



HAL
open science

Frittage micro-ondes du matériau spinelle $MgAl_2O_4$: vers des céramiques transparentes

Rodolphe Macaigne

► **To cite this version:**

Rodolphe Macaigne. Frittage micro-ondes du matériau spinelle $MgAl_2O_4$: vers des céramiques transparentes. Matériaux. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMC236 . tel-02406009

HAL Id: tel-02406009

<https://theses.hal.science/tel-02406009>

Submitted on 12 Dec 2019

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.



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'ENSICAEN et de l'UNICAEN

Présentée et soutenue par

**Frittage micro-ondes du matériau spinelle $MgAl_2O_4$:
vers des céramiques transparentes**

Rodolphe MACAIGNE

**Thèse soutenue publiquement le 21 Novembre 2017
devant le jury composé de**

M ^{me} Sylvie FOUCAUD	Professeure des Universités UL, Limoges, SPCTS	Rapporteur
M ^f Gilbert FANTOZZI	Professeur Emérite UdL, Lyon, INSA	Rapporteur
M ^f Jean-Marc CHAIX	Directeur de Recherche CNRS Grenoble, SIMAP	Examinateur
M ^f François BARTHELEMY	Ingénieur de recherches DGA, Bourges	Examinateur
M ^f Christophe COUREAU	Responsable Recherche et Développement Solcera Advanced Materials, Evreux	Examinateur
M ^f Sébastien SAUNIER	Maître de Conférences, Mines Saint-Etienne, Saint-Etienne, EMSE	Co-encadrant de thèse
M ^{me} Dominique GOEURIOT	Directrice de Recherche Mines Saint-Etienne, Saint-Etienne, EMSE	Co-directrice de thèse
M ^f Sylvain MARINEL	Professeur des Universités UCN, Caen, CRISMAT	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Sylvain MARINEL (CRISMAT) et Dominique GOEURIOT (EMSE)



Table des Matières

Chapitre 1 : Etat de l'Art

I. Le Spinelle Alumine-Magnésie	- 9 -
1. Structure Cristallographique	- 9 -
2. Les Propriétés Physico-chimiques du Spinelle	- 10 -
3. Le Système MgO-Al ₂ O ₃	- 11 -
4. Les Défauts ponctuels	- 11 -
a. Les défauts intrinsèques	- 12 -
b. Les défauts extrinsèques	- 14 -
II. Les Milieux Transparents	- 15 -
1. Caractérisation de la transparence d'un milieu	- 15 -
2. Interactions rayonnement - matière	- 16 -
a. Phénomènes d'absorption	- 16 -
b. Phénomènes de réflexion	- 17 -
c. Phénomènes de Diffusion	- 19 -
3. Conditions d'obtentions de céramiques transparentes	- 22 -
III. Le Frittage	- 23 -
1. Définition	- 23 -
2. Origine du frittage	- 24 -
a. Influence des zones de courbure	- 25 -
b. Mécanismes de diffusion lors du frittage en phase solide	- 26 -
3. Les stades du frittage	- 27 -
a. Stade Initial : Formation des ponts	- 27 -
b. Stade Intermédiaire du frittage	- 27 -
c. Le stade final du frittage	- 28 -
4. Grossissement Granulaire	- 28 -
a. Coalescence des Grains	- 28 -
b. Croissance granulaire au sein d'un compact dense	- 29 -
c. Influence de la porosité	- 29 -
d. Grossissement Anormal	- 31 -
5. Frittage en phase liquide	- 32 -
6. Paramètres influençant le frittage	- 33 -
a. Influence de la température	- 34 -
b. Influence de la granulométrie	- 34 -
c. Influence de dopants	- 36 -
d. Influence de l'atmosphère	- 37 -
e. Influence de la pression	- 37 -

7.	Frittage du Spinnelle	- 38 -
a.	Techniques de frittage pour les céramiques transparentes	- 38 -
b.	Frittage de spinelle transparent.....	- 38 -
IV.	Chauffage Micro-ondes	- 41 -
1.	Le Spectre électromagnétique.....	- 41 -
2.	Production d'hyperfréquences.....	- 43 -
3.	Propagation des Hyperfréquences	- 44 -
4.	L'applicateur Micro-ondes	- 46 -
a.	Applicateurs multimodes	- 46 -
b.	Applicateurs monomodes résonnants.....	- 47 -
5.	Interactions micro-ondes matière.....	- 48 -
a.	Contribution du Champ Electrique	- 48 -
b.	Contribution du Champ Magnétique.....	- 51 -
c.	Aspect Macroscopique.....	- 53 -
d.	Mesure de la température.....	- 54 -
e.	Le chauffage micro-ondes dans le domaine des céramiques	- 55 -
6.	Conclusion	- 56 -

Chapitre 2 : Développement d'un dispositif de dilatométrie optique au sein d'un four micro-ondes monomode 2,45 GHz

I.	Dispositif expérimental.....	- 59 -
1.	Banc micro-ondes monomode 2,45 GHz.....	- 59 -
2.	Mesure de la température.....	- 60 -
II.	Calibration de la mesure de la température.....	- 63 -
1.	Contexte.....	- 63 -
2.	Principe de la technique de calibration développée.....	- 64 -
III.	Technique de mesure de retrait sans contact.....	- 67 -
IV.	Application au cas du spinelle.....	- 68 -
1.	Mise en forme des échantillons.....	- 68 -
2.	Résultats et Discussion.....	- 69 -
3.	Conclusions.....	- 72 -

Chapitre 3 : Etude fondamentale du frittage du spinelle

I. Elaboration des échantillons crus	- 75 -
1. Choix de la poudre	- 75 -
2. Caractérisation de la poudre	- 76 -
a. Diffraction des Rayon X	- 76 -
b. Analyses chimiques	- 76 -
c. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage	- 77 -
d. Granulométrie	- 78 -
3. Mise en forme des Echantillons	- 78 -
4. Pré-traitements Thermiques	- 79 -
II. Frittage du spinelle $MgAl_2O_4$ pur	- 79 -
1. Etude du frittage par dilatométrie	- 79 -
a. Retrait Relatif instantané	- 79 -
b. Densité	- 80 -
2. Trajectoires de frittage	- 82 -
3. Détermination des mécanismes de densification	- 85 -
a. Lois de Retraits en isotherme (1er et 2ème stades)	- 85 -
b. Détermination à partir des trajectoires de frittage	- 87 -
4. Etude sur l'évolution de la porosité au cours du frittage	- 89 -
a. Réalisation de trempes	- 90 -
b. Caractérisation des échantillons trempés	- 90 -
5. Conclusions	- 95 -

Chapitre 4 : Influence de dopants et d'atmosphères sur la densification du spinelle $MgAl_2O_4$

I. Etude de l'influence de différents dopants	- 99 -
1. Etat de l'art.....	- 99 -
a. Dopage au LiF	- 100 -
b. Dopage CaO.....	- 101 -
c. Dopage au B_2O_3	- 102 -
d. Dopage aux terres rares.....	- 102 -
e. Influence de la non-stœchiométrie	- 102 -
f. Dopage au TiO_2	- 103 -
g. Conclusions.....	- 103 -
2. Elaboration des crus	- 104 -
a. Choix des poudres	- 104 -
b. Elaboration des poudres dopées.....	- 104 -
c. Mise en forme	- 105 -
3. Etude préliminaire par frittage conventionnel.....	- 105 -
a. Démarche expérimentale	- 105 -
b. Résultats	- 106 -
4. Etude comparative entre le frittage conventionnel et micro-ondes du spinelle dopé.....	- 113 -
a. Sélection des dopants	- 113 -
b. Frittage micro-ondes des échantillons dopés	- 113 -
5. Influence du TiO_2 sur la densification du spinelle.....	- 117 -
a. Trajectoire de frittage du spinelle dopé au TiO_2	- 117 -
b. Détermination des mécanismes de densification.....	- 119 -
c. Evolution de la porosité ouverte au cours du frittage.....	- 122 -
6. Echantillon dopé pré-HIP	- 122 -
II. Etude de l'influence de l'atmosphère de frittage	- 125 -
1. Etat de l'art.....	- 125 -
2. Influence de la pression partielle en oxygène	- 126 -
a. Démarche expérimentale	- 126 -
b. Résultats	- 126 -
c. Optimisation du cycle thermique	- 129 -
a. Conclusions.....	- 132 -

Chapitre 5 : Frittage micro-ondes de pièces de spinelle de grandes dimensions

I. Dispositif Expérimental.....	- 135 -
1. Four Micro-ondes monomode 915 MHz automatisé.....	- 135 -
a. Intérêt du dispositif	- 135 -
b. Automatisation du dispositif	- 136 -
2. Développement de la cellule de frittage.....	- 136 -
a. Simulation numérique	- 136 -
b. Cellule de frittage	- 138 -
II. Frittage micro-ondes de pièces de spinelle carrées.....	- 139 -
1. Etude préliminaire.....	- 140 -
a. Détermination du cycle thermique	- 140 -
b. Microstructure des échantillons frittés.....	- 141 -
2. Pièces carrées de grandes dimensions	- 142 -
a. Frittage micro-ondes des pièces	- 142 -
b. Caractérisations microstructurales	- 142 -
c. Traitement HIP	- 143 -
3. Caractérisation des pièces de spinelle carrées	- 145 -
a. Etude de l'homogénéité des microstructures	- 145 -
b. Mesures des propriétés optiques	- 146 -
c. Mesures des propriétés mécaniques.....	- 147 -
4. Conclusions	- 148 -
Conclusion Générale.....	- 157 -
Références Bibliographiques.....	- 163 -
Annexes	

Introduction Générale

L'intérêt porté aux céramiques transparentes n'est pas nouveau puisqu'il remonte aux années soixante avec la réalisation des premières lampes au sodium haute pression constituées de tube en alumine translucide. Initialement limité à l'industrie de l'éclairage, en raison de faibles taux de transmissions optiques, le domaine d'application de ces céramiques s'est ensuite considérablement élargi avec l'amélioration des propriétés optiques. Les progrès apportés aux différentes étapes d'élaboration de ces céramiques (synthèse des poudres, mise en forme, frittage) ont permis d'atteindre des taux de transmissions optiques importants. Ces céramiques polycristallines se sont alors présentées comme de véritables alternatives aux matériaux transparents plus traditionnels que sont les monocristaux, les verres ou les polymères. En particulier, ces céramiques transparentes présentent des avantages indéniables pour les applications lasers. En effet, en plus d'offrir la possibilité d'élaborer des matrices lasers de formes complexes, ces céramiques permettent, grâce à leur bonne conductivité thermique, de dissiper plus facilement la chaleur produite à la traversée du faisceau. Ces matériaux présentent également deux autres avantages non négligeables vis-à-vis des monocristaux : leurs plus faibles coûts d'élaboration et leur capacité à contenir de plus hauts taux de dopage (terres rares et métaux de transition). De par leurs propriétés mécaniques intéressantes (dureté, ténacité) et leur possible transparence dans le domaine du visible et de l'infrarouge, les céramiques polycristallines sont également utilisées dans le domaine militaire pour la fabrication de dômes de missiles et de blindages transparents. Toutefois, même si des progrès considérables ont été réalisés, les conditions nécessaires pour obtenir des céramiques transparentes (absence de porosité, absence de seconde phase) rendent encore difficile l'industrialisation d'un procédé d'élaboration reproductible.

Ces travaux de thèse se sont concentrés sur l'élaboration de l'une des céramiques polycristallines les plus étudiées : l'aluminate de magnésium $MgAl_2O_4$, plus communément appelé spinelle. Même s'il présente des propriétés mécaniques inférieures à celles de l'alumine, ce matériau transparent sur une gamme de longueur d'ondes s'étalant du domaine du visible au proche infrarouge présente l'avantage d'être totalement isotrope du fait de sa structure cubique.

Particulièrement impliquée dans la recherche de nouveaux matériaux performants dans les domaines des lasers ou de la protection balistique, la thématique des céramiques transparentes constitue un axe important d'investissement de la Direction Générale de l'Armement (DGA). Ainsi, cette thèse, réalisée au sein du laboratoire CRISMAT de Caen et de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, a été financée conjointement par la région Normandie et la (DGA). Cette thèse a aussi bénéficié d'un apport conséquent de la société Solcera Advanced Materials qui, en plus d'une participation financière à l'accompagnement de cette thèse, a contribué de manière importante à la réalisation de ces travaux. Cette entreprise possède un savoir-faire reconnu et une expérience importante dans le domaine des céramiques transparentes (spinelle). Aujourd'hui, cette société parvient à réaliser des pièces massives de

hautes transparences *via* la réalisation d'un frittage naturel suivi d'un post traitement HIP (Hot Isostatic Pressing). Néanmoins, compte tenu du fait que toutes les étapes intervenant dans le processus d'élaboration des céramiques transparentes (synthèse de poudre, mise en forme, frittage) doivent être parfaitement maîtrisées, le processus est difficilement industrialisable et le pourcentage de rebut reste relativement important. De ce fait, d'une pièce à une autre, la qualité de la transparence n'est pas encore totalement homogène et différentes voies sont à l'étude pour tenter d'améliorer la robustesse du procédé. Concernant l'étape de frittage, le procédé de chauffage micro-ondes représente, de par ses spécificités, une alternative intéressante. Ce mode de chauffage particulier, résultant des interactions entre la matière et le rayonnement micro-ondes, est susceptible de modifier le chemin de frittage et les microstructures du spinelle pur ou même dopé. Cette technique présente également un chauffage volumique qui pourrait permettre d'améliorer l'homogénéité des pièces.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est d'étudier la capacité du procédé de frittage micro-ondes à améliorer la robustesse du processus d'élaboration et la qualité des pièces finales. Pour répondre à cette problématique, ce manuscrit sera décomposé en cinq chapitres.

