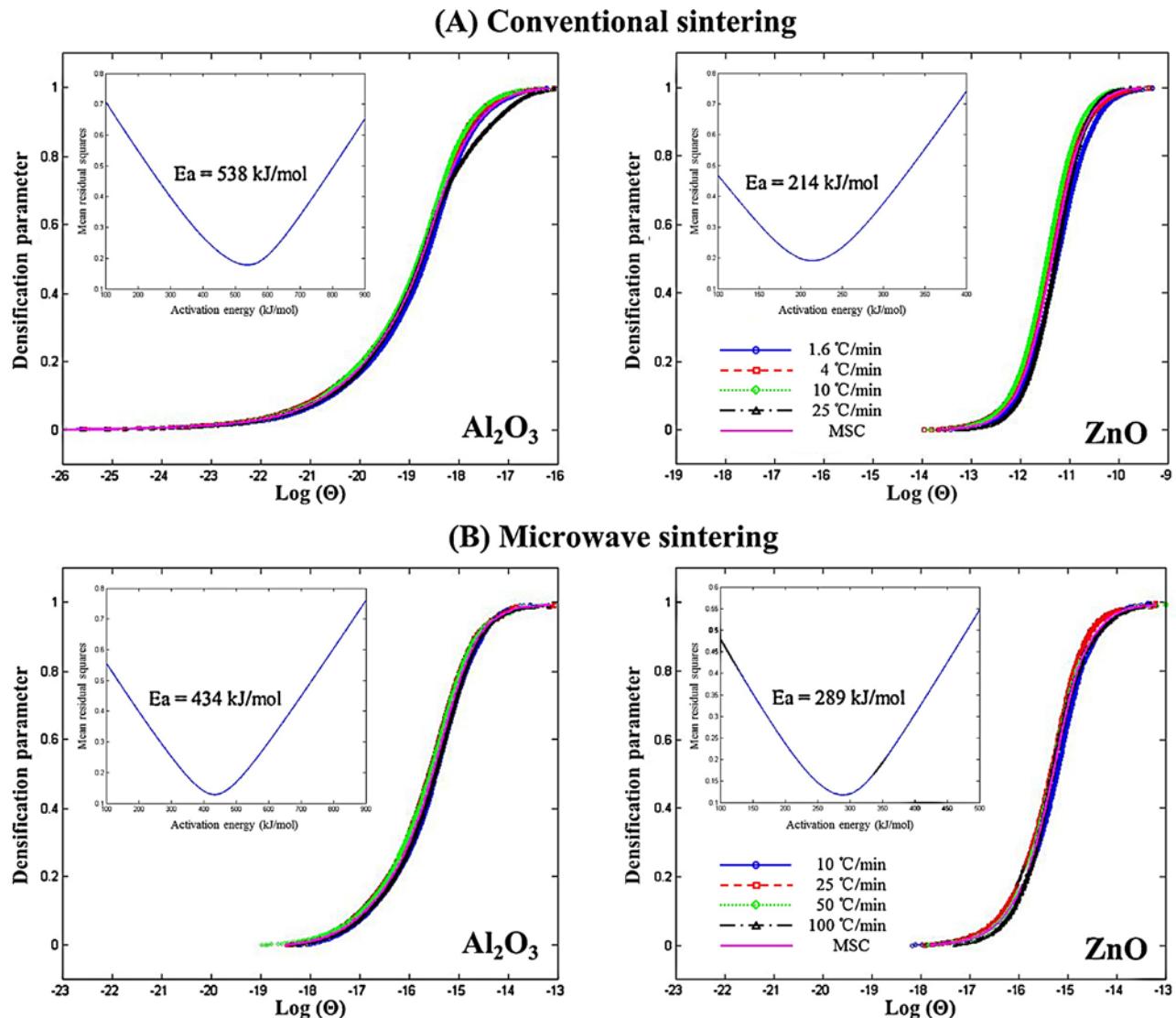


Fig. 6. Master Sintering Curves under conventional (A) and microwave (B) sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO}$  for the whole stage.

at four different thermal cycles regardless the materials or the investigated process. Therefore, these activation energy values reported on Fig. 6, determined by minimizing the mean residual squares ( $\Delta(\ln \Theta)$ ), are satisfactory and could be attributed to each material/process couple. The activation energies for conventional and microwave sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are 538 and 434 kJ/mol, respectively. For  $\text{ZnO}$ , these values are, respectively, 214 and 289 kJ/mol (Fig. 6 and Table 1). These values are mostly in good agreement with those obtained through the CHR approach and determined in the intermediate stage of sintering. The sintering activation energy determined by CHR method accounts for the intermediate sintering stage while that obtained through the MSC method, results from the entire densification stage, for which various diffusion mechanisms could be responsible for. It is reasonable to consider that the shrinkage stage corresponds mainly to the intermediate sintering stage. As a consequence, the roughly similar activation energy values obtained through these two calculation methods imply that the dominant diffusion mechanism in the whole densification process (MSC) is nearly the same with that in the intermediate stage of sintering (CHR).

### 3.2.3. Discussion on the densification microwave enhancement from the activation energy concept

Sintering is a process in which the mass transport plays the major role. From the thermodynamic viewpoint, the intrinsic driving force for sintering is the reduction of the total interfacial energy.<sup>12</sup> It depends only on the initial and final states of the thermodynamic parameters describing the overall process (temperature, curvatures, mass distribution within the solid, etc.), but does not depend on the path to reach those specific values. However, to make sintering happens, a minimum energy must be input to the system in order to jump the potential energy barrier which prevents atoms from diffusing within the solid. This minimum energy is so called “sintering activation energy”. The intermediate sintering stage was regarded as a density region where the densification occurs with minimal grain growth (Fig. 3). In this sense, the intrinsic driving force for sintering should be the same because the samples have almost the same grain size at a given density. However, the activation energy under microwave sintering significantly changed compared with that in conventional heating. This difference in  $E_a$  value during the stages of sintering when the grain size is not changing significantly, suggests that, the sintering process or the densification mechanism can be changed under electromagnetic field.

For both  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO}$ , according to their densification behaviors, the presence of electromagnetic field slightly improves the densification process as seen on Figs. 1 and 2. The processing temperature is slightly lowered on microwave heating over conventional heating. For  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , this is in good agreement with the sintering activation energy, which is significantly lowered when microwave sintering is used compared to conventional sintering. In the paper of Zuo et al., it was assumed that the grain boundary diffusion is enhanced by an electromagnetic pressure during the microwave sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>11</sup> Based on this point of view, microwave should provide an external driving force to sintering system. In other words, additional

diffusivity is provided from “electromagnetic activation” rather than “thermal activation”. That is why the apparent sintering activation energy significantly decreases through microwave heating. In the case of  $\text{ZnO}$ , microwave sintering is accompanied by an increase of the activation energy compared to conventional heating. This seems to be contradictory with the experimental result that showed microwave densification enhancement of  $\text{ZnO}$  over conventional sintering (Figs. 1 and 2). However, the diffusion kinetic should be separately discussed from the energy activation for diffusion.

Grain boundary diffusion is usually regarded as the dominant mechanism controlling the intermediate stage densification in  $\text{ZnO}$  sintering. The apparent sintering activation energies found, in both heating processes are consistent with the values often reported for grain boundary diffusion governed  $\text{ZnO}$  densification.<sup>13,14</sup> However, we must also note that the value underlying microwave sintering has significantly increased toward the value field established for lattice diffusion in  $\text{ZnO}$ . On the one hand, while the dominant densification mechanism is grain boundary or lattice diffusion, most materials densify through a mixture of densification mechanisms.<sup>15</sup> On the other hand, we must also consider that  $\text{ZnO}$  is characterized by a good microwave coupling (loss factor  $\tan \delta = 0.5$  at room temperature), different from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>16</sup> In this sense, maybe we can assume that: the contribution of lattice diffusion mechanism for  $\text{ZnO}$  densification could be relatively increased by electromagnetic field due to its significant response to microwave. That is to say, the microwave field and enhanced mobility of atom and vacancy could facilitate the material transport via lattice path during the sintering of  $\text{ZnO}$ . However, this hypothesis should be investigated in a future study in terms of kinetics.

Obviously, the main contribution of the MSC concept is the ability to predict the density of green powder compacts, processed using the same shaping conditions, over arbitrary thermal processing conditions.<sup>9</sup> In this sense, the construction of MSCs for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO}$  under these two types of sintering is meaningful to design and interpret sintering experiments, to understand how changes in the heating profiles affect sintering behavior and microstructure, and to optimize the thermal cycles in order to maximize the density and minimize the grain size of samples. This will be the goal of our investigation in future.

## 4. Conclusions

In this work, a comparative study of densification behaviors of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO}$  have been investigated under both conventional and microwave sintering. By the way of dilatometric measurement, the values of apparent activation energy, which can provide insight into dominant densification mechanisms and sintering kinetics, were estimated by applying CHR approach and MSC concept, respectively, at non-isothermal sintering conditions. This is the first attempt to thermodynamically compare conventional sintering and microwave sintering of two kinds of materials with different microwave responses by utilizing these systematic approaches.

The CHR method gave out the activation energy evolutions in the intermediate stage of sintering. At different densification

levels, the calculated values showed a very slight variation, corresponding to a unique mechanism controlling the densification in this stage. For the MSC approach, apparent activation energies were evaluated for the whole sintering process and in good agreement with the results obtained through CHR method.

Under conventional sintering, the apparent activation energies were about 510–550 and 210–230 kJ/mol for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO}$ , respectively. For microwave sintering, these values changed to 430–450 and 290–320 kJ/mol, respectively. As during microwave heating processing of a sample, different activation energy is required to reach the same stage of densification as during the conventional sintering. Combined with the enhanced densification behaviors for both materials, it suggests that electromagnetic field could change the diffusion mechanism in a special way depending on physical properties of materials.

## Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial supports of the National Agency for Research of France (Grant No. ANR-11-BS08-0014). Sincere thanks are also given to Prof. F. Valdivieso and Ms. P. Chanin-Lambert at ENSMSE for their discussions and help.

## References

- Clark DE, Folz DC, Folgar CE, Mahmoud MM. *Microwave solution for ceramic engineers*. Westerville: American Ceramic Society; 2006.
- Rybakov KI, Olevsky EA, Krikun EV. Microwave sintering: fundamentals and modeling. *J Am Ceram Soc* 2013;96:1003–20.
- Oghbaei M, Mirzaee O. Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications. *J Alloys Compd* 2010;494:175–89.
- Wang J, Binner J, Vaidhyanathan B. Evidence for the microwave effect during hybrid sintering. *J Am Ceram Soc* 2006;89:1977–84.
- Brosnan KH, Messing GL, Agrawal DK. Microwave sintering of alumina at 2.45 GHz. *J Am Ceram Soc* 2003;86:1307–12.
- Zuo F, Carry C, Saunier S, Marinel S, Goeuriot D. Comparison of the microwave and conventional sintering of alumina: effect of  $\text{MgO}$  doping and particle size. *J Am Ceram Soc* 2013;96:1732–7.
- Wang J, Raj R. Estimate of the activation energies for boundary diffusion from rate-controlled sintering of pure alumina, and alumina doped with zirconia or titania. *J Am Ceram Soc* 1990;73:1172–5.
- Sato E, Carry C. Effect of powder granulometry and pre-treatment on sintering behavior of submicron-grained  $\alpha$ -alumina. *J Eur Ceram Soc* 1995;15:9–16.
- Su HH, Johnson DL. Master sintering curve: a practical approach to sintering. *J Am Ceram Soc* 1996;79:3211–7.
- Mendelson MI. Average grain size in polycrystalline ceramics. *J Am Ceram Soc* 1969;52:443–6.
- Zuo F, Saunier S, Meunier C, Goeuriot D. Non-thermal effect on densification kinetics during microwave sintering of  $\alpha$ -alumina. *Scripta Mater* 2013;69:331–3.
- Kang SJL. *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. 1st ed. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann; 2005. p. 6.
- Ewsuk KG, Ellerby DT. Analysis of nanocrystalline and microcrystalline  $\text{ZnO}$  sintering using master sintering curves. *J Am Ceram Soc* 2006;89:2003–9.
- Hynes AP, Doremus RH, Siegel RW. Sintering and characterization of nanoparticle zinc oxide. *J Am Ceram Soc* 2002;85:1979–87.
- Blaine DC, Gurosiak JD, Park SJ, Heaney DF, German RM. Master sintering curve concepts as applied to the sintering of molybdenum. *Metall Mater Trans A* 2006;37:715–20.
- Xu GF, Lloyd IK, Carmel Y, Olorunyolemi T, Wilson OC. Microwave sintering of  $\text{ZnO}$  at ultra-high heating rates. *J Mater Res* 2001;16:2850–8.

### 3.3 Etude de la cinétique de densification

Le suivi dilatométrique du frittage en cours de traitement micro-ondes permet non seulement de déterminer l'énergie d'activation de frittage en méthode anisotherme mais aussi d'étudier la cinétique de densification par exploitation des courbes obtenues en traitement isotherme. En combinant les investigations de la thermodynamique et de la cinétique dans le stade intermédiaire de frittage, le mécanisme limitant du frittage micro-ondes pourra être comparé avec celui en frittage conventionnel. Le modèle choisi est celui de Coble, reliant la vitesse de densification et l'évolution de la taille des grains au cours d'un palier en température.

L'étude cinétique montre que pour l'alumine la plus fine utilisée ici ( $19 \text{ m}^2/\text{g}$ ), le coefficient  $n$  est de près de 4 en frittage conventionnel, en cohérence avec le mécanisme limitant de diffusion aux joints de grains. En présence d'un champ électromagnétique, la valeur trouvée est de 3. Par analogie avec les études menées en frittage sous charge, on a supposé à ce stade le même mécanisme de diffusion aux joints de grains, mais assisté par un effet équivalent à celui d'une force électromagnétique supplémentaire. Cette hypothèse sera confrontée à d'autres au cours de la quatrième publication, après des études complémentaires.

Cette étude permet donc de progresser dans la compréhension du frittage micro-ondes grâce au suivi *in situ* du retrait et à l'analyse des microstructures.



## Publication

**Fei Zuo**, Sébastien Saunier, Christophe Meunier, Dominique Goeuriot.

*Non-thermal effect on densification kinetics during microwave sintering of  $\alpha$ -alumina.*

*Scripta Materialia* 2013; **69**: 331-333.





# Non-thermal effect on densification kinetics during microwave sintering of $\alpha$ -alumina

F. Zuo, S. Saunier,\* C. Meunier and D. Goeuriot

*Centre Sciences des Matériaux et des Structures, CNRS-UMR 5307, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne,  
158 cours Fauriel, 42023 St-Etienne, France*

Received 23 April 2013; accepted 10 May 2013  
Available online 18 May 2013

The microstructural evolution and densification kinetics of  $\alpha$ -alumina were investigated and compared between conventional sintering and microwave sintering at 2.45 GHz in the intermediate stage, where the microwave seems to be the most efficient. Based on classical kinetics models, the calculated kinetics parameter demonstrated that the densification is greatly influenced by the presence of an electromagnetic field during sintering. It was assumed that the grain boundary diffusion is enhanced by an electromagnetic pressure induced by the microwave.