Le premier chapitre sera consacré à la présentation des propriétés du spinelle $MgAl_2O_4$ et à un rappel des conditions nécessaires pour obtenir des céramiques transparentes. Les différentes techniques de frittage utilisées seront décrites et un état de l'art sur le spinelle transparent sera réalisé. Enfin, les interactions micro-ondes avec la matière ainsi que les principales spécificités de ce mode de chauffage seront détaillées.

Le deuxième chapitre sera dédié au développement du procédé micro-ondes afin d'avoir un meilleur contrôle des cycles de frittage imposés aux échantillons. Pour ce faire, un dispositif de dilatométrie optique a été mis en place sur le banc micro-ondes monomode 2,45 GHz et une technique de calibration de la température originale a été développée.

Le troisième chapitre présente une analyse fondamentale de la densification du spinelle pur réalisée aussi bien par chauffage conventionnel que micro-ondes. Les effets éventuels, liés au procédé micro-ondes, sur les mécanismes de densification, les microstructures ou l'évolution de la porosité seront notamment étudiés.

Le chapitre 4 portera sur l'étude de l'influence de différents dopants sur le frittage conventionnel et micro-onde du spinelle en apportant, une nouvelle fois, une attention particulière à l'existence ou non d'effets particuliers liés à un couplage spécifique avec les micro-ondes. L'influence de l'atmosphère de frittage sur le frittage du spinelle pur et dopé sera également investiguée au sein de ce chapitre.

Le cinquième chapitre s'articulera en deux parties. La première sera consacrée au développement d'un procédé micro-ondes robuste permettant de fritter des pièces de spinelles

de grandes dimensions répondant aux critères microstructuraux imposés par le post-traitement HIP. La seconde, quant à elle, sera dédiée aux caractérisations microstructurales, optiques mais également mécaniques des pièces obtenues.

Chapitre 1 : Etat de l'art

Chapitre 1 : Etat de l'Art

I. Le Spinnelle Alumine-Magnésie

1. Structure Cristallographique

Le spinnelle alumine-magnésie $MgAl_2O_4$ est un minéral dont la structure a été décrite pour la première fois par Bragg et Nishikawa en 1915^[1]. Par extension, cette structure spinnelle désigne l'ensemble de la famille de composés (oxydes, sulfures, fluorures) de formule générale AB_2X_4 , où A est un cation divalent, B un cation trivalent et X = O, S ou F.

Au sein des oxydes spinnelles, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées et présentent des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques. L'occupation partielle de ces sites par les cations A et B rend difficile la représentation de cette structure, elle est donc généralement décrite à l'aide d'une maille cubique multiple. Cette maille, contenant 8 motifs élémentaires $MgAl_2O_4$, comporte 64 sites tétraédriques et 32 sites octaédriques. Dans le cas du spinnelle $MgAl_2O_4$, seulement un huitième des sites tétraédriques est occupé par les cations Mg^{2+} et la moitié des sites octaédriques par les cations Al^{3+} (Figure 1).

Au sein de cette structure, les rayons ioniques des cations^[2] $R(Mg^{2+})_{[IV]} = 71$ pm et $R(Al^{3+})_{[VI]} = 68$ pm sont relativement proches, alors que celui de l'anion, noté $R(O^{2-})_{[IV]}$, est de 140 pm^[2]. Le paramètre de maille, défini par l'arrangement cubique faces centrées des ions O^{2-} , est égal à 8,08 Å et le groupe d'espace de la structure spinnelle est Fd3m.

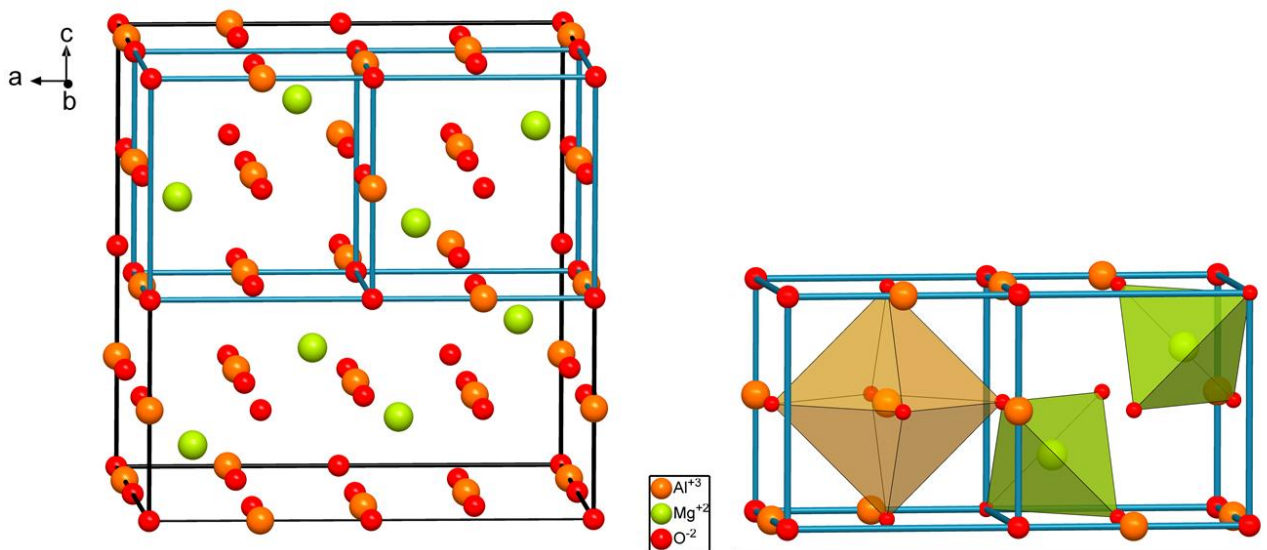


Figure 1 : Représentation 3D de la structure spinnelle $MgAl_2O_4$
(pour une meilleure visibilité les rayons n'ont pas été pris à l'échelle)

2. Les Propriétés Physico-chimiques du Spinelles

Les principaux domaines d'applications visés par le spinelle (militaire, joaillerie, laser) requièrent une combinaison de bonnes propriétés thermiques, optiques et mécaniques. Les principales propriétés physico-chimiques du spinelle ont donc été comparées à celles de céramiques déjà utilisées pour ces applications (*Tableau 1*).

	<i>Alumine</i> ^[3-9]	<i>Spinelles</i> ^[1,4,10,11]	<i>ALON</i> ^[12-14]	<i>Fluorure de Magnésium</i> ^[15-16]	<i>YAG</i> ^[17-19]	<i>Saphir</i> ^[11,20]
Formule	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	Al _x Al ₂ O _{3(1-x)} 0,3 < x < 0,37	MgF ₂	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Al ₂ O ₃
Masse volumique (g/cm³)	3,98	3,58	3,69	3,18	4,56	3,98
Masse Molaire (g/mol)	101,96	142,27		62,30	593,62	101,96
Structure Cristalline	Rhomboédrique	Cubique	Cubique	Quadratique	Cubique	Rhomboédrique
Température de Fusion (°C)	2050	2135	2150	1263	1940	2050
Coefficient de Dilatation (.10⁻⁶K⁻¹)	8.5 (20 à 1000°C)	7.9 (25 à 1000°C)	7,6 (25 à 1000°C)	8,5 à 25°C		6 (20 à 400°C)
Conductivité Thermique (W.m⁻¹.K⁻¹)	32 à 20°C 4 à 1000°C	24.7 à 25°C 5.4 à 1200°C	13 à 25°C	10,0 à 25°C	14	40 à 25°C
Résistivité (Ω.cm)	5.10 ¹⁴ à 25°C 5.10 ⁸ à 400°C	> 10 ¹⁴ à 25°C 4.10 ¹⁴ à 700°C	-		-	10 ¹⁴ à 25°C 10 ¹¹ à 400°C
Constante Diélectrique (à 10⁶ Hz)	≈ 10	8.2	9,3	-	11.7	≈ 10
Gap Optique (eV)	≈ 9,5	3,54	-	-	-	-
Dureté de Vickers (GPa)	19 - 21	15-16	16,5-19	6-7	12.8	16
Dureté de Knoop (Kg.mm⁻²)	1600-2200	1400		415	1215	2200
Module de Young (GPa)	390	260	323	115	300	390
Ténacité (MPa.m^{1/2})	3	1,8 - 2,2	2-2,9	1,2	-	2
Coefficient de Poisson	0,26	0,29	0,25	0,27		0,29
Indice de Réfraction (λ = 590 nm)	n _o = 1,76 n _e = 1,768	1,727	de 1,77 à 1,875 en fonction de x	n _o = 1,384 n _e = 1,396	1,83	n _o = 1,76 n _e = 1,768

Tableau 1 : Comparatif des propriétés de différentes céramiques

Le spinelle MgAl₂O₄ est un matériau réfractaire, de densité relativement faible ($\rho = 3,56 \text{ g/cm}^3$) et possédant des propriétés mécaniques intéressantes. Certes, inférieure à celles de l'alumine ($\approx 20 \text{ GPa}$) sa dureté proche de 16 GPa reste toutefois élevée comparée à celle d'une autre céramique cubique comme le YAG (12,8 GPa). Les propriétés mécaniques intermédiaires du spinelle lui confèrent une bonne usinabilité qui lui permet d'être élaboré sous différentes formes. Cet oxyde dispose également de propriétés optiques intéressantes. En plus d'être transparent sur un large domaine optique (visible et proche infrarouge)^[10], ce matériau présente l'avantage, comparé à l'alumine, par exemple, d'être isotrope.

Le spinelle MgAl₂O₄ présente donc des propriétés mécaniques, optiques et thermiques intéressantes pour les applications visées (militaire, laser, joaillerie).

3. Le système MgO-Al₂O₃

Le spinelle d'alumine et de magnésie (MgAl₂O₄) est une solution solide issue de la réaction chimique à l'état solide entre les 2 oxydes Al₂O₃ et MgO, dans le rapport molaire 50:50. Le diagramme de phase (Figure 2) montre que seul le spinelle stœchiométrique est stable au voisinage de la température ambiante (CNPT). Toutefois, la gamme de stœchiométrie relative à la phase spinelle s'élargit avec la température, et ce notamment dans le cas d'un excès d'alumine. A son maximum, c'est-à-dire pour des températures avoisinant les 2000°C, cette phase s'étend sur une gamme de composition allant de 40 à 80% en alumine. Un composé spinelle stable et riche en alumine ($\approx 70\%$) a d'ailleurs déjà été obtenu à température ambiante, grâce à une trempe réalisée depuis la température où le composé est stable^[21].

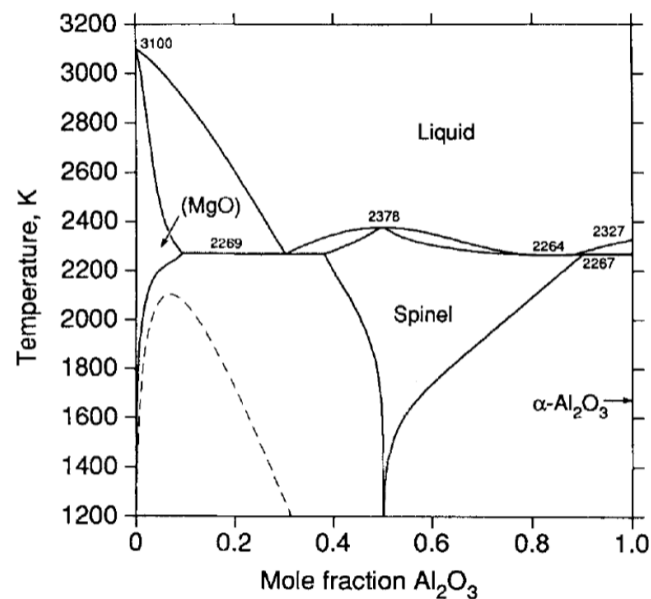


Figure 2 : Diagramme de phases du système MgO-Al₂O₃^[10]

4. Les Défauts ponctuels

Un cristal réel contient des défauts qui perturbent l'organisation atomique régulière et tridimensionnelle de la structure. Leur présence peut faciliter le déplacement des atomes et affecte les mécanismes de diffusion que l'on rencontre notamment au cours du frittage. Les défauts discutés ici sont dits ponctuels car ils perturbent l'arrangement atomique sur quelques sites atomiques. Il est possible de distinguer 2 catégories de défauts ponctuels (Figure 3) :

- les défauts intrinsèques ou « natifs » correspondants aux défauts d'un cristal considéré comme pur. Ce sont des lacunes ou des atomes en position interstitielle.
- les défauts extrinsèques dus à la présence d'atomes étrangers au réseau (impuretés, dopants) placés en substitution d'un atome ou en position interstitielle.

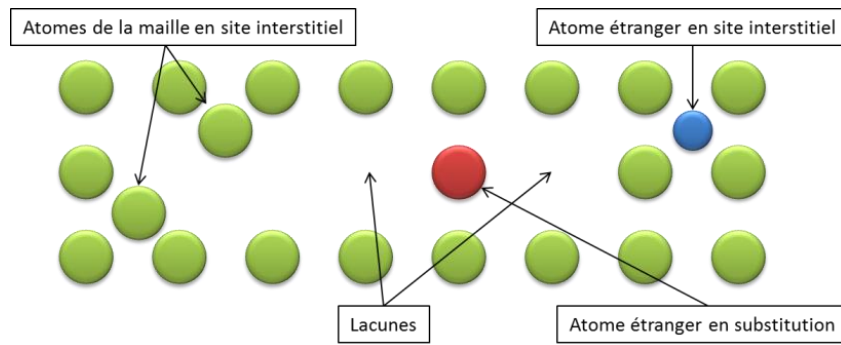


Figure 3 : Représentation schématique des différents défauts ponctuels (intrinsèques à gauche et extrinsèques à droite)

Les notations employées par les chimistes pour décrire complètement un solide à partir des éléments de sa structure et de leurs charges associées sont les notations de Kröger et Vink^[22]. Les physiciens préféreront parler de « centres colorés » plutôt que de défauts ponctuels en raison de leur propriété optique. Le Tableau 2 rassemble les différentes équivalences entre les 2 notations des défauts ponctuels d'un composé de structure spinelle AB_2O_4 où A est le cation divalent et B le cation trivalent.

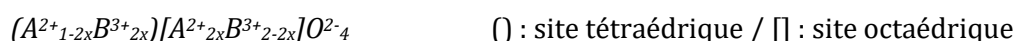
Type de Défaut	Kröger et Vink	Centre Coloré
Lacune d'oxygène	V_O^{**}	F^{2-}
Lacune d'oxygène ayant capté un électron	V_O^{\bullet}	F^{\cdot}
Lacune d'oxygène ayant capté deux électrons	V_O^X	F
Lacune de cation A	V_A''	V^{2-}
Lacune de cation A ayant capté un trou d'électron	V_A^{\cdot}	V^{\cdot}
Lacune de cation A ayant capté deux trous d'électron	V_A^X	V
Ion O^{2-} en site interstitiel	O_i''	
Ion A^{2+} en site interstitiel	A_i^{++}	

Tableau 2 : Différentes notations des défauts ponctuels d'un composé de structure AB_2O_4

a. Les défauts intrinsèques

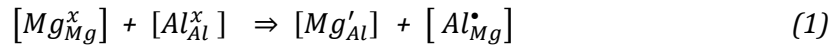
i. Le désordre cationique

L'existence de sites tétraédriques et octaédriques, au sein du réseau cubique à faces centrées des ions O^{2-} , permet d'envisager diverses occupations de ces sites cristallographiques^[10]. Les différents arrangements cationiques, dépendants de plusieurs paramètres (conditions de synthèse, température, pression), peuvent être décrits par un terme x appelé « degré d'inversion ». Selon la valeur de x, il est possible de distinguer 3 types de spinelle.



Si la valeur de x est égale à 0, comme pour le spinelle $MgAl_2O_4$, le spinelle est dit « direct ». En revanche, si elle vaut 0,5, on parlera de spinelle « inverse ». La dernière catégorie appelée « spinelles désordonnés », regroupe les composés dont la valeur de x est comprise entre 0 et 0,5.

L'ordre cationique n'est généralement pas totalement respecté dans le spinelle $MgAl_2O_4$, il est donc possible que les cations Al^{3+} et Mg^{2+} échangent leur position. Cette inversion des sites cationiques se traduit alors par la relation suivante :



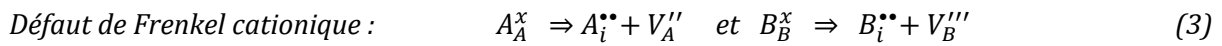
Afin de conserver une électroneutralité au sein du cristal, l'égalité suivante doit être respectée :



La concentration de cations Mg^{2+} positionnés en site octaédrique doit donc être nécessairement égale à celle des cations Al^{3+} localisés en sites tétraédriques.

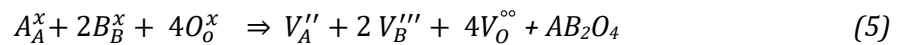
ii. Les défauts de Frenkel

Afin d'assurer l'électroneutralité du solide ionique, la charge des ions positifs équilibre la charge des ions négatifs et les défauts ponctuels se retrouvent par paires de signes opposés. Lorsqu'un atome est suffisamment petit, il peut se positionner en site interstitiel. La paire atome interstitiel-lacune formée est appelée défaut de Frenkel. Au sein d'un cristal, les défauts de Frenkel présents peuvent être de type cationique ou anionique. Toutefois, compte tenu de leurs rayons plus importants, il s'avère que les anions sont moins sujets à ce mécanisme.



iii. Les Défauts de Schottky

Un défaut de Schottky est un défaut ponctuel caractérisé par l'absence d'un atome ou d'un ion de son site normal dans le réseau. Pour ce type de défaut, c'est la création de lacunes de charges opposées qui permet d'assurer l'électroneutralité du cristal. Au sein d'un composé de structure spinelle AB_2O_4 , la formation de ce type défauts peut se décrire par l'équation suivante :



La Figure 4 illustre de manière schématique les défauts de Schottky et de Frenkel contenus au sein d'un cristal.

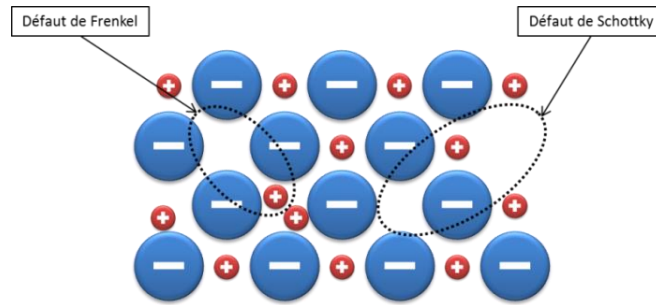


Figure 4 : Représentation schématique de défauts intrinsèques au sein d'un cristal

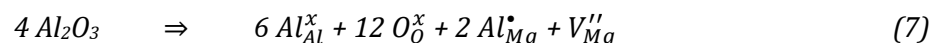
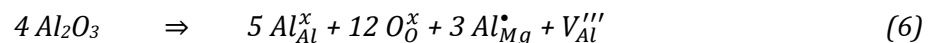
b. Les défauts extrinsèques

Les défauts ponctuels extrinsèques correspondent aux défauts créés par la présence d'impuretés (atomes étrangers) au sein du réseau. En fonction de leur rayon ionique, il est possible de distinguer deux types de défauts. Si le rayon ionique de l'atome étranger est relativement petit, l'impureté aura tendance à se placer en position interstitielle. Si les rayons sont de tailles comparables, l'impureté pourra plutôt se substituer à un atome du réseau. Une différence de charge entre l'impureté et l'ion hôte sera compensée par la création de défauts lacunaires et interstitiels d'anions et de cations.

Dans le cas du spinelle, comme l'atteste le diagramme de phase (Figure 2), une surstœchiométrie en MgO et Al₂O₃ est autorisée sur une gamme de composition pouvant s'étendre de 40 à 80 % en alumine (pour des températures proches de 2000°C). En considérant un écart à la stœchiométrie volontaire, l'ajout d'un excès d'alumine ou de magnésie implique la présence de défauts extrinsèques (lacunes ou interstitielles), selon les cas, au sein du réseau.

i. Spinelle sur-stœchiométrique en Al₂O₃

Un excès d'alumine est accommodé dans la structure spinelle par l'insertion des cations Al³⁺ au sein des sites tétraédriques laissés vacants par les cations Mg²⁺. L'électroneutralité du cristal est alors assurée par la création de lacunes cationiques V''_{Mg} et V'''_{Al}, permettant de compenser la charge des défauts de substitution Al[•]_{Mg} créés. La création de ces différents défauts ponctuels est décrite par les équations suivantes [23]:



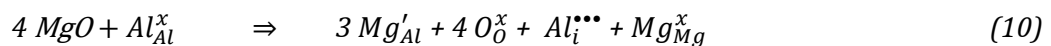
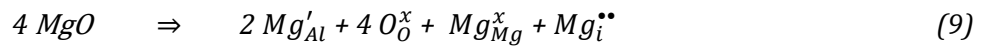
En considérant que la répartition de lacunes cationiques dans le réseau est totalement réalisée au hasard, l'équation décrivant la création de l'ensemble des lacunes cationiques s'écrit de la façon suivante :



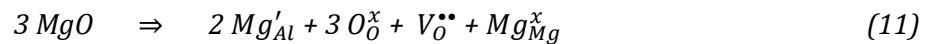
ii. Spinelle sur-stoechiométrique en MgO

La solubilité de la magnésie au sein du spinelle est plus limitée que celle de l'alumine. Néanmoins, un excès de magnésie peut être accommodé dans la structure spinelle grâce à la substitution des cations Al^{3+} par les cations Mg^{2+} au sein des sites octaédriques. Au sein de ces composés sur-stœchiométriques en MgO, l'électroneutralité est assurée soit par la formation de défauts interstitiels de type cationique (défaut de Frenkel), soit par la formation de lacunes anioniques (défaut de Schottky).

Si les défauts de Frenkel prédominent, les équations traduisant leur formation peuvent s'écrire de la façon suivante^[23] :



Dans le cas où les défauts de Schottky sont énergétiquement favorables^[24], l'équation décrivant la création des défauts devient alors :



La présence de ces défauts va influencer, via l'étape de frittage, la microstructure de l'échantillon. Avant de définir plus en détail le frittage, il convient tout d'abord d'aborder les relations entre la microstructure et la transparence d'une céramique.

II. Les Milieux Transparents

1. Caractérisation de la transparence d'un milieu

La grandeur physique permettant de mesurer et de comparer la transparence de matériaux différents est la transmittance. Cette grandeur, fonction de la fenêtre de longueur d'onde étudiée, se mesure à l'aide d'un spectrophotomètre qui détermine le rapport entre l'intensité du faisceau transmis sur l'intensité du faisceau incident.

En fonction des conditions de mesures, et plus précisément de l'ouverture du spectrophotomètre utilisé, trois types de transmittances peuvent être distingués :

- la transmittance totale (TFT : Total Forward Transmission) mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre équipé d'une sphère d'intégration. Avec ce type d'équipement, toute la lumière (transmise et diffuse) traversant l'échantillon est détectée.
- la transmittance en ligne IT (In-line Transmission) mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre doté d'une ouverture pouvant atteindre 3 à 5°.
- la transmittance en ligne réelle RIT (Real In-line Transmission) mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre classique dont l'ouverture n'excède pas 0,5°. Lors de ces mesures, seule la lumière transmise (non diffusée) par le matériau est détectée. La mesure de la transmission en ligne réelle RIT permet donc de caractériser avec une grande précision la transparence d'un matériau.

2. Interactions rayonnement - matière

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique passe d'un milieu optique à un autre, des phénomènes d'absorption et de diffusion sont susceptibles de se produire. En fonction de l'importance de ces phénomènes, la fraction de lumière transmise sera plus ou moins affectée.

Trois types de matériaux pourront être distingués :

- les matériaux opaques pour lesquels la totalité de la lumière incidente est réfléchie ou absorbée.
- les matériaux translucides pour lesquels seule une fraction de la lumière incidente est réfléchie, diffusée ou absorbée par la présence de défauts. Ces matériaux laissent passer une lumière diffuse qui ne permet pas de distinguer les objets à travers (domaine du visible).
- les matériaux transparents pour lesquels la lumière incidente n'est ni absorbée ou diffusée. Au contraire des matériaux translucides, les matériaux transparents dans le visible permettent de voir clairement à travers des objets placés à grande distance.

a. Phénomènes d'absorption

La dualité onde corpuscule permet de définir la lumière comme étant une onde électromagnétique de fréquence ν , mais aussi comme un faisceau de particules appelées photons, transportant le quantum d'énergie E tel que :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (12)$$

Où h correspond à la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s), λ la longueur d'onde associée au photon et c la célérité de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m/s).

Un matériau considéré comme transparent, ne l'est, en réalité, que sur une certaine fenêtre de longueur d'ondes. Cette gamme est délimitée par des longueurs d'ondes liées à des propriétés intrinsèques du matériau traversé :

- l'énergie de coupure ou « band gap » caractérisant l'énergie nécessaire à un électron pour passer de la bande de valence à la bande de conduction.
- l'absorption multi phonon correspondant à l'absorption du rayonnement par la vibration des liaisons chimiques du matériau et de leurs harmoniques.

i. Le Band Gap Optique

L'énergie de coupure E_G , correspondant à l'énergie nécessaire à un électron pour passer de la bande de valence à celle de conduction, définit la borne inférieure du domaine de transparence d'un matériau. En effet, compte tenu de leur valeur relativement élevée, ces

énergies sont associées aux courtes longueurs d'ondes. Ainsi, pour qu'un photon traverse un matériau sans être absorbé, la condition suivante doit être respectée :

$$E_{\text{photon}} < E_G \quad \text{soit} \quad \frac{hc}{\lambda} < E_G \quad (13)$$

Les matériaux transparents dans le domaine du visible ont donc nécessairement une énergie de coupure supérieure à 3,1 eV, correspondant à l'énergie d'un photon associée à une onde de λ égale à 400 nm. Il en ressort donc que seuls les matériaux dotés d'une E_G importante, c'est-à-dire les matériaux isolants voire semi-conducteurs, sont susceptibles de présenter une transparence dans le domaine du visible.

ii. L'absorption multi phonon

L'absorption multi phonon, liée à l'absorption du rayonnement par les liaisons chimiques du matériau, définit la borne supérieure du domaine de transparence d'un matériau. La longueur d'onde d'absorption d'une liaison chimique est définie par la relation :

$$(14) \quad \lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}}$$

μ : masse réduite des atomes de la liaisons
 λ : longueur d'onde d'absorption
 c : la célérité de la lumière (3.10^8 m/s)
 k : constante de raideur de la liaison

En considérant une constante de raideur de liaison k constante, il en ressort que la longueur d'onde d'absorption est proportionnelle à la masse des atomes qui composent la liaison.