© 2013 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Sintering; Kinetics; Grain growth; Electromagnetic pressure

In recent decades, many researchers reported applications of microwave energy to sinter alumina [1–3]. It is well known that microwave sintering results in a higher heating rate and a lower sintering time compared with conventional sintering. This enhanced densification was usually regarded as a specific action of microwaves on mass transport in crystalline solids, so-called “microwave ponderomotive effect” [4]. Experimental results demonstrated a lower activation energy in the case of microwave sintering vs. conventional sintering of alumina [5,6]. This is in favor of microwave enhancement from the viewpoint of kinetics. However, the mechanistic difference in this enhanced effect is still questionable.

The goals of the present work were to clarify the non-thermal effect of microwave sintering on alumina. Based on a recent study comparing the microwave and conventional sintering of alumina [7], the densification kinetics in the intermediate stage of sintering, where the microwave effect was mostly activated, were investigated. The investigation was set to compare the microstructural evolution of alumina under these two methods of heating and to formulate hypotheses about the diffusion mechanisms controlling the intermediate stage of microwave sintering.

The starting material was high-purity commercial  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder (>99.99%, BWP-15, Baikowski International, France) with a specific surface area of  $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . It was uniaxially pressed into disks (12 mm in diameter by 4 mm thick for microwave sintering and 8 mm in diameter by 4.5 mm thick for conventional sintering) at 390 MPa for microwave sintering or at 400 MPa for conventional sintering, in order to achieve a similar green density. The binder was removed by heating at  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  to  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  with a dwell time of 1 h in air, and weight losses after binder removal were ~1.7%. The average density of green bodies after debinding was  $52.3 \pm 0.2\%$  of total density (TD).

The microwave sintering experiments were performed in a 3 kW, 2.45 GHz multimode microwave cavity (SAI-REM, France). The configuration of this heating and measuring system was reported by Zuo et al. [7]. This system makes possible the *in situ* measurement of the shrinkage during sintering. Conventional sintering was carried out in air, using a dilatometer (Setsys 16/18, SETARAM, France). For non-isothermal sintering, a heating rate of  $25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  was used to reach  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ , with a holding time of 5 min, which is a common thermal cycle for both sintering methods. Moreover, a high heating rate of  $100 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  and a low one of  $1.6 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  were chosen for microwave and conventional sintering at  $1420$  and  $1290 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectively. Isothermal sintering kinetics were investigated from  $1000$  to  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  for microwave sintering and only at

\*Corresponding author. Tel.: +33 477 420225; fax: +33 477 420249; e-mail: [saunier@emse.fr](mailto:saunier@emse.fr)

1250 °C for conventional sintering, with a heating rate of 100 and 25 °C min<sup>-1</sup>, respectively, and with different dwell durations.

Densities and densification rate were calculated from the final densities measured by Archimedes' method and from the recorded shrinkage data. The average grain size for each sintered sample was observed by scanning electron microscopy (JSM-6500F, JEOL, Japan). It was measured by the intercepts method on at least 250 grains on fractured surfaces. A statistical correction factor of 1.56 was applied to the measured apparent grain size [8].

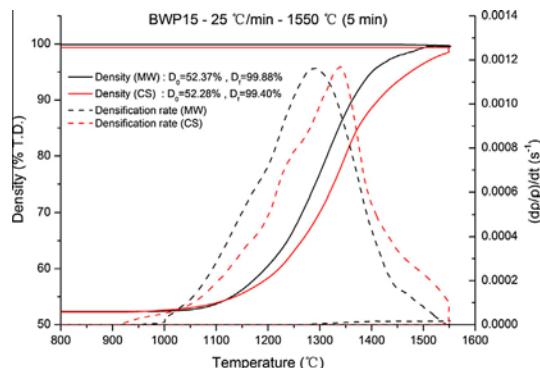
The density and densification rate curves of alumina under microwave and conventional non-isothermal sintering are shown in Figure 1. According to the density curves, for a given temperature during sintering, the density of the microwave-sintered sample is higher than that of the conventionally sintered sample. A similar phenomenon has been observed among the densification rate curves. Microwave heating promotes the densification of the samples at a higher rate, and then reaches the top densification rate at 1293 °C, which is 46 °C lower than that obtained during conventional heating. These phenomena provide a strong verification of the microwave effect in the case of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintering. Furthermore, the curves clearly show that, beyond a rising stage, the difference between the two sintering processes gradually reduced at the high temperature stage. This means that the microwave enhancement mostly acts in the intermediate stage of the sintering process. This result is in good agreement with the literature [7]. Thus, the densification kinetics have been investigated in the intermediate stage.

To study the densification kinetics of isothermal sintering, Coble's geometrical model of intermediate stage sintering was used [9]. Based on this model, the relative densification rate can be written as [10]:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \propto \frac{D_l \gamma_s V_m}{RTG^3}. \quad (\text{densification by lattice diffusion}) \quad (1)$$

or

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \propto \frac{D_b \delta_b \gamma_s V_m}{RTG^4} \quad (\text{densification by grain boundary diffusion}) \quad (2)$$



**Figure 1.** Densification curves of 15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder during microwave (MW) and conventional (CS) sintering at a heating rate of 25 °C min<sup>-1</sup>.

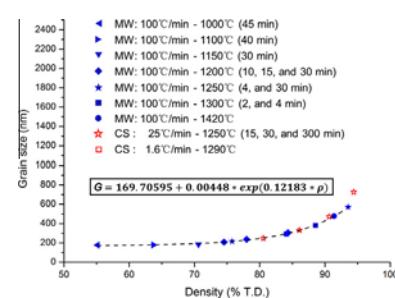
where  $D_l$  is the lattice diffusion coefficient,  $\gamma_s$  is the specific surface energy of the solid,  $V_m$  is the molar volume of the solid,  $D_b$  is the grain boundary diffusion coefficient,  $\delta_b$  is the diffusion thickness of grain boundary diffusion,  $G$  is the grain size,  $R$  is the Boltzmann constant, and  $T$  is the absolute temperature. In order to determine the dominant diffusion mechanism controlling the densification, the interrelationship between grain size and relative density of a sample is necessary. This sintering trajectory before the final stage is shown in Figure 2.

According to Figure 2, the plots follow a single path, which means that there is no noticeable difference in the grain growth trajectory for samples sintered by different thermal sources or cycles. The intrinsic driving force of sintering is the reduction in the total interfacial energy. The same grain size evolution, depending on the density, corresponds to the same intrinsic driving force for conventionally sintered and microwave-sintered samples throughout densification. As a result, the enhanced densification process under an electromagnetic field should benefit from enhanced diffusion, corresponding to the existence of an external driving force for sintering.

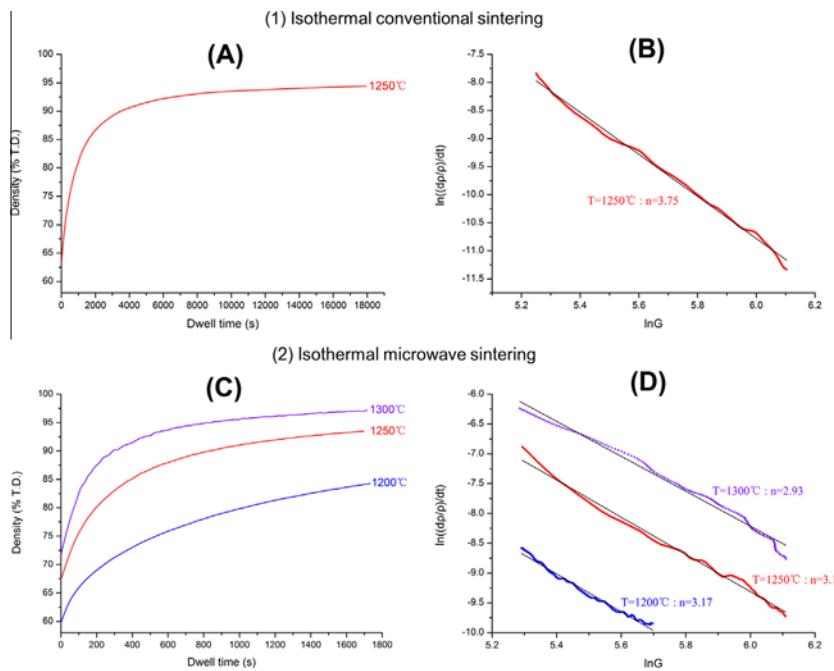
By means of the interrelationship between grain size and density, the densification kinetics results are given in Figure 3.

For this continuous calculation, the relative density ranged between 70% and 90% TD (70–85% TD for 1200 °C), corresponding to the intermediate stage of sintering. By observing each curve, it can be seen that the plots may be approximated using a linear equation. The derived slopes  $n$  are noted beside the curves in Figure 3.

According to this analysis, densification of alumina during the intermediate stage of conventional sintering seems to be predominantly controlled by grain boundary diffusion (Fig. 3B,  $n \approx 4$ ). This result is in good agreement with the literature [11]. Compared with conventional sintering, there is a significant difference in  $n$  for microwave sintering. For pressureless sintering, the value of  $n$  (~3) suggests that densification is controlled by lattice diffusion. However, this hypothesis conflicts with the consensus that the dominant path for diffusion in the intermediate stage of alumina sintering is along the grain boundary. The question appeared to be what could the electromagnetic field be doing to the sample to produce such apparent changes in the diffusion?



**Figure 2.** Grain size ( $G$ )–relative density ( $\rho$ ) trajectory of microwave-sintered (MW) and conventionally sintered (CS) samples.



**Figure 3.** (A and C) Densification behavior and (B and D) kinetics in isothermal sintering of alumina: (1) conventional sintering at 1250 °C; (2) microwave sintering at 1200, 1250 and 1300 °C.

Rybakov and Semenov [12] reported that the plastic deformation of the crystal took place as a result of an enhanced vacancy motion caused by a high-frequency electric field in the near-surface layer. This microscopic phenomenon indicates that microwave sintering is similar to pressure-assisted sintering. Elsewhere, Badev et al. [13] suggested that the enhanced sintering behavior of ZnO in a microwave field is due to the creation of a strength applied on the granular compact. Therefore, in the present work, the densification under a microwave could be considered as pressure-assisted sintering. In this way, the value of  $n$  ( $\sim 3$ ) suggests that the grain boundary diffusion mechanism may be predominant throughout densification during the intermediate stage of microwave sintering [10]. The electromagnetic field would lead to an additional force to diffusion, like the application of external pressure to powder compacts, and hence the driving force of densification and densification kinetics are increased.

The microstructural evolution and the densification kinetics in the intermediate stage of microwave sintering of  $\alpha$ -alumina were investigated. A comparative study was simultaneously achieved in conventional sintering. The results show the difference in the densification mechanisms between these two modes of sintering. Microwaves should provide electromagnetic pressure to powder compacts and result in an additional driving force for sintering and, consequently, in densification kinetics.

Financial support of this work by ANR #2011 BS08 014 is gratefully acknowledged. The authors also wish to express their gratitude towards Prof. François Valdiviéso at ENSMSE for his help and enthusiasm in the work.

- [1] D.K. Agrawal, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 3 (1998) 480–485.
- [2] J. Wang, J. Binner, B. Vaidhyanathan, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 1977–1984.
- [3] J.P. Cheng, D. Agrawal, Y.J. Zhang, R. Roy, Mater. Lett. 56 (2002) 587–592.
- [4] K.I. Rybakov, E.A. Olevsky, V.E. Semenov, Scr. Mater. 66 (2012) 1049–1052.
- [5] K.H. Brosnan, G.L. Messing, D.K. Agrawal, J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 1307–1312.
- [6] M.A. Janney, H.D. Kimrey, W.R. Allen, J.O. Kiggans, J. Mater. Sci. 32 (1997) 1347–1355.
- [7] F. Zuo, C. Carry, S. Saunier, S. Marinel, D. Goeuriot, J. Am. Ceram. Soc. (2013), <http://dx.doi.org/10.1111/jace.12320>.
- [8] M.I. Mendelson, J. Am. Ceram. Soc. 52 (1969) 443–446.
- [9] R.L. Coble, J. Appl. Phys. 32 (1961) 787–792.
- [10] S.J.L. Kang, Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure, first ed., Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005.
- [11] Z. Holkova, L. Pach, V. Kovar, S. Svetik, Ceram. Silik. 47 (2003) 13–19.
- [12] K.I. Rybakov, V.E. Semenov, Phys. Rev. B 49 (1994) 64–68.
- [13] A. Badev, R. Heuguet, S. Marinel, J. Eur. Ceram. Soc. 33 (2013) 1185–1194.



### **3.4 Influence de la nature des poudres sur les aspects thermodynamique, cinétique de la densification et de l'évolution microstructurale pour les deux procédés de frittage de l'alumine**

A la suite des articles précédents, nous avons complété les études selon deux axes :

- 1) l'étude en isotherme des cinétiques de frittage des alumines de différentes surfaces spécifiques et avec ou sans ajout de MgO ;
- 2) l'analyse par la détermination des trajectoires de frittage jusqu'à densification complète des matériaux, les paramètres de l'alumine demeurant les mêmes.

Cinétique : un résultat surprenant est que le mécanisme limitant pour des poudres de taille submicronique (surface spécifique :  $6 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est identique pour les deux modes de frittage. L'ajout de magnésie conduit au même phénomène.

Les trajectoires de frittage : en parallèle des résultats précédents, le grossissement des grains en présence du champ électromagnétique est légèrement retardé (décalage vers des densités plus élevées) pour l'alumine submicronique ( $6 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Par contre, pour toutes les autres alumines testées les trajectoires de frittage sont semblables pour les deux modes de frittage.

Cet article présente ensuite une synthèse ainsi qu'une discussion générale de toutes les investigations réalisées durant cette thèse, pour approfondir la compréhension des mécanismes du frittage sous champ électromagnétique.



## Publication

**Fei Zuo**, Sébastien Saunier, Sylvain Marinel, Pauline Chanin-Lambert, Nathalie Peillon, Dominique Goeuriot.

*Investigation of the mechanism(s) controlling microwave sintering of  $\alpha$ -alumina:  
Influence of the powder natures on the grain growth, thermodynamics and  
densification kinetics.*

*Journal of the European Ceramic Society* 2015; **35**: 959-970.





# Investigation of the mechanism(s) controlling microwave sintering of $\alpha$ -alumina: Influence of the powder parameters on the grain growth, thermodynamics and densification kinetics

Fei Zuo<sup>a,1</sup>, Sébastien Saunier<sup>a,\*</sup>, Sylvain Mariné<sup>b</sup>, Pauline Chanin-Lambert<sup>a</sup>, Nathalie Peillon<sup>a</sup>, Dominique Goerriot<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centre Sciences des Matériaux et des Structures, CNRS-UMR 5307, Ecole Nationale Supérieure des Mines de St-Etienne, 42023 St-Etienne, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux, CNRS-UMR 6508, ENSICAEN, 14050 Caen, France

Received 29 July 2014; received in revised form 16 October 2014; accepted 22 October 2014

Available online 4 November 2014

## Abstract

The objective of this investigation is to deepen the understanding of the mechanism(s) involved in densification and grain growth underlying microwave sintering of  $\alpha$ -alumina. The densification behavior and microstructure evolution of  $\alpha$ -alumina powders with different MgO doping levels as well as specific surface areas have been systematically and quantitatively studied during conventional and 2.45 GHz microwave multimode sintering. It is shown that the microwave-induced favorable effects on densification could be more important due to the existence of MgO dopant or a decrease of particle size. Combined with the thermodynamics and kinetics considerations, one assumed that grain-boundary diffusion could be significantly enhanced by microwave non-thermal effect. In addition, the grain growth retardation effect has been attributed to the fine porosity retention induced by microwave electromagnetic field, but not to the local over-heating at grain boundaries.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Microwave sintering;  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Grain growth; Thermodynamics; Kinetics

## 1. Introduction

In recent years, microwave energy has been successfully applied as a heating source for processing different kinds of ceramic materials.<sup>1–4</sup> In general, compared with conventional heating techniques, microwave sintering has a high potential to reduce the processing time as well as temperature, and to optimize functional properties. The so-called “microwave effect” seems widely accepted as a plausible reason for these advantages. However, the detailed explanation of this enhanced effect on sintering is still under debate. Among them, two main

views are frequently mentioned: non-thermal effect and local thermal effect. Non-thermal effect underlying microwave sintering is interpreted by Rybakov et al.<sup>5</sup> in view of the effect of the ponderomotive force. They suggest that in microwave process, a coherent electromagnetic field drives an oscillatory motion of the charged particles, which can induce an additional driving force for mass transport in solids. In contrast to this microwave field non-thermal theory, the concept of local thermal effect, proposed by Raj et al.<sup>6</sup>, is based on the local Joule heating at the grain boundaries under electrical field due to the high dielectric loss and electrical resistance of grain boundaries. They suggest that the higher temperature in grain-boundary regions relative to the bulk region leads to retard the grain growth and to enhance the densification rate.

Alumina is a widely used ceramic. Therefore, this material is frequently selected as a model material to investigate

\* Corresponding author. Tel.: +33 477 420225; fax: +33 477 420249.

E-mail address: [saunier@emse.fr](mailto:saunier@emse.fr) (S. Saunier).

<sup>1</sup> Present address: French National Centre for Scientific Research (CEMHTI-UPR3079), 45071 Orléans, France.

the process techniques, including the microwave based processes.<sup>7–10</sup> About the macroscopic advantages of microwave sintering of alumina, the literature is very rich.<sup>11–14</sup> Nevertheless, the majority of these experimental investigations mostly focused on phenomenological level because neither systematic comparison nor quantitative assessment of the microwave effect on densification and/or microstructure evolution has been accomplished. Beyond any doubt, each phenomenological observation and study is meaningful to a common understanding of the microwave enhancement. However, it is really difficult to compare and discuss the results through different studies, as those studies have been conducted in various dispersed ways. One of the most important questions is how to use this promising method to fabricate new or improved materials at industrial scale so that this technique could become an alternative route over conventional methods. This question still remains unanswered. The answer must lie in a deep understanding of this process at a more fundamental level, such as the microstructure evolution, the sintering thermodynamics and densification kinetics approaches. Moreover, these fundamental approaches should be undertaken by modifying the factors which seem most likely to affect the microwave effect.

The structural non-uniformities in solids such as grain boundaries always have an important influence on the accelerated densification and grain growth retardation.<sup>5,6</sup> For this reason, the particle size of alumina powders, which contributes to the concentration of grain boundaries, should be selected as a factor to study. Additionally, as we know, dopant is widely used into sintering systems so as to improve the sinterability and/or final properties of samples. Nevertheless, study about the influence of dopant on microwave sintering is rarely reported in the literature. According to a recent result demonstrated by Zuo et al.<sup>15</sup>, the presence of MgO as a dopant in alumina was beneficial for microwave enhancement on densification. However, it still remains the question regarding the effect of dopant on microstructure evolution under microwave field. In this sense, the doping level should be another interesting factor in the investigation of microwave sintering process.

Taking into account those issues, the purpose of the present work is to systematically investigate the influence of several alumina powder parameters (particle size and MgO doping level) on the microstructure evolution, sintering thermodynamics and densification kinetics during microwave sintering. Simultaneously, comparative studies were rigorously achieved in conventional sintering. Based on this research, we have attempted to formulate hypotheses concerning the mechanism(s) controlling densification and grain growth during the microwave sintering of  $\alpha$ -alumina. It will be meaningful to develop the in-depth understanding of the microwave sintering process at both the fundamental and the applied levels.

## 2. Experimental procedures

### 2.1. Temperature measurement and calibration procedure

Temperature is a key thermal parameter during the research of microwave sintering process. In the literature, temperature

measurement methods used in a microwave environment can be mainly categorized into two routes: thermocouples and infrared pyrometers. As a contact measurement technique, thermocouples are commonly used in conventional heating systems due to their good measurement accuracy. However, the presence of a thermocouple in a microwave cavity can lead to local electromagnetic field distribution changes, and as a consequence, some local thermal gradient can develop within the sample.<sup>16</sup> In this sense, the infrared pyrometer, as used in the majority of studies, is a much more appropriate temperature measurement technique in microwave environment. Nevertheless, inaccurate or incomplete temperature measurements still challenge the investigation of microwave processes. We must note that in the literature, the calibration of temperature measurement for radiation pyrometer was rarely mentioned.<sup>16,17</sup>

In this work, two infrared pyrometers (5G-1007 and 5R-3015, IRCON, USA) were used as temperature measurement devices. The monochromatic pyrometer 5G-1007 determines the temperature  $T$  from 250 to 1000 °C on account of a value of emissivity  $\varepsilon(\lambda, T)$  at one wavelength  $\lambda$ . The bichromatic pyrometer 5R-3015 measures the temperature from 700 to 1800 °C by detecting the intensities at two wavelengths  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  and consequently this determination can be performed without the knowledge of emissivity when the slope of emissivity “ $\varepsilon$ -slope” is known. In addition, we have largely improved the calibration method. The innovations were mainly embodied in the selection of the temperature range and the analog of the real processing conditions. With regard to the calibration temperature range, we have paid close attention to the range [900–1560 °C] in which the sintering of  $\alpha$ -alumina occurs, on the basis of the melting points of germanium (Ge, 938 °C) and palladium (Pd, 1555 °C). This temperature range is within the measuring range of the pyrometer 5R-3015. Therefore, this calibration was principally for the “ $\varepsilon$ -slope” in bichromatic mode. Concerning the analog of the real processing conditions, we have carried out the calibrations under exactly the same conditions as in all real experiments: in the presence of susceptor SiC, in the same insulation configuration, using the same heating rates and microwave power. Thanks to these improvements compared with the calibrations reported in the literature, a reliable temperature measurement in microwave sintering has been achieved.

In conclusion, by using three different heating rates (2, 25 and 100 °C) as well as two references (Ge and Pd), the average apparent “ $\varepsilon$ -slope” value at the temperatures of 938 and 1555 °C was  $1.0092 \pm 0.0147$ . If we used the expected “ $\varepsilon$ -slope” value “1”, the temperature measurement error between these two melting points was  $11 \pm 5$  °C. However, note that this measured temperature is only at the surface of a sample. It may cause inaccurate measurement of temperature due to the variation of coupling capability of alumina with electromagnetic field as temperature is increasing, especially at high heating rates. In order to better understand temperature difference between surface and interior during microwave heating, the grain size distribution throughout the bulk of a sintered sample at 100 °C/min was analyzed by using SEM micrographs of polished and thermally etched cross-sections. According to the grain size distribution in Fig. 1, it shows a homogenous grain size throughout the

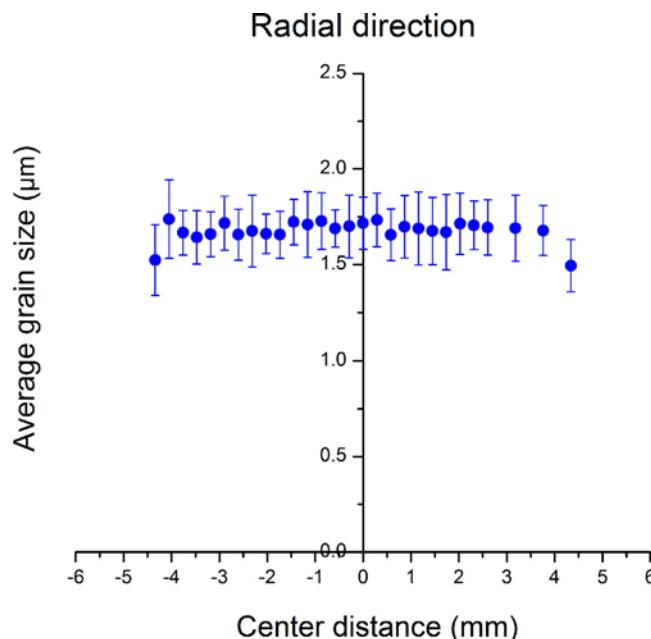


Fig. 1. Grain size distribution throughout the microwave-sintered A19 alumina sample along the radial direction. Sintering was performed at 100 °C/min to 1450 °C and held at this temperature for 5 min. The relative density was 99.45%. The relative lower values on each side only correspond to a relaxation of the initial density of compact after uniaxial pressing.

alumina sample, indicating a homogenous temperature distribution during microwave heating process.

## 2.2. Starting powders and consolidation of green samples

High purity commercial  $\alpha$ -alumina powders (Baikalox, Baikowski International, France), pure or MgO-doped, were selected as starting materials in this study. The details of these powders are given in Table 1, where MgO and  $S_{\text{BET}}$  are respectively, amount of MgO dopant and specific surface area. In view of Table 1, four types of alumina powder can be divided into two series: A6, A6-500 and A6-4000 powders have the same particle size but different doping amounts, in order to investigate the influence of MgO dopant on the microwave sintering; A6 and A19 powders are magnesia free, but have different particle sizes, for the purpose of understanding the effect of particle size on microwave sintering.

The starting powders were uniaxially pressed into disks (12 mm diameter  $\times$  4 mm thickness for microwave sintering and

8 mm diameter  $\times$  4.5 mm thickness for conventional sintering) at pressures from 380 to 400 MPa, in order to achieve a similar green density and to increase the comparability among the different samples. The organic compound was removed by heating at 2 °C/min to 600 °C with a dwell of 1 h in air, and the average density of green bodies after this process was  $52.1 \pm 0.9\%$  of theoretical density (TD).

## 2.3. Sintering experiments

The conventionally heated samples were sintered in air using a dilatometer (Setsys 16/18, SETARAM, France). In the case of microwave sintering, experiments were performed on a special microwave heating system designed and described by Źymełka et al.<sup>18</sup>. This heating system was equipped with a fixed frequency of 2.45 GHz microwave generator (GMP30K, SAIREM, France) with continuous adjustable output power  $\sim 3$  kW, along with a multimode cavity of dimension of 430 mm  $\times$  430 mm  $\times$  490 mm. Because of the low dielectric loss factor ( $\tan\delta$ ) of alumina at room temperature, a SiC ring was used as susceptor to initially hybrid heat samples through efficient coupling at low temperature. Two infrared pyrometers have been used to measure the temperature of the sample, as mentioned in the previous section. In order to obtain the continuous shrinkage curves, a CCD camera (SLC2050MTLGE, 14-bit, 1600  $\times$  1200, SVS-VISTEK, Germany) records the changes in the radius of the sample during its whole heating cycle. The configuration of this microwave sintering and measuring system was previously reported by Zuo et al.<sup>15</sup>. This contactless system allows to precisely control the thermal cycles while *in situ* measuring the shrinkage during the overall microwave sintering process. This as-described process can be conducted without either interference with the electromagnetic field or stress subjected on the samples. That is meaningful for the analysis of the microwave sintering process. In addition, it makes the rigorous comparison with conventional sintering to be possible.

The studies in terms of thermodynamics were carried out in non-isothermal conditions. Herein, conventional sintering experiments were performed at heating rates of 1.6, 4, 10 and 25 °C/min, whereas the heating rates of 10, 25, 50 and 100 °C/min were used for microwave sintering. Collectively, the temperature of sample was raised to 1550 °C and held at this temperature for 5 min for both heating methods. Based on the non-isothermal heating treatment, first, the apparent activation

Table 1  
Sintering processing parameters for each set of alumina.

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> powders	MgO (wt. ppm)	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$\Delta T_{\text{max}}$ (°C)	Apparent activation energy $Q$ (kJ/mol)	
A6	0	6	34	CS	$652 \pm 45$
				MW	$451 \pm 77$
A6-500	500	6	47	CS	$596 \pm 13$
				MW	$478 \pm 51$
A6-4000	4000	6	50	CS	$586 \pm 5$
				MW	$500 \pm 30$
A19 <sup>20</sup>	0	19	46	CS	$528 \pm 22$
				MW	$440 \pm 8$

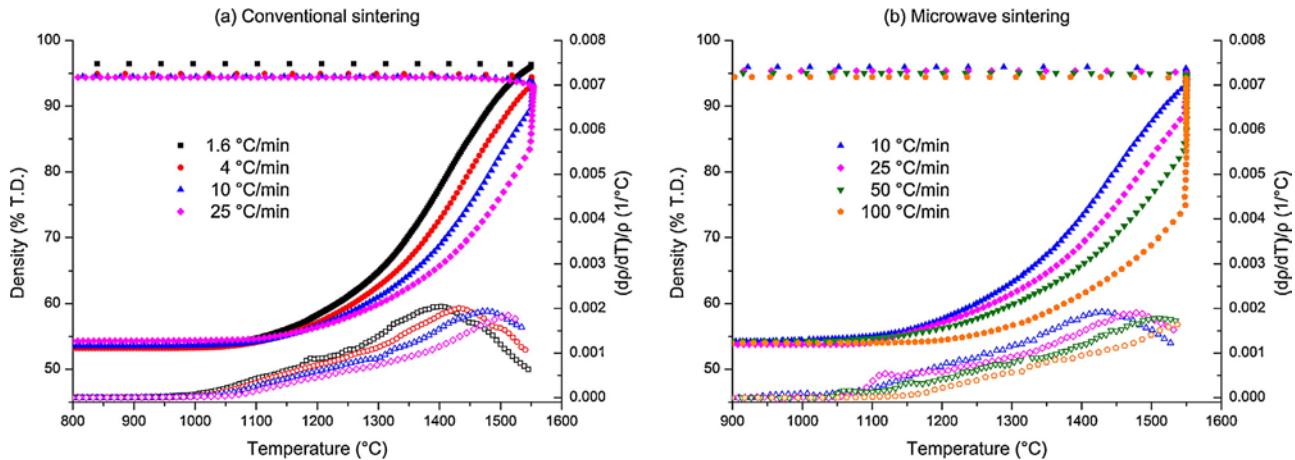


Fig. 2. Density and densification rate versus temperature during conventional and microwave sintering of samples A6, at different constant heating rates.

energy of conventional and microwave sintering can be found out, respectively. Furthermore, the exactly identical temperature/time profile (at 10 and 25 °C/min) can give direct access to the comparison between microwave and conventional heating processes.

To study the densification kinetics, each set of samples was isothermally sintered at temperatures from 1200 to 1450 °C under microwave and conventional sintering, with a heating rate of 100 and 25 °C/min, respectively, and with different dwell durations. This part of investigation was based on another section of study with respect to the interrelationship between grain size and relative density of a sample, which is the sintering trajectory. In order to record the microstructure evolution during the entire densification stage, we have sintered in a conventional and microwave furnaces, respectively, sufficient number of samples using different thermal cycles.

After the sintering process, densities and densification rate were computed from the final densities measured by Archimedes' method with absolute alcohol as the immersion media and from the recorded shrinkage data. The final density was averaged from at least three measurements, and the measurement deviations were less than 0.23%.