Le domaine de transparence dans l'infrarouge d'oxydes, tel que le spinelle MgAl_2O_4 , est donc nettement plus restreint (proche infrarouge) que peut l'être celui de matériaux plus lourds comme les chalcogénures.

b. Phénomènes de réflexion

Soit un milieu homogène, transparent sur une gamme de longueur d'ondes, et doté de surfaces parallèles polies qualité miroir (Figure 5). A la traversé de ce milieu, une partie de l'onde électromagnétique est réfléchi au niveau des interfaces R_1 et R_2 alors qu'une autre est transmise T . En considérant un rayonnement incident qui n'est ni absorbé, ni diffusé, la traversée d'un matériau transparent peut être décrite en terme d'intensité par l'équation suivante :

$$(15) \quad I_R + I_T = I_o$$

I_o : Intensité lumineuse incidente
 I_R : Intensité lumineuse réfléchi
 I_T : Intensité lumineuse transmise

La transparence d'un matériau est caractérisée par le rapport de l'intensité transmise sur l'intensité du rayonnement incident (I_T/I_0), appelé transmittance. En considérant cette grandeur, l'équation devient :

$$(16) \quad R + T = 1 \quad R : \text{la fraction d'intensité lumineuse réfléchie } (I_R/I_0) \\ T : \text{fraction d'intensité lumineuse transmise } (I_T/I_0)$$

Même lors de la traversée d'un matériau transparent, une partie de l'onde électromagnétique est toujours réfléchie aux niveaux des interfaces. La transmittance d'un matériau ne pourra pas excéder une valeur, appelée transmittance absolue, dépendante des phénomènes de réflexion de surfaces. Cette réflexion en surface est directement liée aux indices de réfraction des deux milieux considérés (air/matériau).

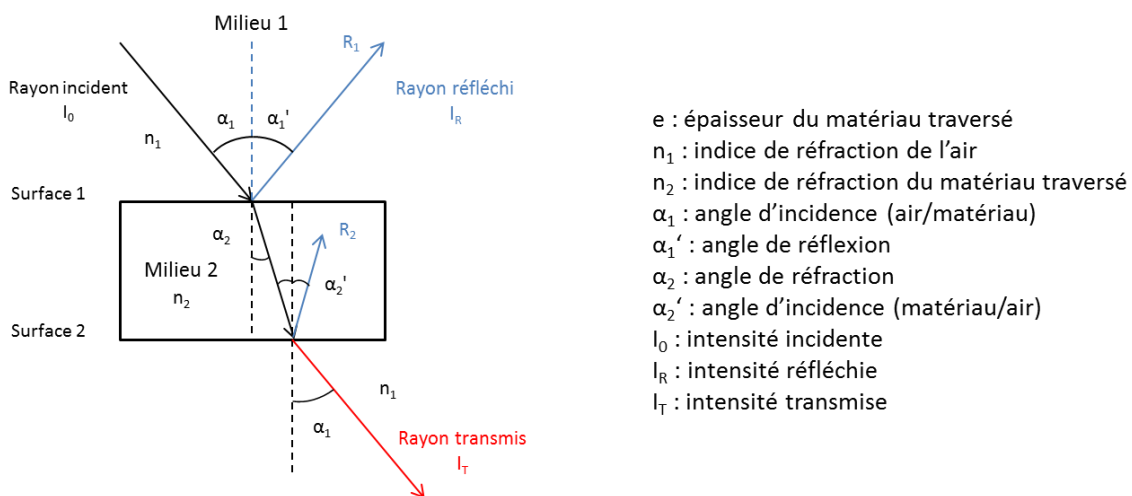


Figure 5 : Représentation de la traversée d'un matériau transparent par une onde électromagnétique

En considérant l'indice de réfraction de l'air égale à 1, la réflexion sous incidence normale ($\alpha_1 = 0$) sur une surface d'un matériau transparent est donnée par la relation :

$$(17) \quad R_S = \left(\frac{1-n}{1+n} \right)^2 \quad n : \text{indice de réfraction du matériau traversé}$$

Les réflexions totales dues aux réflexions des deux surfaces et aux réflexions à l'intérieur du matériau sont reliées à R_S par la relation suivante :

$$(18) \quad R_T = \frac{2R_S}{1+R_S} \quad R_S : \text{réflexion d'une surface sous incidence normale}$$

La transmittance maximale d'un matériau T_{max} peut donc être donnée par l'expression :

$$(19) \quad T_{max} = 1 - R_T \quad \text{soit} \quad T_{max} = \frac{2n}{n^2+1}$$

La transmittance d'un matériau est donc directement liée à son indice de réfraction. D'après cette dernière relation, les matériaux ayant un faible indice de réfraction seront ceux présentant les transmittance les plus élevées. Cette valeur de transmittance maximale varie avec

λ compte tenu de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T_{max} est une valeur théorique correspondant à un matériau idéal, sans défauts, ne présentant aucun phénomène de diffusion ou d'absorption de la lumière.

Si l'on cherche à définir la transmittance réelle en ligne, il est nécessaire de prendre en considération l'atténuation de l'intensité lumineuse due à l'épaisseur du matériau traversé.

La transmittance réelle d'un matériau suit la loi de Beer Lambert, formulée ci-dessous :

$$(20) \quad RIT = (1 - R_r) e^{-\gamma e} \quad e : \text{épaisseur du matériau}$$

γ : coefficient de pertes au sein du matériau

Les pertes au sein du matériau, introduites par le coefficient γ sont dues aux phénomènes d'absorption et de diffusion qui seront explicités dans la partie suivante. Dans le cas du spinelle, les phénomènes d'absorption sont négligés sur une gamme de longueurs d'ondes allant du domaine du visible au proche infrarouge^[10]. Le coefficient de pertes peut alors se limiter aux phénomènes de diffusion, et plus particulièrement à ceux causés aux niveaux des joints de grains et à la rencontre d'un pore :

$$(21) \quad \gamma = \gamma_{JG} + \gamma_p \quad \gamma_{JG} : \text{diffusion aux niveaux des joints de grains}$$

γ_p : diffusion aux niveaux des pores

Après avoir décrit les différents phénomènes d'absorption et de réflexion d'un rayonnement électromagnétique, il est intéressant d'analyser plus en détail les mécanismes de diffusion.

c. Phénomènes de Diffusion

Le rayonnement électromagnétique incident est diffusé à chaque changement local d'indice de réfraction au cours de la traversée du matériau. Au sein d'une céramique polycristalline (*Figure 6*) les défauts à l'origine de phénomènes de diffusion sont donc les pores, les joints de grains et les secondes phases. Une rugosité de surface pourra également entraîner des pertes de transmissions mais celles-ci peuvent être considérablement réduites par un polissage des surfaces (qualité miroir).

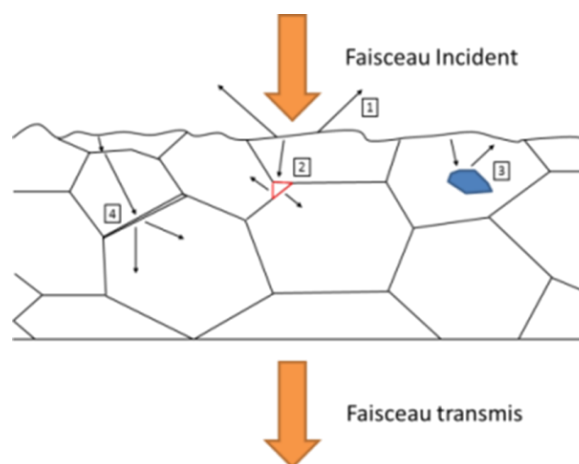


Figure 6 : Phénomènes de diffusion observés au sein d'une céramique polycristalline
(1 : Rugosité de surface ; 2 : Porosité ; 3 : Phase secondaire ; 4 : Joint de grains)

i. Diffusion due aux inclusions

L'indice de réfraction varie en fonction de la composition chimique, il est donc primordial d'éviter la formation de secondes phases ou de précipités aux niveaux des joints de grains. Outre l'importance de la pureté de la poudre utilisée, il sera important de ne pas dépasser la limite de solubilité des impuretés subies (pureté de la poudre) ou voulues (dopants éventuels) au sein de la phase hôte.

ii. Diffusion aux joints de Grains

Les phénomènes de diffusions aux niveaux des joints de grains sont principalement rencontrés au sein des céramiques à structures cristallographiques anisotropes. Ces céramiques présentent un caractère biréfringent qui implique une valeur d'indice de réfraction « n » différente selon l'orientation cristalline du grain. L'orientation étant aléatoire, certains joints de grains délimiteront deux « milieux optiques » d'indice de réfraction différents et seront le siège de phénomènes de diffusion.

Un coefficient de diffusion des joints de grains a été développé par Apetz et al.^[25] en se basant sur la théorie de Raleigh-Gans-Debye :

$$(22) \quad \gamma_{IG} = 3\pi^2 r \cdot \frac{\Delta n^2}{\lambda_0^2}$$

$2r$: diamètre du grain
 Δn : différence de l'indice de réfraction
(phénomène de biréfringence)
 λ_0 : longueur d'onde du rayonnement incident

Dans le cas de des céramiques biréfringentes, telle que l'alumine, la diffusion aux niveaux des joints de grains pourra être minimisée avec une taille de grains suffisamment fine. Dans le cas du spinelle, ce mécanisme de diffusion n'interviendra pas en raison du caractère isotrope du cristal.

iii. Diffusion par la porosité

L'importante différence d'indice de réfraction entre un pore ($n \approx 1$) et celui d'un grain de céramique ($n \approx 1,73$ pour le spinelle) est à l'origine de la forte diffusion du rayonnement incident. La présence de porosité résiduelle, au sein d'une céramique polycristalline, est donc la principale source de diffusion.

Différents modèles ont été développés afin d'améliorer la compréhension des phénomènes de diffusion liés à la porosité. Apetz et al.^[25] ont notamment défini un coefficient γ_p décrivant la diffusion de pore en fonction de leur diamètre \emptyset_p et de leur proportion P_o .

Dans la relation suivante, les pores sont considérés comme sphériques et un seul diamètre est considéré :

$$(23) \quad \gamma_p = \frac{P_o}{\left(\frac{3}{4\pi}\right) \cdot \left(\frac{\emptyset_p}{2}\right)^3} C_{sp}$$

P_o = Pourcentage de porosité
 \emptyset_p : Diamètre d'un pore
 C_{sp} : Coefficient de diffusion d'un pore sphérique

Les travaux de Krell et al.^[26] ont mis en évidence que le principal facteur, lié à la porosité, qui affecte la transparence était le ratio $\frac{\lambda}{\varnothing_p}$ (où λ : longueur d'onde du rayon incident) (Figure 7). -Lorsque le taux de porosité est fixé à une très faible valeur ($P_o = 0,01\%$), l'évolution de la transmission en ligne en fonction de la taille des pores peut être décomposée en 3 phases distinctes :

- Une transmittance maximale est atteinte lorsque la taille des pores est suffisamment petite par rapport à la longueur d'onde du rayon incident. Dans le domaine du visible, une taille de pore inférieure à 40 nm ($\frac{\lambda}{\varnothing_p} = 10$) permet de réduire significativement les pertes de transmission.
- La transmittance décroît fortement pour $\varnothing_p > 100$ nm et atteint son minimum lorsque la taille des pores est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du rayon incident λ .
- Si $\varnothing_p > \lambda$ la transmittance augmente à nouveau et atteint une valeur maximale lorsque $\varnothing_p \gg \lambda$.

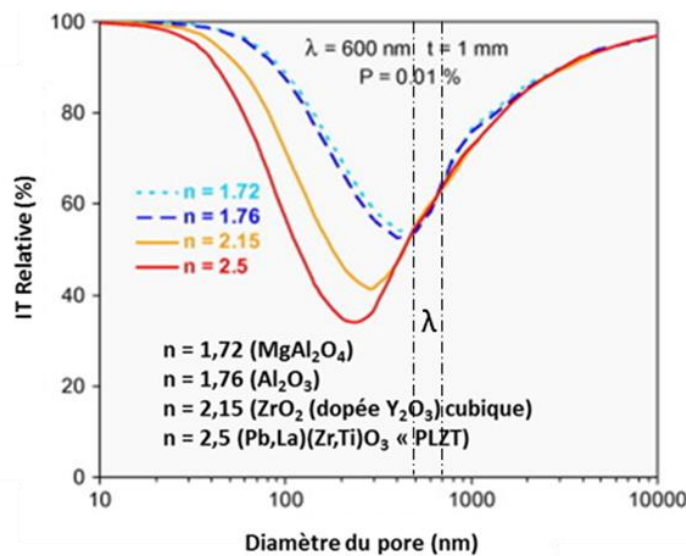


Figure 7 : Influence de la taille des pores sur la Transmittance en ligne (IT) pour différentes céramiques poly cristalline d'épaisseur égale à 1 mm (avec $\lambda = 600$ nm et un taux de porosité $P = 0,01\%$)^[26]

Après avoir calculé C_{sp} en utilisant la théorie de Mie, Bonnefont et al.^[27] ont complété cette étude en apportant une information sur l'impact du taux de porosité. La Figure 8 décrit l'influence de \varnothing_p et de P_o sur la transmittance en ligne d'un spinelle MgAl₂O₄ ($e = 1,8$ mm), où la diffusion au niveau des joints de grains peut être négligée. Les courbes obtenues par Bonnefont et al.^[27] peuvent elles-aussi être décomposées selon les trois stades définis précédemment, même si le dernier, correspondant à une nouvelle augmentation du RIT, semble moins prononcé dans l'infrarouge. L'évolution du RIT simulée pour $\lambda = 550$ nm et un taux de porosité égal à 0,05 %, confirme d'ailleurs les résultats obtenus par Krell. La Figure 8 témoigne également que les taux de transmissions sont d'autant plus affectés par la taille des pores que λ est faible.