#### 2.4. Microstructural characterization

The microstructures of sintered alumina samples were observed by Scanning Electron Microscopy (SUPRA 55, Carl Zeiss, Germany) on gold coated fractured surfaces or polished and thermally etched cross-sections, according to the sintering temperature and the final density. Thermal etching was done at temperatures approximately 70 to 120 °C below the sintering temperature in a vertical conventional tube furnace (Pyrox, France). Alumina sample was initially placed on the bottom of the furnace, and was raised to the central part when the temperature of furnace reached to the set value. After holding 5 min at the etching temperature, sample was dropped to the bottom of furnace again. The mean grain size for each sample was evaluated by the linear intercept method on more than 300 grains. A statistical correction factor of 1.56 was applied to the measured apparent grain size.<sup>19</sup>

Additionally, a selected set of samples (A6-4000) was observed by transmission electron microscopy (Tecnai F30, FEI, USA) at 300 kV to check the presence of second phase ( $MgAl_2O_4$  spinel) precipitate at grain boundaries. Focused ion beam (NVision 40, Carl Zeiss, Germany) tool has been applied for the preparation of the specimens that have been observed with TEM.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Comparison of densification behaviors between conventional and microwave sintering

Investigation of the influence of powder natures on microwave beneficial effect should be based on a comparative study between conventional and microwave sintering processes with identical thermal cycle. The heating rate of 25 °C/min is common for these two heating techniques. According to Fig. 2, a quantitative assessment of the microwave effect on densification behaviors has been performed at 25 °C/min by using  $\Delta\rho$  and  $\Delta T_{max}$  as criterions.  $\Delta\rho$  is the density difference between microwave and conventionally sintered samples for a given temperature, which is obtained from the density curves.  $\Delta T_{max}$  is the gap between the temperatures for which the maximum densification rate is, respectively, observed under conventional and microwave sintering, labeled as  $\Delta T_{max} = (T_{max})_{CS} - (T_{max})_{MW}$ . This criterion is obtained from the densification rate curves. It is reasonably assumed that a higher  $\Delta\rho$  and a higher  $\Delta T_{max}$  correspond to an enhanced microwave effect on densification. The variation of  $\Delta\rho$  ( $Density_{MW} - Density_{CS}$ ) as a function of  $Density_{CS}$  has been drawn and shown in Fig. 3, while the  $\Delta T_{max}$  values for each sample are presented in Table 1.

According to Fig. 3, for undoped 6 m<sup>2</sup>/g alumina, the maximum of  $\Delta\rho$  exceeds 4% at 78% of TD. In the presence of MgO dopant, however, it rises up to about 8%. Similarly, an increase of specific surface area from 6 to 19 m<sup>2</sup>/g also causes the  $\Delta\rho$  peak value to vary from 4% to 8%. Otherwise, the  $\Delta T_{max}$  values depicted in Table 1 are in good agreement with the results obtained in terms of  $\Delta\rho$ .  $\Delta T_{max}$  appears to be higher for magnesia doped sample or for undoped samples with higher specific

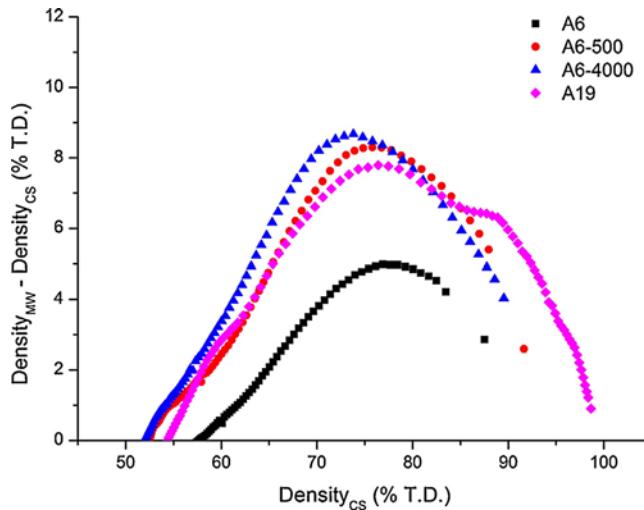


Fig. 3. Mean density difference variations between microwave (MW) and conventionally (CS) on heated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  samples plotted against conventionally sintered density: 6  $\text{m}^2/\text{g}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder with different  $\text{MgO}$  doping amounts (0, 500, and 4000 wt/ppm); and undoped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder with different specific surface areas (6 and 19  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

surface area. As a result, it can be stated that either the existence of  $\text{MgO}$  dopant or a decrease of particle size is beneficial to improve the microwave effect on the densification process of alumina. Furthermore, investigation on sintering thermodynamics and densification kinetics should be focused on the intermediate stage of sintering, where microwave can bring about a noticeable densification enhancement (Fig. 3).

### 3.2. Sintering trajectory and analysis of the microstructure

With the purpose of discussing the sintering trajectory, several factors should be fully considered, such as the initial density, thermal cycle, doping type and level, particle size, sintering stage, and the heating technique used. However, the works reported in the literature always lacked a detailed and clear fundamental study of the microstructural development during microwave sintering of alumina. For example, Xie et al.<sup>21</sup> reported a grain growth trajectory with densification which follows a single path for conventional and microwave sintering methods. Nevertheless, they neglected the possible effect of 0.05 wt% of sintering aids. In a recent study of Zuo et al.<sup>22</sup>, the comparison was done in taking account the effect of thermal cycle. However, in this latter, the sintering trajectory in the final stage has not been determined. In the present work, all the recorded sintering trajectories were based on the identical initial density at different thermal cycles. Moreover, these trajectories were plotted for the entire densification stage. As a consequence, a net comparison of the effect of  $\text{MgO}$  doping level and particle size on grain growth could be clearly examined.

Fig. 4 displays the evolution of grain size versus relative density of each alumina samples with conventional and microwave heating processes. If we take an intra-comparison for each alumina, it is interesting to note that the grain growth follows a single path for a given heating method. Its variation only depends on the density, but not on the thermal cycles. In this sense, the

use of rapid heating rate cannot be responsible for the improvements in microstructure, at least within this tested range (from 1.6 to 100  $^\circ\text{C}/\text{min}$ ). In terms of the inter-comparison among different alumina, these sintering trajectories have shown a noteworthy point as well: for the A6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a relatively evident gap exist between grain-growth trajectories under conventional and microwave sintering, whereas no remarkable difference was detected for each of the other three powders. As an example to demonstrate this difference in grain size, the microstructures of conventionally sintered and microwave sintered A6 samples, of relative densities around 87% and 95%, are shown in Fig. 5. This indicates that the microwave fields tend to retard the grain growth for the A6 samples. So the question raised by that is why is grain growth retardation only observable on an undoped alumina, having a relatively higher particle size, but not in  $\text{MgO}$ -doped or fine-grained undoped samples?

In one study of Golestan-fard et al.<sup>13</sup>, a different microstructural evolution of microwave-sintered pure alumina as compared to that under conventional heating was also reported. However, in their study, this important phenomenon was just roughly attributed to a shorter sintering time and a lower sintering temperature. Obviously, it is not the suitable explanation for the present results on account of single grain-growth paths for the three alumina except A6. Therefore, to clearly state about this issue, the discussion should take into account the influence of  $\text{MgO}$  and particle size on grain growth.

As far as we know,  $\text{MgO}$  is usually used as a sintering additive in alumina and it is a grain growth inhibitor. This effect can be clearly seen in Fig. 4(b) and (c) as compared to (a) for both conventional and microwave processes. For A6-500 alumina samples, accordingly the phase diagram previously reported,<sup>15</sup> the magnesium atoms are expected to be in solid-solution into the alumina lattice and extra added magnesia should segregate at surfaces and interfaces (grain boundaries region). In this domain, solid-solution formation and segregation mechanisms are considered to be the dominant mechanisms controlling the grain-growth inhibition.<sup>23,24</sup> For A6-4000 samples, an excessive  $\text{MgO}$  doped in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  should lead to a formation of precipitates ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel) at grain boundaries. In order to check the presence of spinel phase, a conventionally sintered sample (97.39% of TD, grain size of  $1102 \pm 81 \text{ nm}$ ) and a microwave-sintered sample (98.92% of TD, grain size of  $1336 \pm 94 \text{ nm}$ ), having the A6-4000 composition were observed using TEM (both samples were sintered using the same thermal cycle: 25  $^\circ\text{C}/\text{min}$  to 1550  $^\circ\text{C}$ , with a dwell duration of 5 min). During observations, the composition and crystallographic structure were, respectively, determined by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis and electron diffraction. It has been observed precipitates located in grain boundaries region. Bright-field image of such precipitate with the corresponding EDS spectrum and electron diffraction pattern are shown in Fig. 6. These precipitates were observed indifferently on microwave sintered or conventional sintered samples. This shows that the pseudo-equilibrium phase diagram ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{MgO}$  system) given in reference,<sup>15</sup> accounts well for materials sintered in both microwave and conventional heating. No difference has been observed on both sintered samples at nano-scale through TEM

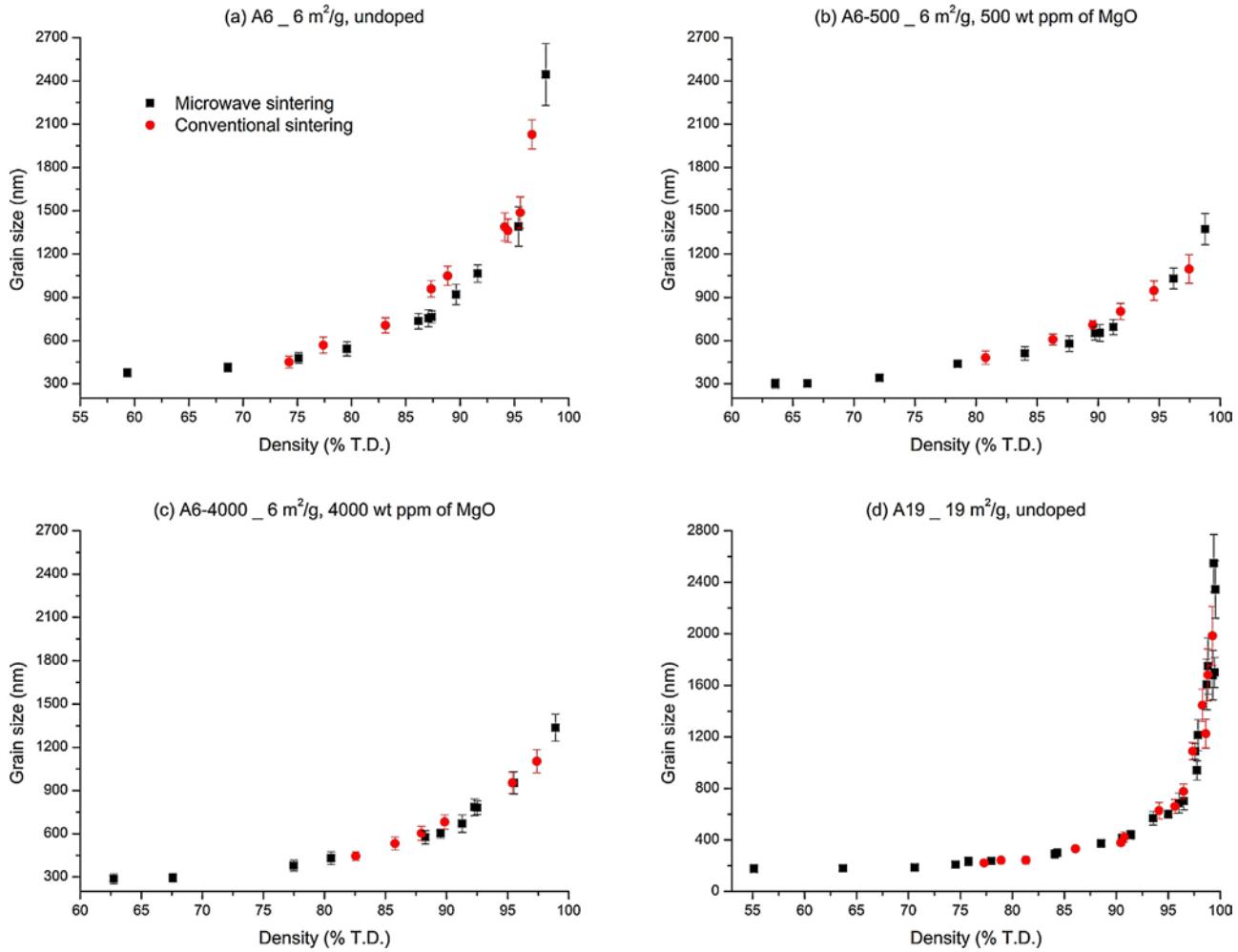


Fig. 4. Variations of grain size ( $G$ ) with relative density ( $\rho$ ) of conventionally sintered and microwave-sintered samples by using different thermal cycles.

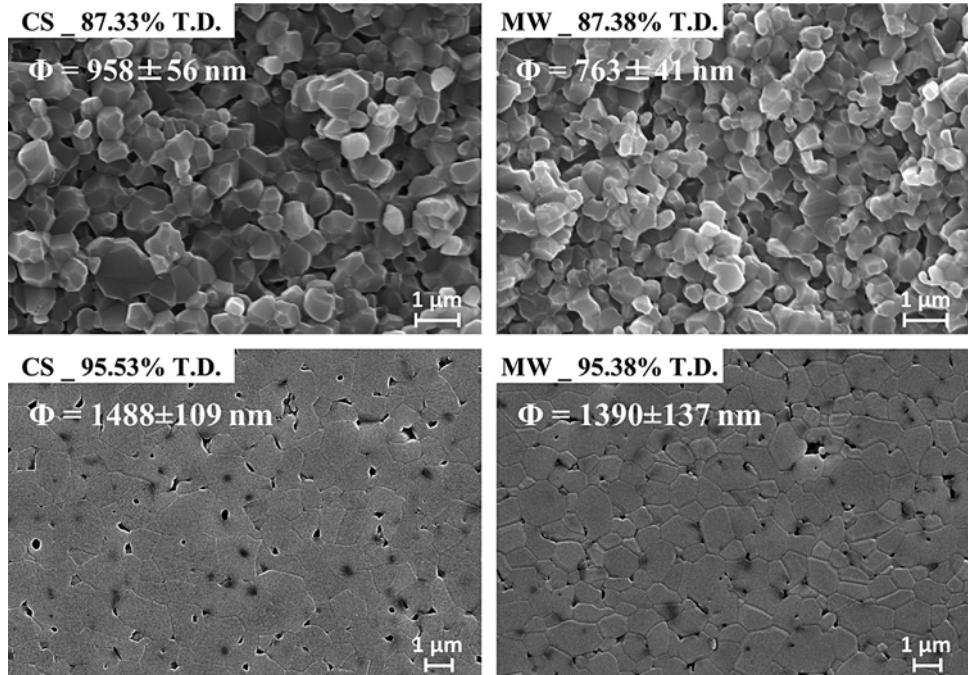


Fig. 5. SEM micrographs of conventionally sintered (CS) and microwave-sintered (MW) A6 samples, of relative density around 87% and 95%.

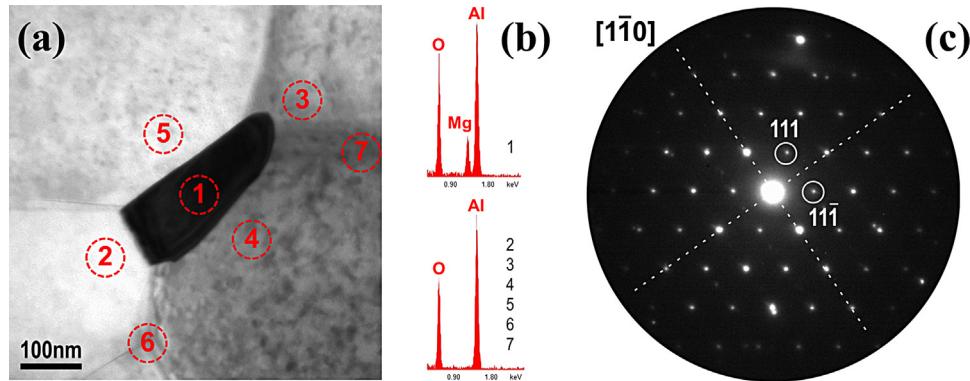


Fig. 6.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel precipitate: (a) TEM bright field image, (b) corresponding EDS spectrum, and (c) corresponding electron diffraction pattern.

investigation. It is then well understood that  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel precipitates, located at grain junctions, limit the grain-growth through the Zener effect.<sup>24</sup> As no nano-scale microstructural difference has been observed on samples sintered through both techniques, no difference of sintering trajectories has been observed. With regard to the A19 alumina, its particle size is small enough (about 100 nm), corresponding to a more extensive and more uniform pore distribution which could also restrain grain-boundary movement.<sup>25</sup>

To summarize, when taking into account the presented results, it is believed that the electromagnetic field has a positive effect to limit grain growth on alumina during sintering. However, as for  $\text{MgO}$  doped or nano-sized samples, other parameters may play a major role in alumina grain-growth (Zener effect). This is the reason why, for the alumina powders selected in this study, the effect of microwave on the grain growth is only observable for undoped and relatively coarse grained alumina.

### 3.3. Evaluation of the apparent activation energy of densification from constant heating rate (CHR) approach

The densification rate is correlated to apparent activation energy  $Q$  by the following equation:

$$\frac{d\rho}{dt} = A \frac{e^{-Q/RT}}{T} \frac{f(\rho)}{G^n} \quad (1)$$

where  $A$  is a material parameter independent of temperature  $T$ ,  $R$  the gas constant,  $f(\rho)$  a function of density,  $G$  the grain size and  $n$  the grain size exponent dependent on the dominant diffusion mechanism. Rearranging and taking the logarithm of both sides of Eq. (1), one obtains:

$$\ln \left( T \frac{d\rho}{dT} \frac{dT}{dt} \right) = -\frac{Q}{RT} + \ln [f(\rho)] + \ln A - n \ln G \quad (2)$$

Assuming that the grain size depends only on the density,  $Q$  can be estimated for a given density interval from plots of the left-hand side of Eq. (2) vs.  $1/T$ , by measuring the densification rate from the CHR sintering experiments.<sup>26</sup> The CHR approach has been used over a relative density range of 60–85% of TD for each set of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , as shown in Fig. 7.

According to whatever set of alumina in Fig. 7, for each density, the four points obtained at four heating rates are well

aligned. The  $Q$  value for densification for each density could be determined from the slope of the linear fit. On the one hand, whatever the heating method used, the slopes (fitting lines) at different densities are approximately parallel. It indicates that over the density range investigated, the sintering is activated by unique apparent activation energy. This means that a similar dominant diffusion mechanism(s) occurs over the investigated density range. On the other hand, it is noted that, for a given density, the lines for microwave sintering shift towards lower temperature direction, relative to those for conventional sintering. This is due to the enhanced solid-state diffusion induced by the electromagnetic field and consistent with the microwave-enhanced densification demonstrated in Fig. 3.

The apparent activation energy values determined through CHR method are shown in Table 1. First of all, these typical values (from 450 to 650 kJ/mol) correspond to the value usually obtained for grain-boundary diffusion controlled mechanism in alumina.<sup>7,9</sup> Second, as highlighted in comparison for each set of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the average apparent activation energy values are significantly lowered when microwave is applied. For A6-500, A6-4000 and A19 alumina, these reductions are about 100 kJ/mol. In Fig. 4, all the three samples show a single grain growth path independent of thermal sources or cycles, respectively. From thermodynamics viewpoint, an identical grain size evolution with density corresponds to an identical intrinsic driving force for conventionally and microwave-sintered samples throughout the densification process. Consequently, the reduction of activation energy during microwave sintering should benefit from an external driving force for densification. With regard to A6 alumina, the gap of average apparent activation energy values between two heating techniques rises to 200 kJ/mol. This could be rationalized by the combined effect of both the additional driving force for densification as mentioned above and the inhibited grain growth provided by the microwave electromagnetic field.

### 3.4. Densification kinetics analysis based on isothermal sintering

In order to study in more detailed manner the mechanism(s) involved during the densification of alumina through

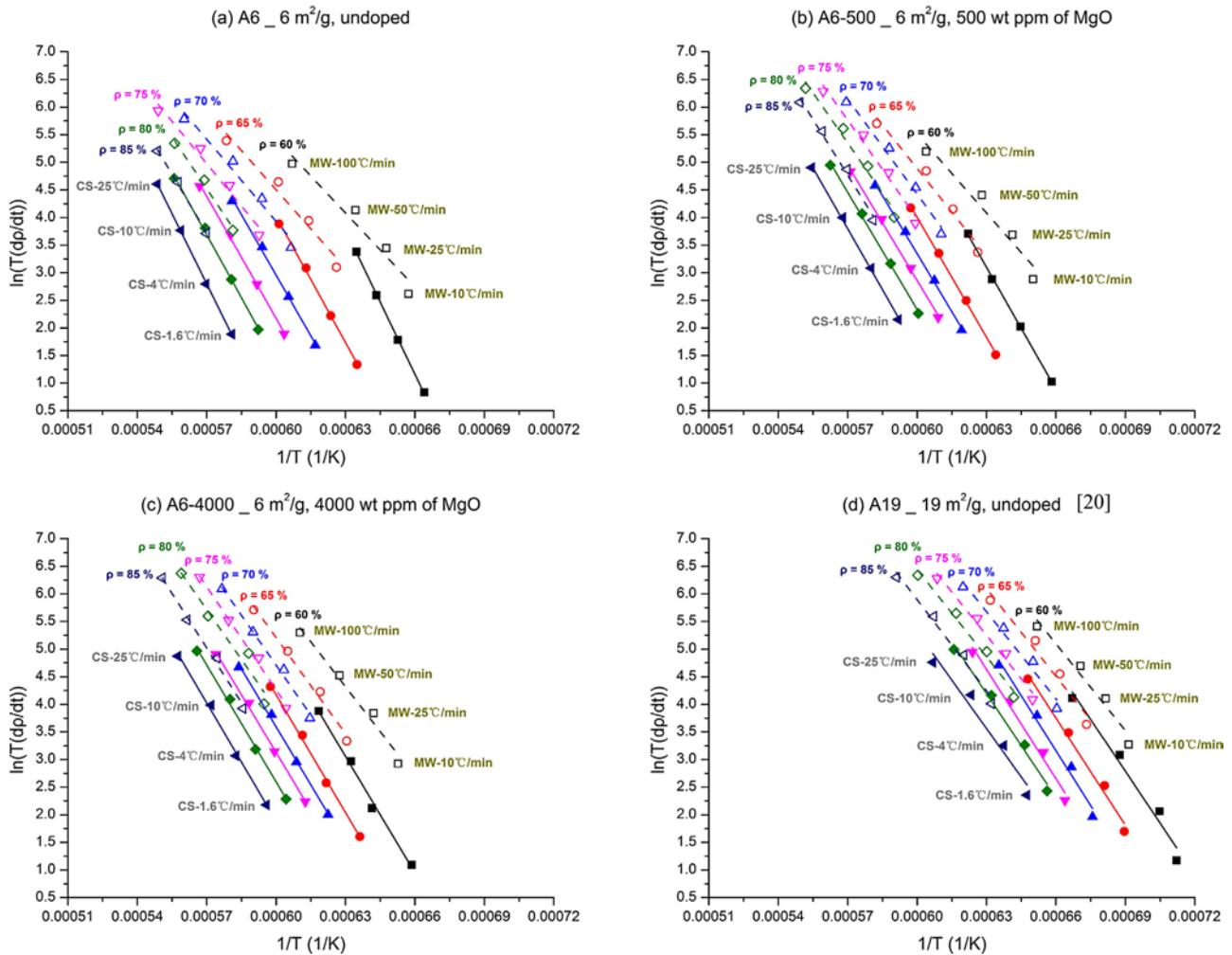


Fig. 7. Arrhenius-type plots of densification data to estimate the apparent activation energy using different constant heating rates at given relative densities, under conventional (CS) and microwave (MW) sintering of each set of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

microwave sintering, further analysis of densification kinetics was done in using Coble's geometrical model of intermediate stage sintering.<sup>27</sup> According to this model, the relative densification rate of isothermal sintering can be described by<sup>24</sup>:

$$\frac{d\rho}{\rho \times dt} \propto \frac{D_l \gamma_s V_m}{RTG^3} \quad (\text{Densification by lattice diffusion}) \quad (3)$$

$$\frac{d\rho}{\rho \times dt} \propto \frac{D_b \delta_b \gamma_s V_m}{RTG^4} \quad (\text{Densification by grain-boundary diffusion}) \quad (4)$$

where in  $D_l$  is the lattice diffusion coefficient,  $\gamma_s$  the specific surface energy of the solid,  $V_m$  the molar volume of the solid,  $R$  the gas constant,  $T$  the absolute temperature,  $G$  the grain size,  $D_b$  the grain-boundary diffusion coefficient, and  $\delta_b$  the diffusion thickness of grain-boundary diffusion. From Eqs. (3) and (4), the determination of the dominant diffusion mechanism controlling the densification is to determine the value of exponent for  $G$ , labeled as  $n$ . The densification behavior and kinetics parameter  $n$  of different alumina samples were given in Fig. 8.

As shown by the densification curves in Fig. 8 (on the left), at the same isothermal sintering temperature, a shorter treatment time is needed to achieve the same density when microwave heating is used. In terms of the kinetics parameter  $n$ , all these values determined in Fig. 8(a)–(c) are closed to the value of 4. At this point, it suggests that the grain-boundary diffusion predominantly controls the densification of 6 m<sup>2</sup>/g alumina powders during the intermediate stage of both conventional and microwave sintering. This result is consistent with that obtained in terms of thermodynamics (apparent sintering activation energy). Nevertheless, when the specific surface area is 19 m<sup>2</sup>/g, the values of  $n$  significantly decrease for both heating methods (Fig. 8(d)). The particle size appears to affect significantly of the  $n$  value. In view of the  $n$  values during microwave sintering of A19 alumina ( $\approx 3$ ), that value suggests that densification could be governed by one of the three possible mechanisms: lattice diffusion in free sintering; grain-boundary diffusion in pressure-assisted sintering; or in-series "interface-reaction/grain-boundary diffusion". The first assumption conflicts with the consensus that the dominant path for diffusion in the intermediate stage of alumina sintering is

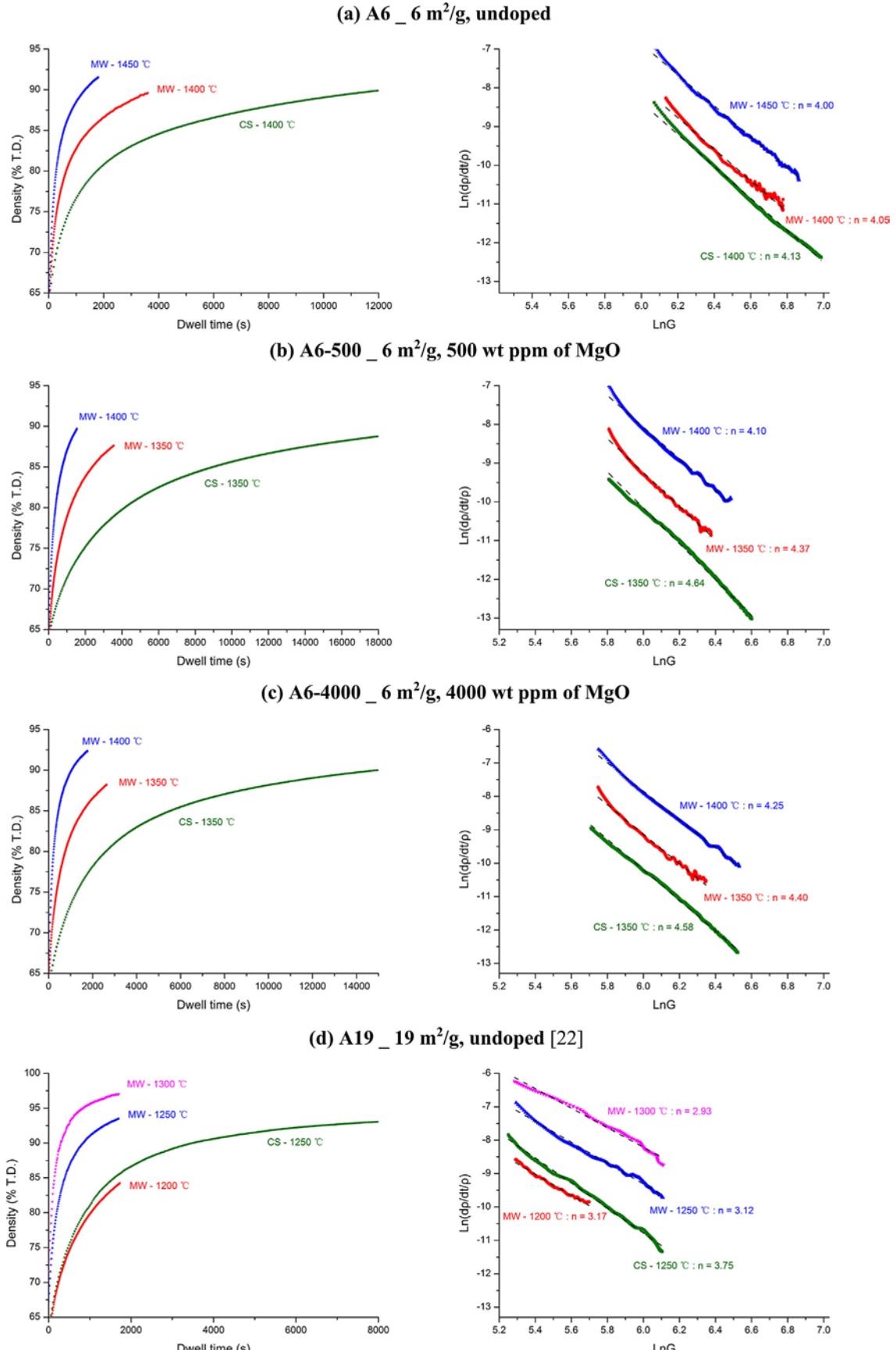


Fig. 8. Densification behavior (on the left) and kinetics parameter  $n$  (on the right) in isothermal conventional (CS) and microwave (MW) sintering of different alumina at different dwell temperatures. Values of  $n$  are the slopes of the different dotted fitting lines.

along the grain boundary. The two others assumptions will be discussed later.