Enfin, quelle que soit la longueur d'onde, les travaux de Bonnefont et al.^[27] attestent qu'une nette diminution des taux de RIT est observée avec une augmentation du taux de porosité. A titre d'exemple, pour λ égale à 550 nm et un diamètre de pore de 100 nm, les taux de transmission passent d'environ de 70 % à 5 % lorsque le taux de porosité est multiplié par 10.

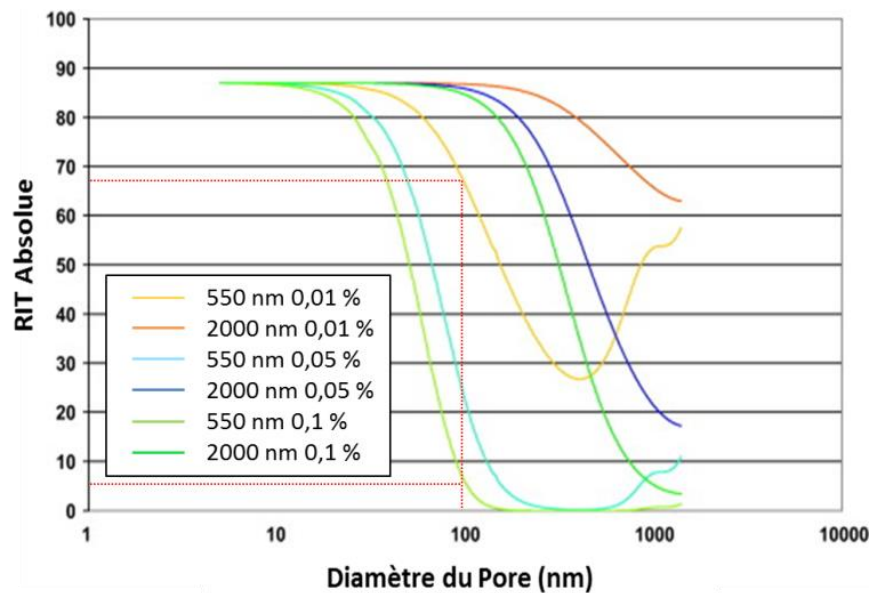


Figure 8 : Effet de la porosité de la taille des pores et de la porosité sur le RIT du spinelle MgAl₂O₄ pour deux longueurs d'onde (500 et 2000 nm) (épaisseur = 1,8 mm)^[27]

3. Conditions d'obtentions de céramiques transparentes

Comme décrit ci-dessus, la transparence des céramiques polycristallines est donc étroitement liée à leur microstructure. En effet, les différents phénomènes d'absorption, de réflexion et de diffusion qui affectent le RIT sont dus aux défauts microstructuraux du matériau.

Pour qu'il soit transparent, celui-ci devra donc présenter une microstructure répondant aux critères suivants :

- les surfaces des matériaux doivent être polies (qualité miroir) afin d'éviter les phénomènes de diffusion causés par la rugosité de surface.
- les grains ne devront pas excéder une taille limite (< 1 μm) dans le cas de céramiques à structure anisotrope (caractère biréfringent). Pour les céramiques cubiques, tel que le spinelle, la taille de grains n'affectera pas les propriétés optiques du matériau. Néanmoins, une fine taille de grains sera tout de même recherchée en vue d'obtenir des bonnes propriétés mécaniques.
- absence de seconde phase ou de précipité aux niveaux des joints de grains, afin d'éviter tout changement local d'indice de réfraction à l'origine de phénomènes de diffusion.
- un taux de porosité très faible (< 0,1 %) et une taille de pore n'excédant pas 100 nm.

III. Le Frittage

L'obtention de céramiques transparentes exige une densification proche de 100 % et une densité de défauts microstructuraux la plus faible possible. Une compréhension des mécanismes mis en jeu et une maîtrise de l'étape de frittage est donc indispensable.

1. Définition

Le processus d'élaboration de céramiques se décompose en trois étapes : la synthèse de la poudre, la mise en forme et l'étape de densification à hautes températures appelée frittage. Ce traitement thermique constitue une étape importante car elle conditionne la microstructure finale de la céramique dont dépendent ses propriétés. Il existe de nombreuses définitions du frittage dans la littérature, mais la plus couramment reprise est celle proposée par Cizéron en 1968^[28] :

« Le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Enfin, le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré. ».

L'étape de frittage est donc une étape de consolidation/densification à hautes températures d'un agglomérat plus ou moins compact sans fusion d'un de ses constituants. Ainsi, du point de vue physico-chimique, en fonction des réactions qui se produisent au cours de ce traitement thermique, quatre types de frittages peuvent être distingués :

- le frittage en phase solide pour lequel tous les constituants restent solides au cours du traitement thermique.
- le frittage en phase liquide pour lequel une phase liquide en faible quantité relative intervient au cours du traitement à hautes températures. La formation de la phase liquide permet un réarrangement des particules et la mise en place de phénomènes de dissolution-précipitation favorables à la densification du matériau.
- le frittage par vitrification est un traitement thermique au cours duquel une quantité importante de phase vitreuse apparaît afin de combler la porosité du matériau.
- le frittage réactif correspondant à un traitement thermique permettant à la fois de synthétiser et de densifier un nouveau composé.

2. Origine du frittage

La force motrice à l'origine du frittage est la réduction de l'excès d'énergie de surface d'un compact granulaire. Dans le cas d'un matériau homogène, sans phase liquide, la variation d'énergie libre du système ΔG est décrite par la relation^[29] :

$$(24) \quad \Delta G = \gamma_{JG} \Delta A_{JG} + \gamma_{SV} \Delta A_{SV} + P \Delta V$$

où γ_{JG} et γ_{SV} désignent respectivement les énergies superficielles des interfaces solide-solide (joint de grains) et solide-gaz (pore), ΔA_{JG} et ΔA_{SV} les variations des aires des interfaces solide-solide et solide-gaz pendant le frittage. Enfin, P correspond à la pression appliquée et ΔV à la variation de volume du compact pulvérulent.

En général, l'énergie superficielle d'interface la plus faible est celle d'une interface solide-solide, assimilée ici à un joint de grains. Un compact pulvérulent pourra donc évoluer de deux façons différentes afin d'abaisser son énergie libre (*Figure 9*):

- Une diminution de l'aire globale des interfaces solide-gaz par une réduction du nombre de grains. Ce phénomène donne lieu à un grossissement moyen des grains par un mécanisme de coalescence.
- Une diminution des interfaces solide-gaz au profit d'interfaces solide-solide (moins énergétique), c'est-à-dire la formation de joints de grains.

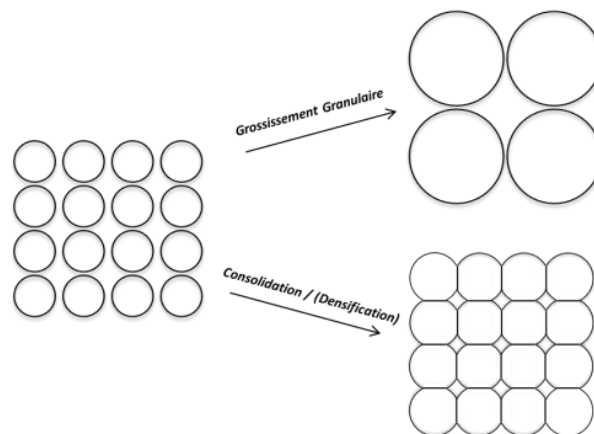


Figure 9 : Schéma illustrant les 2 mécanismes permettant l'abaissement d'énergie libre d'un compact granulaire

La densification et le grossissement granulaire sont des processus concomitants en perpétuelle compétition au cours du frittage. Dans l'optique d'obtenir des microstructures répondant aux critères d'obtention de céramiques transparentes (présentés en partie II.3), l'objectif sera de favoriser au maximum le premier au détriment du second.

a. Influence des zones de courbure

La courbure de la surface des grains constitue une zone où des gradients de défauts vont apparaître entre le centre de la particule et sa surface, suivant la relation de Kelvin (Cizeron, 1968) :

$$(25) \quad \frac{C-C_0}{C_0} = \frac{\Delta C}{C_0} = \frac{\Omega \gamma}{RT} \left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''} \right)$$

où C et C_0 correspondent respectivement à la concentration de défauts à la surface et au centre d'une particule, Ω le volume molaire, R la constante des gaz parfaits, T la température et r' et r'' les rayons de courbure principaux à la surface.

Une surface concave (r' et $r'' < 0$) sera donc une zone à concentration de lacunes élevée tandis qu'une zone convexe (r' et $r'' > 0$) présentera un déficit de défauts (Figure 10). Ces gradients vont donc conduire à la diffusion atomique, à condition bien sûr d'apporter au système une énergie thermique suffisante.

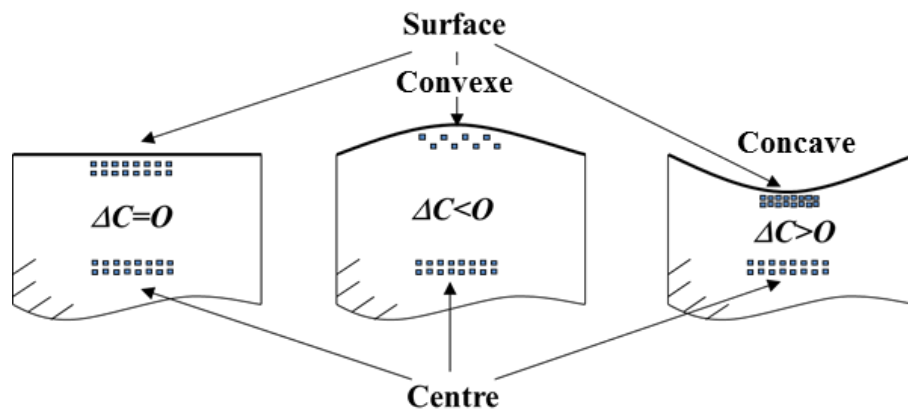


Figure 10 : Schéma représentant les gradients de concentrations de lacunes au voisinage d'une surface plane (à gauche), convexe (au centre) et concave (à droite)

La courbure de la surface d'un grain s'accompagne également de la mise en place de gradients de pression aux interfaces solide-gaz. D'après la relation de Laplace, indiquée ci-dessous, la matière sous une zone concave est en tension alors que celle située sous une surface convexe est en compression. L'existence de ces gradients de pression entraîne la mise en place de phénomènes de transport de matière en phase vapeur (phénomène d'évaporation-condensation) qui contribuent également au frittage.

$$(26) \quad \frac{\Delta P}{P_\infty} = \frac{\Omega \gamma_{SV}}{RT} \left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''} \right)$$

Où ΔP correspond à la variation de la pression de vapeur par rapport à la pression d'équilibre pour une surface plane (P_∞).

b. Mécanismes de diffusion lors du frittage en phase solide

Au cours du frittage, des zones courbes se créent au niveau des zones de contact entre les grains. L'existence des différents gradients de défauts, précédemment décrits, va alors générer des flux de matière entre les grains et zones de raccordements (joints de grains).

Les mécanismes diffusionnels se distinguent par la source de matière, sa destination et le chemin emprunté (*Figure 11*).

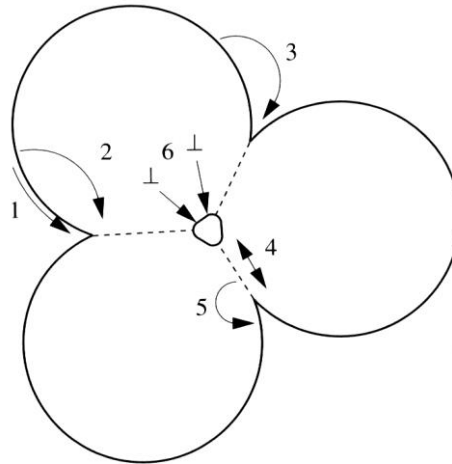


Figure 11 : Schéma représentant les mécanismes de diffusion du frittage en phase solide

En fonction de la source de matière, deux types de mécanismes pourront être distingués (*Tableau 3*) :

- les mécanismes consolidants (notés 1 ; 2 ; 3), pour lesquels la matière provient de la surface. Ils ne contribuent qu'à la formation des ponts sans rapprochement entre les grains.
- les mécanismes densifiants (notés 4 ; 5), qui prennent leur source au centre du joint de grains et conduisent un rapprochement entre le centre des deux grains. On a également le mécanisme (6), qui résulte du déplacement de matière du volume, vers la zone de raccordement, par l'intermédiaire des dislocations. Ce dernier mécanisme est surtout observé dans les métaux.