### 3.5. Discussion and hypotheses on the involved mechanism(s) in densification and grain growth during microwave sintering

Direct comparison of densification behavior under identical experimental conditions between conventional and microwave sintering of alumina has shown that application of a microwave field to a powder compact results in a remarkable decrease in the sintering temperature as well as the sintering time. This is in good agreement with the lower apparent activation energy values determined during the intermediate stage of microwave sintering. This difference in activation energy values indicates that the solid-state diffusion process for densification can be enhanced under electromagnetic field. At this point, the question is what would be the main reason for such enhancements in the diffusion process: would it be a field-assisted diffusion related to ponderomotive effect<sup>5</sup> and/or thermal diffusion due to local Joule effect?<sup>6</sup>

As reported in the literature, the local Joule heating at grain boundaries which may occur during microwave sintering has often been seen as a mechanism responsible for grain growth inhibitor.<sup>6,28</sup> If this assumption is valid, the driving force for grain growth should be reduced in all cases during microwave sintering. However, as previously seen in Fig. 4, there is no noticeable difference in the grain growth trajectory for A6-500, A6-4000 and A19 samples sintered by different thermal sources. Furthermore, if the grain growth retardation is affected by a local over-heating on account of applied electric field, the action effect should be changed as the magnitude of field changes. Nevertheless, grain growth during microwave sintering always follows a single path, independently of the heating rate (this latter being correlated with the electromagnetic field magnitude). In addition, the thermal conduction efficiently equilibrates the temperature at microscale, and it is questionable that the temperature difference between the grain boundary and the grain interior could be significant.<sup>29</sup>

In terms of the microwave influence on mass transport in densification, we can also find the relative imperfection of the aspect of local Joule heating. At first, the direct current electric field is different from the electromagnetic field, and hence the results about the effect of direct current electric field on diffusion phenomena may be not directly applicable to microwave processing. Second, as mentioned above, a slight thermal gradient between the grain boundary and the bulk will be difficult to enhance the thermal diffusion. Otherwise, several experimental studies also indicate a non-thermal microwave effect on transport phenomena.<sup>4,30</sup> As a consequence, by taking the viewpoints of grain growth and densification, a non-thermal effect of microwave electromagnetic field on densification mechanism(s) should be more likely.

As discussed above, the electromagnetic field, MgO dopant and porosity are parameters that all could act as grain growth inhibitor. It means that the grain growth retardation can display due to microwave field, however, this effect can also be more

or less hidden by some other parallel factors, e.g. the second phase precipitates and the fine pores at grain boundaries. According to Panichkina et al.<sup>31</sup>, the fine porosity persists for a long periods of time during microwave sintering. This is consistent with microstructures shown in Fig. 5, the microwave-sintered sample at relative density about 95% has the finer residual pores relative to that conventionally heated. The residual fine pores at grain boundaries allow inhibiting grain growth due to the pinning effect. In other words, the microwave effect on microstructural evolution could be indirect.

With regard to densification kinetics, the value of parameter  $n$  is very sensitive to the particle size of powder compacts. As shown in Fig. 8, a decrease of powder specific surface area from 19 to 6 m<sup>2</sup>/g leads to an increase of the  $n$  value from 3 to 4 under microwave sintering. On the one hand, assuming that the enhanced vacancy motion caused by a high-frequency microwave field in the interface regions can induce an electromagnetic pressure to the crystal,<sup>3,22,32</sup> this induced electromagnetic force should weaken as the grain size is large. If we assume that the electromagnetic pressure is mostly applied on the grain boundary region, it is expected an enhanced effect on material having small grain size. In this way, the similar pressure-assisted grain-boundary diffusion ( $n = 3$ ) is no more remarkable. Meanwhile, on the other hand, one must also note the slight increase of  $n$  value during conventional heating, as the specific surface area decreased. Note that the particle size of A19 alumina powders (19 m<sup>2</sup>/g) is fine enough, about 100 nm. If the process of interface-reaction is taken into account, this variation of kinetics parameter  $n$  may be simply because of the accelerated grain-boundary diffusion by microwave when the powders are finer. Grain-boundary diffusion and interface-reaction are two sequential processes in diffusion.<sup>25</sup> Their total apparent densification rate  $R_{\text{Total}}$  can be expressed in the form:

$$\frac{1}{R_{\text{Total}}} = \frac{1}{R_{GB}} + \frac{1}{R_{IR}} \quad (5)$$

where  $R_{GB}$  is the rate of grain-boundary diffusion, and  $R_{IR}$  the rate of interface-reaction. Therefore, the slower mechanism will dominate the densification process. In the present work, the A19 alumina has a smaller particle size compared with the others, indicating more important grain-boundary regions. These structural non-uniformities are benefit on the ponderomotive effects, and hence the diffusion of vacancies/charged particles along grain boundary is accelerated under the action of electromagnetic field. As the grain-boundary diffusion is faster, interface-reaction gradually becomes the dominant mechanism for densification. In the literature, there has not yet been any experimental result showing the value of  $n$  in the case of densification mechanism by interface-reaction. However, in the process of creep,  $n$  is equal to 1 when interface-reaction is the dominant mechanism.<sup>33</sup> Correspondingly, the  $n$  values are 2 and 3 when the creep rates are lattice diffusion controlled and grain-boundary diffusion controlled, respectively. Note that in the process of sintering, for the lattice diffusion and grain-boundary diffusion,  $n$  values become 3 and 4, respectively. Therefore, we can infer that, when interface-reaction becomes the dominant sintering mechanism,  $n$  value should be no more than 2. In this

sense, it can be proposed that a value of kinetics parameter  $n$  equal to 3 corresponds to a densification in-series “interface-reaction ( $n \leq 2$ )/grain-boundary diffusion ( $n = 4$ )” mechanism controlling the microwave sintering of fine alumina powders. In any case, application of an electromagnetic field to a powder compact results in a direct increase in the driving force for densification and an increase in densification kinetics. Elsewhere, the grain boundary can provide a significant contribution to microwave non-thermal effect on densification.

To go further in our discussion, the favorable effect of microwave field on densification seems not to be a plausible reason for its effect on microstructural evolution in the present work. Otherwise, the grain size-density relationship for microwave and conventionally sintered samples should evidence a difference in each case of alumina. It at least indicates that grain size is not only dependent on the maximal sintering temperature.

#### 4. Conclusions

In the present work, our first attention has been paid to the calibration of temperature measurement for radiation pyrometer. By using three heating rates, two reference materials, and under exactly the same conditions as in all real microwave experiments, this calibration provided a reliable temperature measurement in microwave sintering. Afterwards, our effort was especially focused on the influence of the powder natures (MgO doping level and specific surface area) on the grain growth, densification thermodynamics and kinetics.

Direct comparison of densification behavior under identical experimental conditions between conventional and microwave sintering demonstrated that, microwave heating results in a significant decrease in the sintering temperature as well as an enhanced densification. These favorable effects on densification could be more important due to the existence of MgO dopant or a decrease of particle size. With regard to grain-growth trajectories in the whole sintering stage, there is no noticeable difference for MgO doped or fine-grained samples sintered by any of the heating methods or thermal cycles, whereas a relatively remarkable gap exist for undoped  $6\text{ m}^2/\text{g}$  alumina sintered by different modes. This grain growth retardation effect has been attributed to the fine porosity retention induced by microwave field at this point, but not the local over-heating at grain boundaries. And these residual fine pores at grain boundaries allow inhibiting grain-boundary movement due to pinning effect.

In terms of thermodynamics, the significant reduction of apparent activation energy values in the intermediate stages of microwave sintering as compared to conventional sintering when the grain-growth trajectory was not changing notably, suggests that, the electromagnetic field could provide an additional driving force for densification. Furthermore, the mechanism(s) controlling the densification of alumina during microwave heating have been proposed. The grain growth exponent  $n$  varied from 4 to 3 as the powder specific surface area increased from 6 to  $19\text{ m}^2/\text{g}$  under microwave sintering. Besides the hypothesis of the microwave induced electromagnetic pressure, this phenomenon may suggests that microwave-assisted densification of fine-grained alumina is controlled by in-series

“interface-reaction/grain-boundary diffusion” mechanism. But either way, grain-boundary diffusion has been always enhanced by microwave non-thermal effect, and application of an electromagnetic field to powder compact results in a direct increase in densification kinetics.

#### Acknowledgements

This work was financially supported by the French National Research Agency under Grant no.: ANR-11-BS08-0014. The authors wish to express their gratitude towards Prof. Philippe Boullay at ENSICAEN for his support about the TEM image in this paper, and Prof. Claude Carry at University of Grenoble for his valuable suggestions.

#### References

1. Agrawal D, Chen JP, Hu P, Hurt L, Cherian K. Microwave energy applied to processing of high-temperature materials. *Am Ceram Soc Bull* 2008;87:39–44.
2. Agrawal DK. Microwave processing of ceramics. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 1998;3:480–5.
3. Badev A, Heuguet R, Marin S. Induced electromagnetic pressure during microwave sintering of ZnO in magnetic field. *J Eur Ceram Soc* 2013;33:1185–94.
4. Wang J, Binner J, Vaidhyanathan B. Evidence for the microwave effect during hybrid sintering. *J Am Ceram Soc* 2006;89:1977–84.
5. Rybakov KI, Olevsky EA, Krikun EV. Microwave sintering: fundamentals and modeling. *J Am Ceram Soc* 2013;96:1003–20.
6. Raj R, Cologna M, Francis JSC. Influence of externally imposed and internally generated electrical fields on grain growth, diffusional creep, sintering and related phenomena in ceramics. *J Am Ceram Soc* 2011;94:1941–65.
7. Santanach JG, Weibel A, Estournès C, Yang Q, Laurent C, Peigney A. Spark plasma sintering of alumina: study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth. *Acta Mater* 2011;59:1400–8.
8. Zhou Y, Hirao K, Yamauchi Y, Kanzaki S. Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina. *J Eur Ceram Soc* 2004;24:3465–70.
9. Langer J, Hoffmann MJ, Guillon O. Direct comparison between hot pressing and electric field-assisted sintering of submicron alumina. *Acta Mater* 2009;57:5454–65.
10. Zhao C, Vleugels J, Groffils C, Luypaert PJ, Van der biest O. Hybrid sintering with a tubular susceptor in a cylindrical single-mode microwave furnace. *Acta Mater* 2000;48:3795–801.
11. Sudiana IN, Ito R, Inagaki S, Kuwayama K, Sako K, Mitsudo S. Densification of alumina ceramics sintered by using submillimeter wave gyrotron. *J Infrared Millimeter Terahz Waves* 2013;34:627–38.
12. Cheng JP, Agrawal D, Zhang YJ, Roy R. Microwave sintering of transparent alumina. *Mater Lett* 2002;56:587–92.
13. Golestan-fard F, Mazaheri M, Aminzare M, Ebadi-zadeh T. Microstructure evolution of a commercial ultrafine alumina powder densified by different methods. *J Eur Ceram Soc* 2011;31:2593–9.
14. Wang JX, Binner J, Pang YX, Vaidhyanathan B. Microwave-enhanced densification of sol-gel alumina films. *Thin Solid Films* 2008;516:5996–6001.
15. Zuo F, Carry C, Saunier S, Marin S, Goeriot D. Comparison of the microwave and conventional sintering of alumina: effect of MgO doping and particle size. *J Am Ceram Soc* 2013;96:1732–7.
16. Pert E, Carmel Y, Birnboim A, Olorunyolemi T, Gershon D, Calame J, et al. Temperature measurements during microwave processing: the significance of thermocouple effects. *J Am Ceram Soc* 2001;84:1981–6.
17. Źymelka D, Saunier S, Goeriot D, Molinard J. Densification and thermal gradient evolution of alumina during microwave sintering at 2.45 GHz. *Ceram Int* 2013;39:3269–77.

18. Źymełka D, Saunier S, Molimard J, Goeuriot D. Contactless monitoring of shrinkage and temperature distribution during hybrid microwave sintering. *Adv Eng Mater* 2011;13:901–5.
19. Mendelson MI. Average grain size in polycrystalline ceramics. *J Am Ceram Soc* 1969;52:443–6.
20. Zuo F, Badev A, Saunier S, Goeuriot D, Heuguet R, Marinel S. Microwave versus conventional sintering: estimate of the apparent activation energy for densification of  $\alpha$ -alumina and zinc oxide. *J Eur Ceram Soc* 2014;34:3103–10.
21. Xie ZP, Yang JL, Huang Y. Densification and grain growth of alumina by microwave processing. *Mater Lett* 1998;37:215–20.
22. Zuo F, Saunier S, Meunier C, Goeuriot D. Non-thermal effect on densification kinetics during microwave sintering of  $\alpha$ -alumina. *Scr Mater* 2013;69:331–3.
23. Greskovich C, Brewer JA. Solubility of magnesia in polycrystalline alumina at high temperatures. *J Am Ceram Soc* 2001;84:420–5.
24. Kang SGL. *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. first ed. Oxford, UK: Elsevier Butterworth-Heinemann; 2005.
25. He Z, Ma J. Densification and grain growth during interface reaction controlled sintering of alumina ceramics. *Ceram Int* 2001;27:261–4.
26. Wang J, Raj R. Estimate of the activation energies for boundary diffusion from rate-controlled sintering of pure alumina, and alumina doped with zirconia or titania. *J Am Ceram Soc* 1990;73:1172–5.
27. Coble RL. Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models. *J Appl Phys* 1961;32:787–92.
28. Ghosh S, Chokshi AH, Lee P, Raj R. A huge effect of weak dc electrical fields on grain growth in zirconia. *J Am Ceram Soc* 2009;92:1856–9.
29. Johnson DL. Microwave-heating of grain-boundaries in ceramics. *J Am Ceram Soc* 1991;74:849–50.
30. Bykov YV, Egorov SV, Eremeev AG, Rybakov KI, Semenov VE, Sorokin AA, et al. Evidence for microwave enhanced mass transport in the annealing of nanoporous alumina membranes. *J Mater Sci* 2001;36:131–6.
31. Panichkina VV, Shevchenko EA, Bykov YV, Eremeev AG. Compaction and grain growth in alumina ceramics under microwave sintering. *Powder Metall Met Ceram* 1997;36:359–63.
32. Rybakov KI, Semenov VE. Possibility of plastic deformation of an ionic crystal due to the nonthermal influence of a high-frequency electric field. *Phys Rev B: Condens Matter* 1994;49:64–8.
33. Ashby MF. On interface-reaction control of Nabarro-Herring creep and sintering. *Scr Mater* 1969;3:837–42.

### 3.5 Discussion générale de l'effet micro-ondes au cours du frittage de l'alumine

L'ensemble des études expérimentales précédentes mettent en évidence les différences de l'évolution du processus de la densification, de l'évolution de la microstructure, et donc de la thermodynamique du frittage et de la cinétique de la densification entre les procédés de chauffage conventionnel et micro-ondes pour les différentes poudres d'alumine en fonction de la teneur en dopant MgO et de la surface spécifique. Dans cette discussion, nous résumons les phénomènes mentionnés précédemment et essayons de proposer des explications/hypothèses.

#### 3.5.1 Evolution du processus de la densification

Pour toutes les alumines testées dans ce travail, un gain sur la densification existe toujours quand les micro-ondes sont utilisées comme source de chauffage. L'exploitation de l'évolution de la différence de densité entre les échantillons frittés en micro-ondes et conventionnel a montré que le gain de densification le plus notable existe pendant le stade intermédiaire de frittage. D'un point de vue microscopique, pendant le stade intermédiaire, les grains prennent une forme polyédrique et la porosité ouverte s'organise sous forme de canaux cylindriques [Bernache-Assollant, 2005]. D'après les recherches de Rybakov *et al.* [Rybakov, 2013], le mécanisme de l'action des micro-ondes sur la densification, serait dû à une « force pondéromotrice », liée à une concentration du champ électrique aux interfaces et aux surfaces des pores. Dans cette hypothèse, la configuration microstructurale au sein de l'échantillon pendant le stade intermédiaire peut être favorable à l'effet micro-ondes au niveau du « lieu d'action ». D'un autre point de vue, le mécanisme de diffusion aux joints de grains est souvent considéré comme le mécanisme dominant contrôlant le processus de la densification durant le stade intermédiaire [Holkova, 2003]. Si le champ électromagnétique a un rôle important pour la diffusion aux joints de grains, la densification sera inévitablement accélérée en frittage micro-ondes par rapport à celle en conventionnel.