<i>Mécanisme</i>	<i>Nature du Transport</i>	<i>Source</i>	<i>Destination</i>	<i>Type</i>
1	Diffusion en Surface	Surface du Grain	Pont	Consolidant
2	Diffusion en Volume	Surface du Grain	Pont	Consolidant
3	Evaporation - Condensation	Surface du Grain	Pont	Consolidant
4	Diffusion au Joint de Grain	Joint de Grain	Pont	Densifiant
5	Diffusion en Volume	Joint de Grain	Pont	Densifiant
6	Diffusion en Volume	Dislocation	Pont	Densifiant

Tableau 3 : Caractéristiques des différents mécanismes de diffusion intervenant au cours du frittage en phase solide

3. Les stades du frittage

L'étape de frittage peut être décomposée en trois étapes distinctes au cours desquelles la microstructure de l'échantillon évolue.

a. Stade Initial : Formation des ponts

Un premier contact entre les particules est établi, le plus souvent par compaction de poudre, lors de l'étape de mise en forme. L'activation par apport d'énergie thermique des différents mécanismes de diffusion, précédemment décrits, va générer des flux de matière entre les surfaces convexes et concaves. Ces transports de matière vont être à l'origine de la formation de ponts entre les particules, ce qui correspond au stade initial du frittage.

b. Stade Intermédiaire du frittage

A l'issue du stade initial du frittage, le compact s'apparente à un squelette solide, où la porosité ouverte (de l'ordre de 30 %) est interconnectée par des canaux cylindriques situés au niveau des joints de grains. Le modèle des deux sphères, précédemment utilisé, n'est donc plus adapté pour modéliser l'empilement des grains. Un autre modèle, où les grains sont assimilés à des octaèdres tronqués (au tiers de chaque arête), a donc été développé par Coble pour décrire leur empilement au cours du stade intermédiaire.

Avec ce modèle géométrique, le grain est décrit par un solide constitué de 14 faces représentant des joints de grains (communs 2 grains) et de 36 arêtes communes à 3 polyèdres. Les pores, communs à trois grains, sont quant à eux assimilés à des cylindres centrés au centre des arêtes (*Figure 12*).

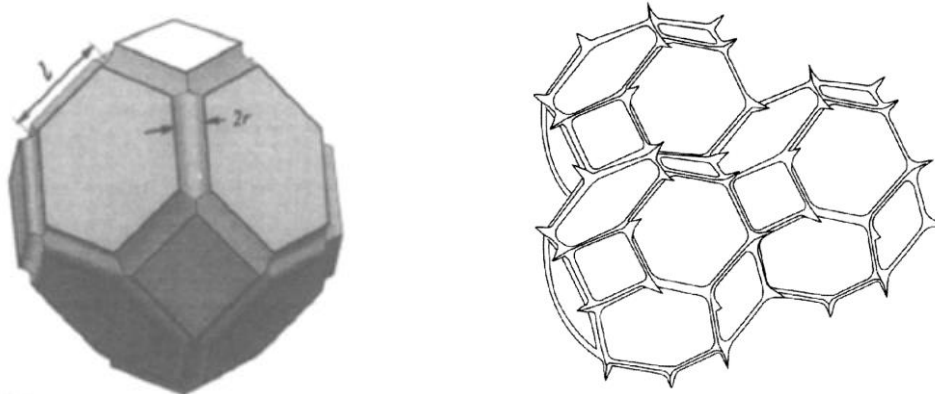


Figure 12 : Représentation d'un grain assimilé à un cuboctaèdre (à gauche) et d'un empilement de grains lors du stade intermédiaire du frittage^[29]

Le stade intermédiaire est principalement associé à l'élimination de la porosité ouverte et à la densification du compact. La porosité ouverte, centrée sur les arêtes, est progressivement éliminée à l'aide de matière provenant du centre des faces par diffusion au joint de grains et/ou en volume vers la surface extérieure des ponts formés. Au cours de ce processus, les pores, initialement assimilés à des canaux cylindriques, perdent en volume et changent de morphologie. Au terme de cette étape, lorsque la densité du compact avoisine les 92 %, les pores se ferment pour former des pores isolés au niveau des sommets des polyèdres.

c. Le stade final du frittage

A l'issue du stade intermédiaire, le compact s'apparente à un ensemble de grains polyédriques avec des pores sphériques isolés et localisés à leur sommet (*Figure 13*). L'élimination de cette porosité fermée correspond alors au dernier stade du frittage. Un phénomène de grossissement granulaire concomitant se met également en place et un net ralentissement de la densification est observé. En fonction de la cinétique de croissance des grains, une séparation des pores et des joints de grains peut intervenir et générer de la porosité fermée intra granulaire.

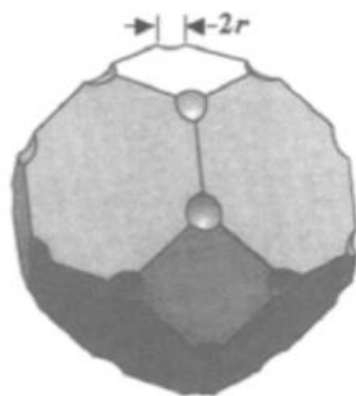


Figure 13 : Représentation d'un grain assimilé à un cubo-octaèdre lors du stade final du frittage^[29]

4. Grossissement Granulaire

a. Coalescence des Grains

Un mécanisme de croissance granulaire peut se mettre en place au tout début du processus de frittage par de la coalescence des grains. Ce mécanisme va s'accompagner d'une diminution de la surface totale des grains et donc, d'une diminution de l'énergie associée. Une distribution granulométrique large au sein de la poudre initiale va accentuer ce mécanisme. Les gradients de défauts et de pressions caractéristiques des zones courbes vont alors générer des flux de matières entre les grains en contact.

Quels que soient les mécanismes mis en place (déplacement du joint de grains ou phénomènes d'évaporation-condensation *Figure 14*), les petits grains (en surpression) vont avoir tendance à se dissoudre dans les gros grains et à disparaître au profit de ces derniers.

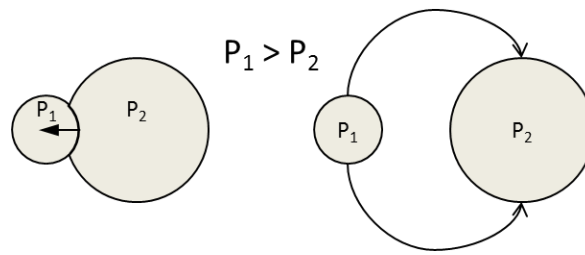


Figure 14 : Les deux types de grossissement des grains : par déplacement du joint de grain ou à distance (évaporation-condensation)^[4]

b. Croissance granulaire au sein d'un compact dense

Lors du dernier stade du frittage, il convient de séparer le mécanisme de grossissement granulaire en fonction de la présence ou non de pores. La croissance granulaire au sein d'une céramique dense monophasée est étroitement liée à la répartition granulométrique du compact. Dans le cas où la taille des grains est uniforme, les forces superficielles qui s'exercent au niveau des points triples s'équilibrent en formant des angles de 120°. Les grains s'apparentent alors à des hexagones, et les joints de grains à des lignes rectilignes. Dans cette configuration, le système est à l'équilibre et les joints de grains restent immobiles (cas du grain 6, Figure 15).

En revanche, si la distribution granulométrique des grains est large, la croissance granulaire peut être observée. Les surfaces courbes des joints de grains génèrent des flux de matière et les petits grains disparaissent progressivement au profit des gros grains. Le joint de grain se déplace vers son centre de courbure et la croissance granulaire s'exprime, en isotherme, par la relation suivante^[29] :

$$(27) \quad d^n - d_0^n = K.t$$

où d et d_0 correspond respectivement au diamètre du grain au temps t et à $t=0$, et K est un coefficient de proportionnalité qui dépend de la température. En règle générale, l'indice n est compris entre 2 et 4 pour les céramiques.

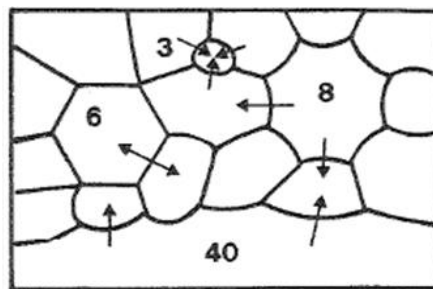


Figure 15 : Grossissement des grains en fin de frittage par déplacement des joints de grains courbes^[29]

c. Influence de la porosité

i. Porosité au niveau des points triples

A l'issue du stade intermédiaire du frittage, les pores sont localisés dans les joints de grains ou au niveau des points triples. Lors du grossissement granulaire en présence de pores

aux points triples, une corrélation entre la taille de grain et la taille de pore est souvent observée. En effet, comme l'illustre la Figure 16, lorsqu'un petit grain disparaît sous l'effet de contraintes associées aux surfaces courbes, les pores qui lui étaient liés coalescent. Par conséquent, à un grossissement des grains correspond un grossissement des pores.

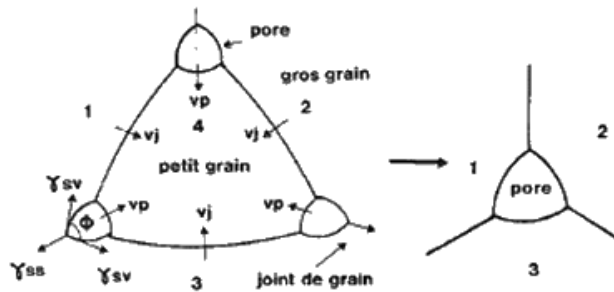


Figure 16 : Grossissement granulaire influencé par la présence de pores au niveau des points triples^[29]

ii. Interactions Joint de Grain-Pore

La croissance granulaire d'un système où les pores sont liés aux joints de grains est plus complexe car elle dépend de la nature de leur interaction.

Dans un système à l'équilibre avec des joints de grains plans, le pore prend une forme lenticulaire (Figure 17). En revanche, lorsque le joint de grain est courbe, le pore se déforme et deux rayons de courbure différents apparaissent à l'avant et à l'arrière. En raison de la loi de Laplace, des gradients de contraintes et de pression se mettent alors en place respectivement au sein de la phase solide et de la phase gazeuse. Ces gradients génèrent, par diffusion superficielle ou volumique, des flux de matière de la surface avant du pore (rayon de courbure le plus grand) vers la surface arrière.

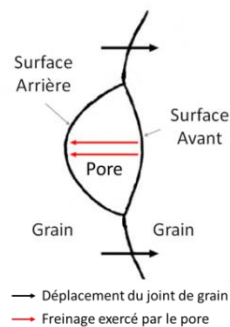


Figure 17 : Schéma illustrant la force de freinage exercée par un pore sur un joint de grain

Le pore se déplace alors dans le même sens que le joint de grains en exerçant sur lui une force de freinage qui affecte sa vitesse de déplacement. La vitesse de déplacement d'un joint de grains peut alors s'exprimer à l'aide la relation suivante :

$$(28) \quad V_{JG} = M_{JG} \cdot P_{JG} - M_{JG} \cdot N_A \cdot F_P$$

où M_{JG} désigne la mobilité d'un joint de grain, P_{JG} une force d'entraînement (liée au rayon de courbure), N_A le nombre de pore par surface de joint de grain et F_P la force d'entraînement d'un pore.

La vitesse d'un pore se définit par le produit d'une force d'entraînement F_p , variable selon les mécanismes diffusionnels impliqués, avec une mobilité M_p inversement proportionnelle à la dimension du pore. En fonction de la différence de vitesse de déplacement du pore et du joint de grain, on distingue deux situations :

- Les pores restent attachés aux joints de grains. S'ils sont peu mobiles ou en nombre trop important, alors les joints de grains subissent une force de freinage importante et la microstructure n'évolue plus. La croissance granulaire est dite gouvernée par la mobilité des pores. Si, au contraire, la mobilité des pores est importante, alors la force de freinage peut être négligée, et la croissance granulaire est contrôlée par les joints de grains (comportement intrinsèque).

La loi de croissance isotherme s'exprime alors par la même relation que pour une céramique dense :

$$(29) \quad d^n - d_0^n = K(T).t$$

- Les pores se désolidarisent des joints de grains. Dans ce cas, les pores se retrouvent piégés en position intragranulaire. La plus grande liberté de déplacement des joints de grains engendre alors une accélération de la croissance granulaire. La séparation du pore et du joint de grain constitue un vrai frein à la densification du matériau. En effet, en raison d'une moins bonne mobilité du pore en volume (quasi nulle), la porosité intra granulaire ne pourra être éliminée.

d. Grossissement Anormal

Une croissance exagérée de certains grains au profit de petits grains, correspond au mécanisme de croissance anormale ou exagérée des grains. Il en résulte une microstructure hétérogène défavorable aux propriétés mécaniques. De plus, ce mécanisme peut être à l'origine d'une porosité intragranulaire pratiquement impossible à éliminer. Différents modèles, basés sur la théorie de Hiller^[29], ont été développés afin de déterminer et de comprendre les causes de ce type de grossissement granulaire. L'existence d'une distribution granulométrique large au sein du compact peut être l'un des facteurs à l'origine de ce phénomène mais ce n'est pas le seul.

En effet, la présence d'une seconde phase, d'impuretés ségréguées aux joints de grains ou encore l'anisotropie des tensions de surface solide-solide peuvent également provoquer un grossissement de grains (*Figure 18*).

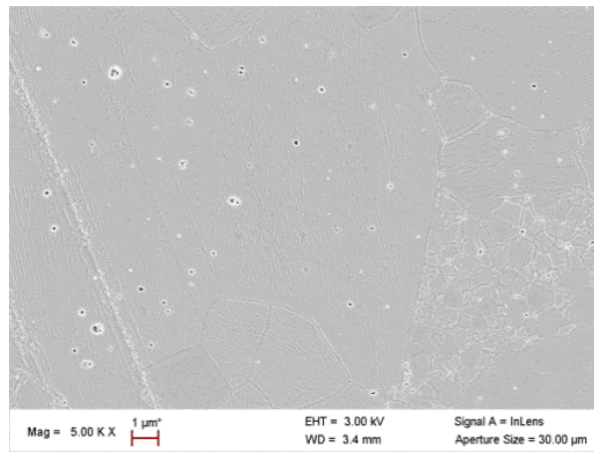


Figure 18 : Micrographie illustrant un grossissement anormal observé au sein d'un spinelle $MgAl_2O_4$

5. Frittage en phase liquide

L'introduction d'une phase liquide au cours du frittage génère différents phénomènes qui contribuent à la densification du matériau.

Ces phénomènes se mettent en place successivement suivant les 3 étapes décrites ci-dessous (Figure 19) :

- La première étape correspond à un réarrangement des particules sous l'action des forces capillaires exercées par le liquide. Cette première étape est associée à un retrait rapide et à une réorganisation des particules au sein du compact.
- A l'issue de la première étape, les particules solides s'apparentent idéalement à un empilement de grains en contact séparés par un fin film de liquide. Si la solubilité du solide dans le liquide est suffisante, des phénomènes de solubilisation-précipitation vont se mettre en place. Ce processus correspond au deuxième stade de frittage. De la matière va alors se dissoudre au niveau des zones de contact (solide - liquide), diffuser dans la phase liquide puis précipiter au niveau des surfaces libres (Figure 20 à gauche). La forme des grains va alors évoluer, et un rapprochement de leur centre, caractéristique du phénomène de densification, va être observé (Figure 20 à droite). Un grossissement granulaire peut également intervenir au cours de cette étape. La solubilité des petits grains étant plus élevée, des flux de matière s'initient des petits grains vers les gros grains par diffusion dans la phase liquide.
- En fin de frittage, toujours à hautes températures, un phénomène appelé Mûrissement d'Ostwald peut également être observé. En effet, la phase liquide peut conduire à des mécanismes de dissolution et recristallisation des grains (croissance granulaire exagérée).

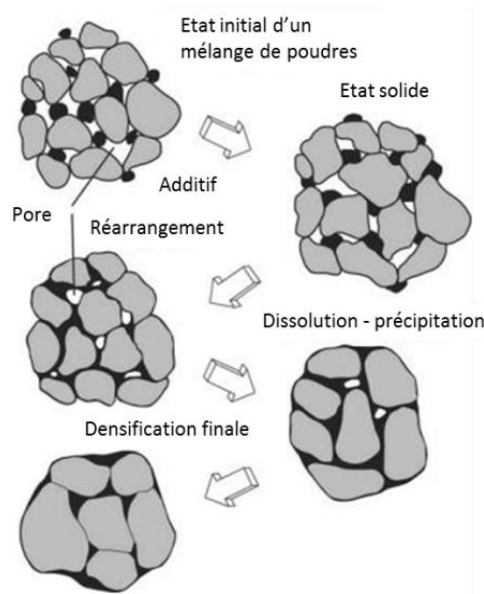


Figure 19 : Différentes étapes du frittage en phase liquide^[4]

Ainsi, même si la formation d'une phase liquide contribue à l'accélération de la densification du matériau, elle peut être également responsable d'un grossissement granulaire important.

L'intérêt de ce type de frittage n'est d'ailleurs effectif que si le liquide formé répond à certains critères. En plus d'être présent en quantité suffisante et de présenter une excellente mouillabilité sur la surface des grains, le liquide doit présenter une grande affinité avec la phase solide (solubilité élevée).

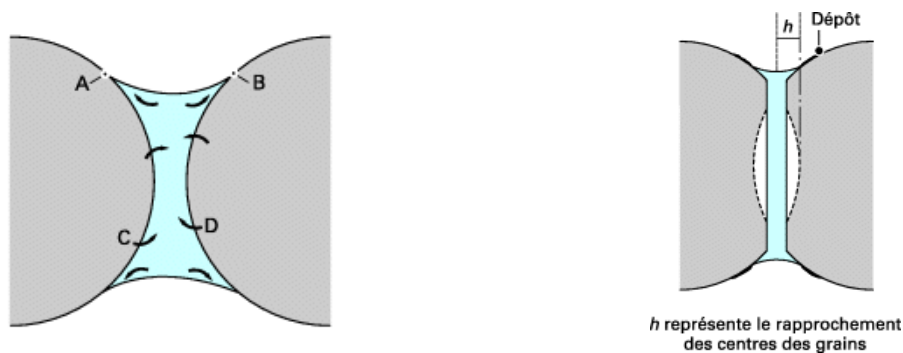


Figure 20: Schémas illustrant les mécanismes mis en place lors du stade intermédiaire du frittage en phase liquide^[30]

6. Paramètres influençant le frittage

La cinétique des différents mécanismes de diffusion intervenant au cours du frittage dépend de nombreux paramètres tels que la température, les vitesse de chauffe ou encore la qualité du compact granulaire.

a. Influence de la température

La température joue un rôle essentiel puisque le frittage, gouverné par la diffusion des espèces, est un processus thermiquement activé. Les différents mécanismes de diffusion mis en place au cours du frittage sont caractérisés par un coefficient de diffusion D qui est relié à la température selon une loi de type Arrhenius :

$$(30) \quad D = D_0 e^{-Q/RT}$$

où D correspond au coefficient de diffusion, D_0 le facteur pré-exponentiel, Q l'énergie d'activation du mécanisme et R la constante des gaz parfaits. La température intervient donc dans la cinétique de frittage par l'intermédiaire des coefficients de diffusion [31].

En fonction de leur valeur d'énergie d'activation, les différents mécanismes ne s'activent pas aux mêmes températures. Généralement associée à l'énergie d'activation la plus élevée, la diffusion en volume intervient pour les températures les plus élevées (Figure 21), alors que la diffusion en surface est prépondérante à plus basse température.

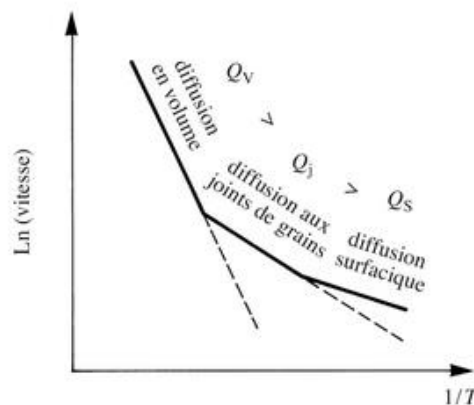


Figure 21 : Evolution de la vitesse de densification en fonction de la contribution des mécanismes de diffusion [31]

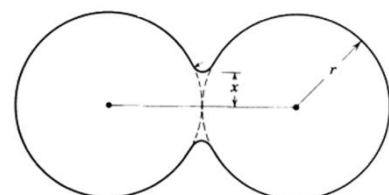
b. Influence de la granulométrie

i. Loi de similitude de Herring

La taille des grains r est un paramètre important qui influence la cinétique des différents stades du frittage. Soit y l'avancement du frittage, défini par la relation suivante [32]:

$$(31) \quad y = \frac{x}{r}$$

avec x le « rayon » du pont et r le rayon du grain



Considérons deux poudres P_1 et P_2 de granulométries différentes pour lesquelles, les grains sont caractérisés respectivement par des rayons r_1 et r_2 . Les temps t_1 et t_2 permettant d'atteindre le même état d'avancement (y) peuvent être reliés par l'expression suivante :

$$(32) \quad \frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^m$$

où m est un indice associé au mécanisme de diffusion prépondérant mis en jeu.

Cette loi de Herring illustre donc clairement que le même avancement sera atteint d'autant plus rapidement que la granulométrie sera fine. A titre d'exemple, dans le cas d'une diffusion en volume ($m = 3$), si un avancement y est atteint en 4 heures pour un matériau de granulométrie donnée, il sera atteint en moins de 2 minutes pour une poudre dont les grains sont 5 fois plus petits.

ii. Distribution Granulométrique

La distribution granulométrique est également un paramètre important qui peut influencer, au cours du frittage, sur la compétition entre la coalescence et l'élimination des pores. L'élimination des pores, surtout ceux de taille importante, est facilitée lorsque la coordinence entre les particules est élevée (Figure 22).

L'utilisation d'une poudre mono disperse, qui limite la coordinence à 12, sera donc à éviter au profit d'une poudre à taille de grains variables qui peut atteindre des coordinences plus élevées. L'étape de mise en forme, et plus précisément celle de compaction, peut également permettre d'augmenter le nombre de points de contact entre les particules.

Néanmoins, afin d'éviter toute croissance exagérée des grains, il sera important de veiller à que cette distribution granulométrique ne soit pas trop large.

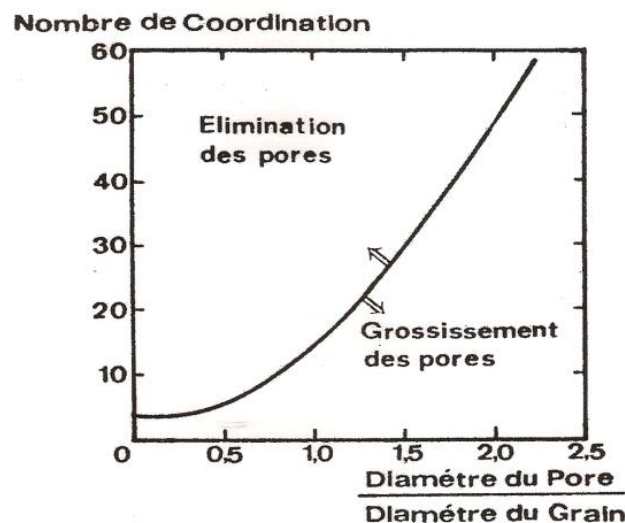


Figure 22 : Influence de la coordinence d'un grain au sein d'un compact sur la compétition entre l'élimination et le grossissement des pores^[29]

iii. Influence du compact granulaire

L'état d'agglomération d'une poudre peut avoir une grande influence sur l'évolution de la microstructure au cours du frittage. Cela est d'autant plus vrai lorsque la granulométrie de la poudre est fine, voire nanométrique.

Selon leur taille et leur cohésion, 3 types d'agglomérats^[29] pourront être distingués : les agglomérats mous ; les agglomérats durs et les agrégats. En raison de leur faible cohésion, les agglomérats mous sont généralement éliminés lors de l'étape de mise en forme.

Au contraire les deux autres types d'agglomérats subsistent après cette étape de mise en forme et engendrent la présence de deux types de porosité (*Figure 23*). D'une part, des pores de petites dimensions, localisés au sein même des agglomérats, qui disparaissent rapidement au cours du frittage. D'autre part, des pores de grandes dimensions entre les agglomérats, difficiles à éliminer, qui génèrent des hétérogénéités microstructurales en fin de frittage.

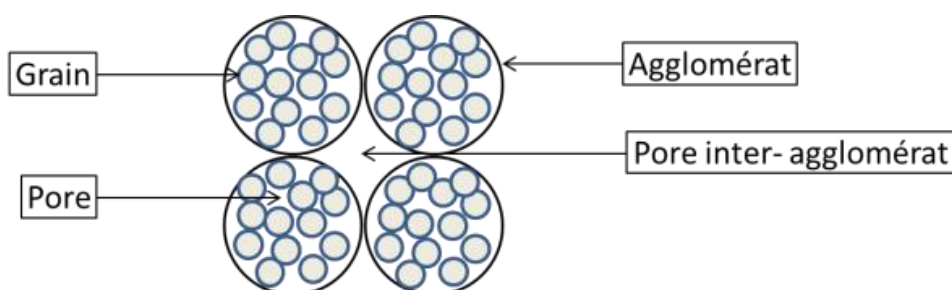


Figure 23 : Représentation d'une poudre agglomérée à l'issue de l'étape de mise en forme

L'étape de mise en forme est une étape importante car elle peut générer des défauts au sein du compact cru qui vont ensuite influencer sur la microstructure finale. Un pressage uni-axial non optimisé (pression trop importante) peut, par exemple, engendrer des gradients de pression et des phénomènes de délamination. Pour s'affranchir de ces phénomènes et ainsi gagner en homogénéité, l'étape de pressage uni-axial est, en général, réalisée à plus faible pression puis suivie d'une étape de pressage isostatique. L'utilisation d'une autre technique de mise en forme, telle que le coulage^[4], permet également d'améliorer considérablement la qualité du compact granulaire. Enfin, en raison d'une meilleure coordination des grains, l'obtention de densité à cru élevée sera généralement favorable au frittage du compact granulaire.

c. Influence de dopants

Selon sa solubilité au sein de la matrice deux cas pourront être distingués :

- si la solubilité du dopant est faible, celui-ci aura tendance à se présenter sous forme de précipités. La présence de ces impuretés non dissoutes peut ralentir le déplacement des joints de grains et limiter la croissance granulaire (effet Zener ^[33])(*Figure 24*).