Par ailleurs, l'évolution de la différence de densité entre les traitements thermiques micro-ondes et conventionnel met aussi en évidence l'influence des paramètres de la poudre d'alumine sur le gain de densification engendré par les micro-ondes. Ce gain est plus élevé quand le dopant MgO est présent et/ou pour la poudre plus fine. Comme nous l'avons développé au point 3.1, en présence de dopant, la concentration en défauts (lacunes...) augmente. On peut supposer la présence de nombreux dipôles sous champ, ce qui pourra accroître la réponse du matériau au champ électromagnétique, augmentant

ainsi le transport de matière, et *in fine* favoriser la densification. Dans le cas de poudre plus fine, la diminution de la taille de particules pourra engendrer l'augmentation du nombre des joints de grains où le champ micro-ondes agit principalement pour faciliter la diffusion, et par conséquence favoriser la densification.

Si l'on compare le frittage par micro-ondes et le frittage conventionnel de la poudre CR15, il apparaît que le frittage par micro-ondes entraîne la diminution de la température de transformation allotropique (alumine lum  $\alpha$ ), comme montré au point 3.1. On peut donc considérer qu'une stabilité thermodynamique et une cristallinité faible peuvent favoriser l'effet micro-ondes sur la densification.

### **3.5.2 Evolution de la microstructure (trajectoire de grossissement de grains au cours de frittage)**

Comme il a été montré auparavant (section 3.4), les évolutions de la taille de grains durant les frittages micro-ondes et conventionnel suivent un parcours identique pour chaque poudre sauf pour la poudre de  $6 \text{ m}^2/\text{g}$  non-dopée. Dans le cas de cette poudre, le procédé de frittage micro-ondes permet de retarder le grossissement de grains quand la densité augmente. A partir de ces observations, du point de vue du cycle thermique, on peut donc dire qu'une vitesse élevée de chauffage ( $\leq 100 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ) n'est pas la raison suffisante pour limiter la taille de grains. Sinon, pour chaque trajectoire, les points obtenus pour différents cycles thermiques ne devraient pas suivre le même parcours.

Discussion sur un effet thermique lié aux micro-ondes :

On peut considérer que l'effet thermique local ne doit pas être la raison principale de la limitation du grossissement de grains induite par micro-ondes. Sinon, cet effet devrait être visible pour toutes les poudres et donc retarder le grossissement de grains dans tous les cas. Or, le décalage des courbes n'est observable que dans un cas (poudre de  $6 \text{ m}^2/\text{g}$  non-dopée). Il faut signaler aussi que l'effet thermique des micro-ondes ne fait pas consensus dans la littérature : on considère souvent qu'un échauffement local éventuel aux joints de grains ne provoquera pas de gradient thermique notable, du fait de la dissipation rapide de la chaleur dans le matériau.

Existe-t-il des effets non thermiques des micro-ondes, qui peuvent influer sur l'évolution des microstructures au cours de la densification ? En considérant les trajectoires pour les poudres de  $6 \text{ m}^2/\text{g}$ , on peut penser que oui. Mais pourquoi ne pas déceler cet effet pour les autres poudres : nous pensons que plusieurs facteurs influent sur

la trajectoire de frittage, et que l'effet des micro-ondes pourrait être masqué par d'autres facteurs :

- Pour les alumines dopées : l'ajout de MgO conduit à des ségrégations, des précipités de spinelle qui contribuent au contrôle de la microstructure (voir l'étude MET par la section 3.4). L'effet prépondérant de ce facteur ne permet pas de voir l'éventuel rôle des micro-ondes, et les trajectoires sont identiques pour les deux modes de frittage.
- Pour les poudres non dopées, l'évolution des pores est un élément important. Dans la littérature, Panichkina *et al.* [Panichkina, 1997] ont remarqué que la porosité fine peut persister pendant une longue période au cours de frittage micro-ondes. Deux cas se présentent dans notre étude. Dans le cas de la poudre à  $6 \text{ m}^2/\text{g}$  non-dopée (la moins fine étudiée), on peut imaginer que la fine porosité soit maintenue par l'effet des micro-ondes au cours du frittage. Ainsi, la densification est favorisée par rapport au grossissement de grains et par conséquence les trajectoires en conventionnel et micro-ondes divergent quelque peu. Dans le cas de la poudre à  $19 \text{ m}^2/\text{g}$ , la densité de fine porosité est très importante du fait de la faible taille de grains. L'effet des micro-ondes est alors non visible du fait de cette densité de pores est très élevée, et les trajectoires sont semblables.

### 3.5.3 Thermodynamique de frittage

L'énergie d'activation de frittage est un paramètre clé au cours de la densification. Cela correspond à l'énergie minimale devant être fournie dans le système de frittage afin de franchir la barrière d'énergie potentielle et puis activer le transfert de matière au sein du solide. En conséquence, l'énergie d'activation pourra nous aider à comprendre la force motrice du processus de la densification du point de vue thermodynamique.

Pour l'ensemble les poudres d'alumine, les valeurs de l'énergie d'activation apparente sont dans tous les cas plus faibles en présence des micro-ondes. Il faut noter que cette diminution n'est pas accompagnée par un retard du grossissement de grains pour les poudres de  $6 \text{ m}^2/\text{g}$  dopée par MgO et de  $19 \text{ m}^2/\text{g}$ . D'après cette approche, si les échantillons frittés par différentes méthodes ont quasiment la même taille de grain à une densité donnée, les forces motrices intrinsèques de frittage devraient être identiques. En ce sens, une diminution de l'énergie d'activation apparente devrait signifier que le champ électromagnétique peut fournir une force motrice supplémentaire pour le processus de diffusion lors de frittage micro-ondes. Cependant, dans le cas de l'alumine de  $6 \text{ m}^2/\text{g}$  non-dopée, il faut noter que l'écart de l'énergie d'activation entre les deux procédés est de 200 kJ/mol, qui est beaucoup plus que celle trouvée pour les autres poudres (environ 100

kJ/mol). En considérant l'écart de trajectoire de frittage entre les deux procédés pour cette poudre, on peut donc considérer que cette valeur plus élevée est le résultat de deux facteurs cumulés : le champ micro-ondes et son effet retardateur du grossissement de grains au cours de la densification.

En bref, les énergies d'activation apparentes correspondantes au stade intermédiaire de frittage sont différentes selon le type de frittage, montrant par conséquence que le mécanisme ou la suite de mécanisme de diffusion est modifié sous champ micro-ondes.

### 3.5.4 Cinétique de la densification

L'étude cinétique, basée sur le modèle de Coble reliant la vitesse et la taille des grains montre que, pour les alumines à  $6 \text{ m}^2/\text{g}$  dopées ou non par MgO, la valeur de l'exposant de taille de grain  $n$  est toujours environ de 4 en frittage conventionnel ou micro-ondes, en cohérence avec le mécanisme dominant de diffusion aux joints de grains sans charge. Cependant, en présence d'un champ électromagnétique, la valeur trouvée pour l'alumine de surface spécifique de  $19 \text{ m}^2/\text{g}$  est de 3. A propos de cette valeur de 3, nous pouvons proposer trois hypothèses pour l'expliquer.

En premier lieu, dans le cas de frittage sans pression, un exposant de 3 pour la taille de grains indique un mécanisme dominant de diffusion en volume. La différence entre la diffusion en volume et celle aux joints de grains est le chemin. Le consensus trouvé dans la littérature est que la diffusion aux joint de grains est souvent considérée comme le mécanisme dominant pendant le stade intermédiaire de frittage de l'alumine [Holkova, 2003], même en SPS [Shen, 2002 ; Aman, 2011]. Ainsi, la possibilité de la modification du chemin de diffusion à cause du champ électromagnétique est faible pour l'alumine. De plus, un mécanisme de diffusion en volume correspond à une énergie d'activation plus élevée par rapport à la diffusion aux joints de grains. Ce n'est pas compatible avec nos résultats, qui montrent que l'énergie d'activation es toujours plus faible en frittage micro-ondes. D'après les deux points ci-dessus, l'hypothèse de diffusion en volume pendant le stade intermédiaire de frittage sous champ micro-ondes de l'alumine semble impossible.

Deuxièmement, dans le cas de frittage sous charge, une valeur de 3 correspond à la diffusion aux joints de grains. Plusieurs recherches ont montré que les micro-ondes peuvent provoquer une force agissant au sein de l'échantillon. Par exemple, Rybakov *et al.* [Rybakov, 1994] ont rapporté que la force pondéromotrice induite par micro-ondes peut être exprimée comme une contrainte mécanique de (0,3~3) MPa. Dans cette hypothèse, le champ électromagnétique peut induire une déformation plastique du cristal.

Par ailleurs, Badev *et al.* [Badev, 2013] ont suggéré que l'amélioration du frittage micro-ondes de l'oxyde de zinc est dû à la création d'une force appliquée sur les contacts granulaires. Par analogie avec ces études, on peut supposer dans notre cas le même mécanisme de diffusion aux joints de grains, mais assisté par un effet équivalent à celui d'une pression. Cependant, il reste encore la question suivante : est-ce que cette pression est comparable à une pression macroscopique exercée sur l'échantillon. Cette pression est-elle suffisante pour diminuer la valeur de  $n$  de 4 à 3 ? Malgré tout, c'est une hypothèse possible dans le présent travail.

Enfin, si l'on tient compte de la réaction d'interface, un coefficient de 3 peut être considéré comme un mécanisme en série de « réaction d'interface / diffusion aux joints de grains ». La réaction d'interface et la diffusion aux joints de grains sont deux processus séquentiels durant la diffusion [He, 2001]. Il est alors possible d'exprimer la relation entre la vitesse totale  $R_{totale}$  et les vitesses des deux mécanismes (la vitesse de la diffusion aux joints de grains  $R_{jdg}$  ; la vitesse de la réaction d'interface  $R_{rdi}$ ) selon la formule suivante :

$$\frac{1}{R_{totale}} = \frac{1}{R_{jdg}} + \frac{1}{R_{rdi}}$$

Equation 3-1

Conséquemment, le mécanisme plus lent pourra dominer le processus de densification. La taille des cristallites de l'alumine de  $19 \text{ m}^2/\text{g}$  est à-peu-près de 100 nm, impliquant des régions d'interface plus importantes par rapport à celles rencontrées dans les autres poudres plus grossières. L'augmentation de la concentration des régions d'interface peut être bénéfique pour l'effet d'une force pondéromotrice du point de vue de la zone d'action, et de cette façon favoriser la diffusion aux joints de grains. Ainsi, comme la diffusion aux joints de grains est plus rapide, la réaction d'interface deviendra le mécanisme limitant pour la densification. En ce sens, nous pouvons donc émettre l'hypothèse que la valeur de paramètre cinétique  $n$  égal à 3 pourrait correspondre à une suite de mécanismes de diffusion aux joints de grains ( $n = 4$  [Kang, 2005]) et de réaction d'interface ( $n \leq 2$  [Santanach, 2011 ; He, 2003 ; Ashby, 1969 ; Cocks, 1994]). C'est-à-dire que la contribution du mécanisme de la réaction d'interface au sein de la valeur de paramètre  $n$  apparente est augmentée lorsque les poudres sont plus fines.

Les deux derniers points sont considérés comme des hypothèses possibles pour expliquer les paramètres cinétiques déterminés dans le présent travail. Bien que ces deux hypothèses soient différentes, nous pensons que l'essence est la même : au cours du

frittage par micro-ondes, le champ électromagnétique pourra fournir une force motrice supplémentaire (non-thermique) pour la diffusion aux joints de grains, et de cette façon pourra accélérer le processus de densification.

## Chapitre 4

### Conclusion Générale



Nombre d'études rapportent, dans la littérature, les effets bénéfiques de l'irradiation micro-ondes pour le frittage de l'alumine. Néanmoins, la plupart des investigations expérimentales correspondent à des approches phénoménologiques. Un large champ concernant la comparaison systématique des procédés conventionnel et micro-ondes, ainsi que l'approfondissement de la compréhension du frittage micro-ondes (mécanismes, évolution microstructurale...) reste vierge d'investigation. Dans ce cadre, l'ensemble des travaux présentés dans cette thèse ont été consacrés à la compréhension des mécanismes de densification et de l'évolution de la microstructure dans le cas du frittage par micro-ondes de l'alumine, en utilisant un système de contrôle / suivi *in situ*.

A partir d'une synthèse des informations bibliographiques sur les résultats existants concernant le frittage micro-ondes de l'alumine, nous avons sélectionné des poudres de différentes surfaces spécifiques, avec ou sans ajout d'oxyde de magnésium comme points d'entrée pour analyser les influences de ces paramètres des poudres sur les aspects thermodynamique, cinétique de la densification et du grossissement de grains au cours du frittage. Le travail rapporté dans le chapitre dédié à la méthodologie de cette étude a été consacré aux développements de la configuration du creuset et de l'étalonnage de la température mesurée par des pyromètres au cours du processus micro-ondes :

- L'amélioration de la configuration du creuset a permis d'augmenter l'efficacité thermique et le taux d'utilisation de la matière de l'isolation. De même, nous avons pu augmenter la vitesse de chauffage à une valeur relativement grande.
- Les pyromètres ont été calibrés avec les points de fusion du germanium et du palladium en utilisant les conditions expérimentales identiques aux conditions de frittage réelles. Ceci a donné la possibilité d'obtenir un paramètre thermique fiable, de façon à comparer les deux modes de frittage.

Dans une deuxième partie, l'étude a mené sur la comparaison du frittage par micro-ondes de l'alumine avec le frittage conventionnel. Les travaux comparatifs ont donc porté sur à la fois les essais de cuisson, les exploitations des données dilatométriques et la caractérisation microstructurale. L'ensemble des résultats en pratiquant de manière rigoureuse des comparaisons de l'évolution du processus de la densification, de l'évolution de la microstructure, de la thermodynamique du frittage et de la cinétique de la densification entre les procédés de chauffage conventionnel et micro-ondes pour les poudres de l'alumine avec différents paramètres, ont permis de mettre en évidence que :

- Les courbes de densification et le calcul de l'énergie d'activation apparent de frittage confirment la présence de l'effet favorable des micro-ondes pour toutes les alumines testées.
- Le gain micro-ondes sur la densification par rapport au frittage conventionnel est le plus évident pendant le stade intermédiaire de frittage.
- La présence du dopant MgO et l'augmentation de la surface spécifique des poudres sont bénéfiques pour l'effet micro-ondes sur la densification.
- L'effet micro-ondes sur l'affinement de la microstructure n'est pas (uniquement) lié à une densification à plus basse température. Nous proposons que le champ micro-ondes pourrait influer sur l'évolution de la porosité au sein de l'échantillon d'alumine, de cette façon à retarder le grossissement de grains. Ainsi, cet effet sur le grossissement de grains est indirect.
- Le champ électromagnétique peut fournir une force motrice au niveau de l'interface au sein de l'échantillon d'alumine. Par conséquent, la diffusion aux joints de grains peut être accélérée. D'ailleurs, cette diffusion améliorée est considérée ici comme un effet non-thermique provoqué par micro-ondes.

Afin de mieux comprendre l'effet micro-ondes, en perspective à ce travail, il serait intéressant de compléter les recherches pour les deux procédés de densification sur les aspects suivants :

- Nous pourrions explorer l'influence des autres paramètres d'une poudre d'alumine, par exemple, l'état d'agglomération, le taux de phase de transition, les natures et teneur en dopants sauf MgO, l'ajout de frittage conduisant à une phase liquide...
- Nous pourrions faire les études thermodynamique et cinétique sur une poudre de l'alumine beaucoup plus fine que celles testées dans ce travail. Cela permettrait de compléter notre hypothèse liée au mécanisme de l'action des micro-ondes sur la densification de l'alumine.

# Bibliographie



- [Agrawal, 1998] Agrawal DK. Microwave processing of ceramics. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 1998; **3**: 480-5.
- [Agrawal, 2008] Agrawal D, Chen JP, Hu P, Hurt L, Cherian K. Microwave energy applied to processing of high-temperature materials. *Am Ceram Soc Bull* 2008; **87**: 39-44.
- [Aman, 2011] Aman Y, Garnier V, Djurado E. Spark plasma sintering kinetics of pure  $\alpha$ -alumina. *J Am Ceram Soc* 2011; **94**: 2825-33.
- [Ashby, 1969] Ashby MF. On interface-reaction control of Nabarro-Herring creep and sintering. *Scripta Mater* 1969; **3**: 837-42.
- [Badev, 2013] Badev A, Heuguet R, Marinel S. Induced electromagnetic pressure during microwave sintering of ZnO in magnetic field. *J Eur Ceram Soc* 2013; **33**: 1185-94.
- [Bernache-Assollant, 2005] Bernache-Assollant D, Bonnet JP. Frittage : aspects physico-chimiques – Partie 1 : frittage en phase solide. 2005.
- [Brosnan, 2003] Brosnan KH, Messing GL, Agrawal DK. Microwave sintering of alumina at 2.45 GHz. *J Am Ceram Soc* 2003; **86**: 1307-12.
- [Bykov, 2001] Bykov YV, Egorov SV, Eremeev AG, Rybakov KI, Semenov VE, Sorokin AA, Gusev SA. Evidence for microwave enhanced mass transport in the annealing of nanoporous alumina membranes. *J Mater Sci* 2001; **36**: 131-6.
- [Chatterjee, 1998] Chatterjee A, Basak T, Ayappa KG. Analysis of microwave sintering of ceramics. *AIChE J* 1998; **44**: 2302-11.
- [Cheng, 2000] Cheng JP, Agrawal D, Roy R, Jayan PS. Continous microwave sintering of alumina abrasive grits. *J Mater Process Technol* 2000; **108**: 26-9.
- [Cheng, 2002] Cheng JP, Agrawal D, Zhang YJ, Roy R. Microwave sintering of transparent alumina. *Mater lett* 2002; **56**: 587-92.
- [Coble, 1961] Coble RL. Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models, *J Appl Phys* 1961; **32**: 787-92.
- [Cocks, 1994] Cocks ACF. The structure of constitutive laws for the sintering of fine grained materials. *Acta Metall Mater* 1994; **42**: 2191-210.
- [Das, 2009] Das S, Mukhopadhyay AK, Datta S, Basu D. Prospects of microwave processing: an overview. *Bull Mater Sci* 2009; **32**: 1-13.
- [Dé, 1991] Dé A, Ahmad I, Whitney D, Clark DE. Microwave (hybrid) heating of alumina at 2.45 GHz. Ceramic Transactions, Edited by Clark *et al.* Am Ceram Soc, 1991.
- [Fang, 2004] Fang Y, Cheng JP, Agrawal DK. Effect of powder reactivity on microwave sintering of alumina. *Mater lett* 2004; **58**: 498-501.

- [Fliflet, 2000] Fliflet AW, Bruce RW, Fischer RP, Lewis D, Kurihara LK, Bender BA, Chow GM, Rayne RJ. A study of millimeter-wave sintering of fine-grained alumina compacts. *IEEE Trans Plasma Sci* 2000; **28**: 924-35.
- [Ghosh, 2009] Ghosh S, Chokshi AH, Lee P, Raj R. A huge effect of weak dc electrical fields on grain growth in zirconia. *J Am Ceram Soc* 2009; **92**: 1856-9.
- [Golestani-fard, 2011] Golestani-fard F, Mazaheri M, Aminzare M, Ebadzadeh. Microstructure evolution of a commercial ultrafine alumina powder densified by different methods. *J Eur Ceram Soc* 2011; **31**: 2593-9.
- [Greskovich, 2001] Greskovich C, Brewer JA. Solubility of magnesia in polycrystalline alumina at high temperatures. *J Am Ceram Soc* 2001; **84**: 420-5.
- [He, 2001] He Z, Ma J. Densification and grain growth during interface reaction controlled sintering of alumina ceramics. *Ceram Int* 2001; **27**: 261-4.
- [He, 2003] He Z, Ma J. Constitutive modeling of the densification and grain growth of fine-grained alumina ceramics. *Mater Sci Eng A* 2003; **361**: 130-5.
- [Holkova, 2003] Holkova Z, Pach L, Kovar V, Svetik S, Kinetic study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintering by dilatometry, *Ceram* 2003; **47**: 13-9.
- [Ibrahim, 2012] Ibrahim GE, El-Ghorab AH, El-Massry KF, Osman F. Effect of microwave heating on flavour generation and food processing. *The development and application of microwave heating*, Edited by Cao WB. InTech, 2012.
- [Janney, 1988] Janney MA, Kimrey HD. Microwave sintering of alumina at 28 GHz. *Ceramic transactions*, Edited by Clark *et al.* Am Ceram Soc, 1988.
- [Janney, 1997] Janney MA, Kimrey HD, Allen WR, Kiggans JO. Enhanced diffusion in sapphire during microwave heating. *J Mater Sci* 1997; **32**: 1347-55.
- [Kang, 2005] Kang SJL. Sintering: densification, grain growth and microstructure. 1st ed. Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005.
- [Lance, 2004] Lance D, Valdivieso F, Goeuriot P. Correlation between densification rate and microstructural evolution for pure alpha alumina. *J Eur Ceram Soc* 2004; **24**: 2749-61.
- [Langer, 2009] Langer J, Hoffmann MJ, Guillon O. Direct comparison between hot pressing and electric field-assisted sintering of submicron alumina. *Acta Mater* 2009; **57**: 5454-65.
- [Lee, 1999] Lee KY, Dearhouse PH, Case ED. Microwave sintering of alumina using four single-cavity modes. *J Mater Synth Process* 1999; **7**: 159-66.

- [Liu, 2012] Liu Y, Min FF, Zhu JB, Zhang MX. Effect of nanometer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder on microstructure and properties of alumina ceramics by microwave sintering. *Mater Sci Eng A* 2012; **546**: 328-31.
- [Mendelson, 1969] Mendelson MI. Average grain size in polycrystalline ceramics. *J Am Ceram Soc* 1969; **52**: 443-6.
- [Meunier, 2012] Meunier C. Frittage micro-ondes : développement méthodologique et application à la densification de matériaux composites PEKK/ZrO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Mémoire d'Ingénieur CNAM, ENS Mines de Saint-Etienne, France, 2012.
- [Mizuno, 2004] Mizuno M, Obata S, Takayama S, Ito S, Kato N, Hirai T, Sato M. Sintering of alumina by 2.45 GHz microwave heating. *J Eur Ceram Soc* 2004; **24**: 387-91.
- [Oghbaei, 2010] Oghbaei M, Mirzaee O. Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals advantages and applications. *J Alloys Compd* 2010; **494**: 175-89.
- [Panichkina, 1997] Panichkina VV, Shevchenko EA, Bykov YV, Eremeev AG. Compaction and grain growth in alumina ceramics under microwave sintering. *Powder Metall Met Ceram* 1997; **36**: 359-63.
- [Raj, 2011] Raj R, Cologna M, Francis JSC. Influence of externally imposed and internally generated electrical fields on grain growth, diffusional creep, sintering and related phenomena in ceramics. *J Am Ceram Soc* 2011; **94**: 1941-65.
- [Rybakov, 1994] Rybakov KI, Semenov VE. Possibility of plastic deformation of an ionic crystal due to the nonthermal influence of a high-frequency electric field. *Phys Rev B* 1994; **49**: 64-8.
- [Rybakov, 1997] Rybakov KI, Semenov VE, Freeman SA, Booske JH, Cooper RF. Dynamics of microwave-induced currents in ionic crystals. *Phys Rev B* 1997; **55**: 3559-67.
- [Rybakov, 2012] Rybakov KI, Olevsky EA, Semenov VE. The microwave ponderomotive effect on ceramic sintering. *Scripta Mater* 2012; **66**: 1049-52.
- [Rybakov, 2013] Rybakov KI, Olevsky EA, Krikun EV. Microwave sintering: fundamentals and modeling. *J Am Ceram Soc* 2013; **96**: 1003-20.
- [Santanach, 2011] Santanach JG, Weibel A, Estournès C, Yang Q, Laurent C, Peigney A. Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth. *Acta Mater* 2011; **59**: 1400-8.
- [Shen, 2002] Shen ZJ, Johnsson M, Zhao Z, Nygren M. Spark plasma sintering of alumina. *J Am Ceram Soc* 2002; **85**: 1921-7.

- [Su, 1996] Su HH, Johnson DL. Master sintering curve: a practical approach to sintering. *J Am Ceram Soc* 1996; **79**: 3211-7.
- [Sudiana, 2013] Sudiana IN, Ito R, Inagaki S, Kuwayama K, Sako K, Mitsudo S. Densification of alumina ceramics sintered by using submillimeter wave gyrotron. *J Infrared Milli Terahz Waves* 2013; **34**: 627-38.
- [Wang, 1990] Wang J, Raj R. Estimate of the activation energies for boundary diffusion from rate-controlled sintering of pure alumina, and alumina doped with zirconia or titania. *J Am Ceram Soc* 1990; **73**: 1172-5.
- [Wang, 2005] Wang JX. Evidence for the microwave effect during hybrid sintering and annealing of ceramics. Thèse de Docteur, Loughborough University, UK, 2005.
- [Wang, 2008] Wang JX, Binner J, Pang YX, Vaidhyanathan B. Microwave-enhanced densification of sol-gel alumina films. *Thin Solid Films* 2008; **516**: 5996-6001.
- [Xie, 1998] Xie ZP, Yang JL, Huang Y. Densification and grain growth of alumina by microwave processing. *Mater Lett* 1998; **37**: 215-20.
- [Xie, 1999] Xie ZP, Yang JL, Huang XD, Huang Y. Microwave processing and properties of ceramics with different dielectric loss. *J Eur Ceram Soc* 1999; **19**: 381-7.
- [Zeng, 1999] Zeng WM, Gao L, Gui LH, Guo JK. Sintering kinetics of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder. *Ceram Int* 1999; **25**: 723-6.
- [Zhao, 2000] Zhao C, Vleugels J, Groffils C, Luypaert PJ, Van der biest O. Hybrid sintering with a tubular susceptor in a cylindrical single-mode microwave furnace. *Acta Mater* 2000; **48**: 3795-801.
- [Żymelka, 2011] Żymelka D, Saunier S, Molimard J, Goeuriot D. Contactless monitoring of shrinkage and temperature distribution during hybrid microwave sintering. *Adv Eng Mater* 2011; **13**: 901-5.
- [Żymelka, 2012] Żymelka D. Suivi par méthode optique du frittage micro-ondes d'oxydes céramiques. Thèse de Docteur, ENS Mines de Saint-Etienne, France, 2012.
- [Żymelka, 2013] Żymelka D, Saunier S, Goeuriot D, Molimard J. Densification and thermal gradient evolution of alumina during microwave sintering at 2.45GHz. *Ceram Int* 2013; **39**: 3269-77.

**École Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Étienne**

NNT : 2014 EMSE 0752

**Fei ZUO**

**THERMODYNAMIQUES AND KINETICS STUDIES OF MICROWAVE SINTERING OF ALUMINA: EFFECT OF POWDER PARAMETERS**

**Speciality:** Materials Science and Engineering

**Keywords:** Microwave sintering of alumina; Powder parameters; Microstructural evolution; Thermodynamics; Densification kinetics

**Abstract:**

Microwave energy has been successfully applied as a heating source in the field of powder metallurgy. Compared with conventional heating techniques, microwave sintering has a high potential to reduce the processing time as well as temperature, and to optimize functional properties. However, the detailed explanation of this enhanced effect underlying microwave sintering is still under debate.

Taking into account those issues, the objective of this work was to investigate comparatively conventional and 2.45 GHz microwave multimode sintering of alumina. The densification behavior and microstructure evolution of alumina powders with different MgO doping levels as well as specific surface areas have been systematically and quantitatively studied.

By the way of dilatometric measurements in both conventional and microwave processes, studies in terms of thermodynamics were carried out in non-isothermal conditions. The apparent activation energy values are significantly lowered when microwave is applied, indicating a microwave-induced enhancement on diffusion. Furthermore, densification kinetics was isothermally taken in order to study in more detailed manner the mechanism(s) involved during microwave sintering. It suggests that the grain boundary diffusion is the dominant mechanism in most cases, except for a nanopowder. In the case of fine-grained alumina, it was assumed that microwave-assisted densification is controlled by in-series “interface-reaction / grain-boundary diffusion” mechanism. But anyway, grain-boundary diffusion has been always enhanced by microwave non-thermal effect.

This work will be meaningful to develop the in-depth understanding of the microwave sintering process at both the fundamental and the applied levels.

**École Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Étienne**

NNT : 2014 EMSE 0752

**Fei ZUO**

**ETUDES THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DU FRITTAGE PAR MICRO-  
ONDES DE L'ALUMINE : INFLUENCE DES PARAMETRES DE LA POUDRE**

**Spécialité :** Science et Génie des Matériaux

**Mots clefs :** Frittage par micro-ondes de l'alumine ; Paramètres de la poudre ; Evolution microstructurale ; Thermodynamique ; Cinétique de densification

**Résumé :**

Le frittage par micro-ondes est une nouvelle technologie de chauffage rapide utilisée pour l'élaboration de matériaux par le procédé de métallurgie des poudres. Cette méthode de frittage est non seulement économique en temps et en énergie, mais peut aussi permettre d'améliorer les propriétés finales du matériau. Cependant, l'effet bénéfique que peut apporter le chauffage par rayonnement micro-ondes n'est pas encore complètement compris.

Dans ce cadre, cette thèse porte sur la mise en œuvre et les comparaisons des comportements en frittages conventionnel et micro-ondes multimodes (2,45 GHz) de l'alumine. La densification et l'évolution de la microstructure des échantillons frittés ont été analysés et comparés entre ces deux processus de chauffage en relation avec la nature des poudres de l'alumine : surface spécifique et teneur en dopant magnésie.

A partir du suivi dilatométrique du frittage au cours des traitements conventionnel et micro-ondes, nous déterminons en anisotherme les énergies d'activation apparentes, qui sont considérées comme les paramètres importants de la thermodynamique de frittage : les valeurs trouvées sont toujours plus faibles dans le cas du frittage sous champ électromagnétique, preuve que les diffusions conduisant à la densification sont favorisées. Le suivi *in situ* permet aussi de déterminer les mécanismes de frittage (étude cinétique), par exploitation des courbes obtenues en traitement isotherme : la diffusion aux joints de grains reste le mécanisme dominant dans la plupart des cas, sauf pour une nanopoudre où la réaction d'interface devient le mécanisme limitant sous champ micro-ondes, preuve là encore de l'influence du champ électromagnétique sur la diffusion.

Nous avons ainsi mis en évidence et expliqué les effets d'un champ électromagnétique sur le phénomène de densification, contribuant à terme à la maîtrise de l'application du rayonnement micro-ondes dans l'industrie céramique