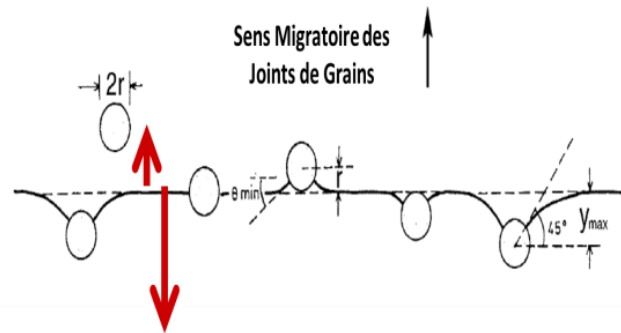


Figure 24 : Schéma illustrant le freinage des joints de grains exercé par les précipités

- si le dopant est soluble au sein de la matrice, on parlera alors de solution solide. Une mise en solution du dopant aura tendance à faire évoluer la stœchiométrie du composé et à générer des défauts ponctuels. Ces défauts sont susceptibles de modifier les coefficients de diffusion et peuvent promouvoir la densification du matériau. Une ségrégation des impuretés dissoutes aux niveaux des joints de grains peut modifier leur mobilité (souvent la diminuer) et donc influencer le processus de croissance granulaire. Un grossissement anormal pourra d'ailleurs être observé dans le cas d'une dissolution hétérogène des impuretés.

d. Influence de l'atmosphère

En fonction de l'atmosphère de frittage utilisée, des défauts ponctuels peuvent être créés. Par exemple, l'utilisation d'une atmosphère réductrice, en favorisant la création de lacunes anioniques dans les oxydes, peut augmenter la diffusivité de l'oxygène et promouvoir la densification du matériau.

L'utilisation d'une atmosphère particulière peut aussi modifier les pressions partielles des éléments du composé, et jouer de manière importante sur les mécanismes d'évaporation-condensation.

e. Influence de la pression

L'application d'une pression au cours du frittage présente des avantages multiples. En plus de faciliter l'élimination de la porosité, ce procédé permet de limiter le grossissement granulaire en abaissant à la fois la température et les temps de palier. La pression peut être exercée par un piston impliquant une charge uni-axiale, ou par un gaz inerte à chaud exerçant alors une pression isostatique.

7. Frittage du Spinnelle

a. Techniques de frittage pour les céramiques transparentes

En raison des critères microstructuraux à respecter, l'étape de frittage représente une étape essentielle dans l'élaboration de céramiques transparentes. A ce jour, plusieurs techniques de frittage^[19], avec ou sans pression peuvent être envisagées :

- la technique de pressage à chaud, Hot Pressing en anglais (HP), permet d'appliquer une pression uniaxiale sur l'échantillon pendant le traitement thermique. Utilisé sous atmosphère inerte ou sous vide, ce procédé permet d'atteindre des températures élevées ($\approx 2000^\circ\text{C}$) et des charges relativement importantes (10 tonnes pour $\varnothing = 5$ cm en laboratoire et jusqu'à 250 tonnes pour un $\varnothing = 35$ cm dans l'industrie).
- la technique de compaction isostatique à chaud, plus communément appelée technique HIP (Hot Isostatic Pressure). Le traitement thermique est associé à l'application d'une pression isostatique exercée par un gaz inerte, généralement de l'ordre de 100 MPa. Ce type de traitement peut être réalisé sur un échantillon préfritté (par HP ou frittage naturel) sans porosité ouverte ou en une seule étape, auquel cas l'utilisation d'un moule est nécessaire.
- la technique SPS (Spark Plasma Sintering) permet d'obtenir des échantillons 100 % denses avec une taille de grains relativement fine en combinant une pression uni-axiale à un chauffage généré par injection de courants électriques élevés (effet Joule). Le matériau, sous forme pulvérulente, est contenu dans des moules en graphite ou en tungstène selon les cas. Ce procédé, aux vitesses de chauffe très importantes (jusqu'à $1000^\circ\text{C}/\text{min}$), réduit considérablement les temps de traitement.
- le chauffage micro-ondes, dont les spécificités seront détaillées dans la partie suivante, a également été utilisé dans le cas du frittage de l'ALON^[34] ou de la mullite transparente^[35].
- la technique de frittage sous vide peut se montrer efficace pour faciliter l'élimination de la porosité résiduelle. Cette technique a d'ailleurs déjà été employée pour la réalisation d'échantillons de YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) transparents^[36,37].

b. Frittage de spinelle transparent

i. Frittage naturel

Le frittage naturel du spinelle, c'est-à-dire sans l'application d'une pression, ne permet que l'obtention de spinelles translucides. Bratton et al.^[38] sont notamment parvenus à réaliser des échantillons de spinelle translucides à partir d'un frittage réactif réalisé sous différentes atmosphères (Ar, H₂, O₂ et sous vide) en présence de CaO.

Plus récemment, Li et al.^[39] sont aussi parvenus à obtenir des pièces translucides après un frittage effectué à 1750°C sous vide pendant 2 heures.

ii. *Frittage par pressage à chaud–Hot Pressing (HP)*

Bien qu'étudié depuis les années 70, le traitement HP (Hot Pressure) ne permet pas d'obtenir de taux de transmission élevés. Historiquement, Hamano et al.^[40] ont été les premiers à avoir utilisé cette technique dans le cas d'un frittage réactif d'un mélange de poudres d'alumine et de magnésie. Les échantillons frittés à des températures allant de 1300°C à 1400°C sous une pression avoisinant les 70 MPa, n'étaient pas transparents mais plutôt translucides.

L'amélioration des propriétés de transparence des échantillons de spinelle frittés par le procédé HP, a depuis été rendue possible grâce à l'ajout de dopants et/ou la réalisation d'un post-traitement HIP. La présence d'ajouts impliquant l'apparition d'une phase liquide (fondant) est privilégiée à faibles pressions (< 50 MPa). L'application de pressions élevées (> 100 MPa) conduira en revanche à une réduction des températures de frittage du spinelle (1400°C) qui permettra de s'affranchir de l'utilisation d'additif. Le LiF, dont les effets seront discutés plus tard, est le plus utilisé car il permet également d'éliminer les traces de carbone souvent observées issues des moules en graphite. L'ajout d'un faible taux de LiF (< 1%), au sein d'une poudre de spinelle ou d'un mélange (Al_2O_3 : MgO 1 :1) commercial, a ainsi permis à Esposito et al.^[41] d'atteindre des taux de transmission proche de 70 % dans le domaine du visible (épaisseur de l'échantillon $e = 2,5$ mm). Le fluorure de lithium a néanmoins favorisé une croissance granulaire (taille de grains supérieure à 50 μm), qui peut être néfaste aux propriétés mécaniques du spinelle.

Plus récemment, Balabanov et al.^[42] ont réussi à obtenir une très bonne transparence (RIT ≈ 80 % dans le visible et ≈ 84 % dans le proche infrarouge - $e = 1$ mm) avec des échantillons frittés ($T = 1600^\circ\text{C}$ - $P = 50$ MPa) à partir d'une poudre de spinelle dopée à hauteur de 3 % LiF synthétisée par sol gel.

Goldstein et al.^[43] se sont particulièrement intéressés aux mécanismes de frittage en présence de LiF. Ils ont également obtenu des taux de transmission comparables avec des conditions expérimentales voisines ($T = 1650^\circ\text{C}$ - $P = 50$ MPa).

A ce jour, les taux de transmission les plus élevés ont été atteints après traitement HP par Waetzig et al.^[44]. Malgré une taille de grain très élevée (75-110 μm), le dopage au LiF lors d'un frittage réactif d'un mélange légèrement surstœchiométrie en alumine ($\text{MgO} + n\text{Al}_2\text{O}_3$ avec $n = 1,03$) a conduit à une transparence très proche de la théorique dans le visible (86 % pour $\lambda = 640$ nm - $e = 4$ mm). L'excès volontaire d'alumine permet d'éviter la formation d'une seconde phase riche en magnésie qui peut affecter les propriétés optiques. L'existence de cette phase serait due, selon Waetzig, aux diverses réactions entre l'alumine et le LiF qui modifient la stœchiométrie du spinelle.

Ainsi, même si le procédé HP permet d'obtenir des taux de transparence élevés, ces derniers sont souvent associés à une taille de grains importante due aux très hautes températures de frittage utilisées. C'est pourquoi, certains travaux^[45,46] font état d'un procédé à deux étapes : un traitement HP suivi d'un traitement HIP. Il faut noter que l'utilisation combinée des procédés HP et HIP ne présente pas d'avantage particulier comparé à un mode de frittage plus simple et moins coûteux, à savoir un frittage naturel suivi d'un post-traitement HIP.

iii. Frittage par Compaction Isostatique à Chaud (CIC) – (HIP)

Même si Tsukuma et al.^[47] ont réussi à obtenir des échantillons transparents par un traitement HIP en une seule étape (poudre contenue dans un moule), la réalisation d'un traitement HIP sur des échantillons préfrittés en frittage naturel apparaît comme la voie la plus intéressante pour obtenir des taux de transmission élevés à moindre coût. La première étape de frittage, au cours de laquelle la porosité se ferme, est réalisée sous air ou sous vide, à des températures relativement basses qui limitent le grossissement granulaire, puis le traitement HIP est appliqué. A ce jour, même si plusieurs études affichent des taux de transmission élevés avec des tailles de grains avoisinant les 2 μm , seuls Krell et al.^[48] et Goldstein et al.^[49] ont réussi, par cette méthode, à combiner une très haute transparence dans le visible avec une taille de grains submicronique (0,3 - 0,45 μm).

iv. Frittage SPS du spinelle

Les premiers essais de frittage d'alumine ont démontré l'importance de limiter les vitesses de chauffe en SPS pour obtenir des céramiques transparentes. Frage et al.^[50], l'un des pionniers du frittage SPS du spinelle pur et dopé au LiF, a donc utilisé des vitesses de chauffe faibles comparables à celles des procédés HP et HIP (10°C/min). Des taux de transmission de 50% et 70% ont été obtenus respectivement pour les échantillons purs et dopés au LiF, mais en raison de la température de frittage élevée (1600°C), la taille de grains des échantillons était relativement importante ($\approx 20 \mu\text{m}$).

Morita et al.^[51] ont réussi à obtenir une transparence équivalente ($e = 2 \text{ mm}$) avec une taille de grains nettement plus faible (450 nm) en frittant ses échantillons à une température avoisinant les 1300°C pendant 20 minutes avec une pression de 80 MPa. Les taux de transmission optique mesurés sur les premiers échantillons frittés par SPS étaient donc nettement inférieurs à ceux observés en HP et HIP.

L'inconvénient majeur de cette technique est l'apparition d'une coloration des échantillons après traitement. Cette coloration, due à la contamination au carbone provenant des moules en graphite, dégrade les propriétés optiques du matériau. Différents travaux ont montré que l'ajout de LiF pouvait remédier à ce problème. Ainsi, malgré des tailles de grains relativement élevées, Meir et Frage^[50] ont réussi à obtenir des taux de transmission avoisinant les 70 % grâce à l'utilisation de ce fluorure.

Plus récemment, Morita^[52] a démontré qu'il était également possible de limiter l'effet néfaste de cette contamination au carbone par la réalisation de différents traitements thermiques sous air sur des pastilles frittées par SPS. Ainsi, un pré traitement thermique sur la poudre de départ (1100°C - 1h), suivi du traitement SPS et d'un traitement final sous air sur les pièces frittées par SPS (1300°C - 1h) ont permis d'améliorer les taux de transmission.

Bonnefont et al.^[27] ont réussi à obtenir des échantillons avec une taille de grains relativement fine (250 nm) et une transparence importante (RIT = 74 % pour $\lambda = 550$ nm) en exerçant une pression relativement faible ($P = 72$ MPa). Les pertes optiques dues à la pollution au carbone ont pu être limitées grâce à l'optimisation des conditions expérimentales. Plus récemment, Sokol et al.^[53] ont réussi à réduire les températures de frittage de plusieurs centaines de degrés grâce à l'application de pressions très élevées (400 à 1000 MPa). Ces conditions expérimentales extrêmes leur ont permis d'obtenir de très faibles tailles de grain (< 200 nm) et de combiner ainsi, des propriétés optiques très intéressantes ($T = 84\%$ à $\lambda = 600$ nm) à des valeurs de dureté élevées (> 16 GPa).

v. Frittage micro-ondes du spinelle $MgAl_2O_4$

Enfin, le procédé micro-ondes a également été exploité pour la première étape de frittage du spinelle. Goldstein^[54] a fritté des échantillons de spinelle à des températures supérieures à 1500°C au sein d'un four micro-ondes multimode 2,45 GHz. Les échantillons denses mais opaques, obtenus après la première étape, sont devenus translucides à la suite d'un traitement HIP réalisé à 1550°C sous une pression de 200 MPa d'argon. La littérature ne fait donc pas état à ce jour de l'obtention de spinelles transparents à l'issue d'un cycle incluant un frittage micro-ondes et d'un traitement HIP. L'exploitation de cette technique de frittage étant centrale dans cette étude, il convient d'en préciser les principales caractéristiques.

IV. Chauffage Micro-ondes

1. Le spectre électromagnétique

Le rayonnement micro-ondes est une onde électromagnétique dont la fréquence ν est comprise entre 300 MHz et 300 GHz. Cette fréquence est reliée à la longueur d'onde λ par la relation suivante :

$$(33) \quad \lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{avec } c = 2,9925 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

Une onde électromagnétique se compose d'un champ électrique \vec{E} et d'un champ magnétique \vec{B} orthogonaux entre eux (*Figure 25*). Ces deux champs oscillent et se propagent dans un milieu selon une direction définie par le vecteur d'onde \vec{k} , dont l'amplitude est donnée par :

$$(34) \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

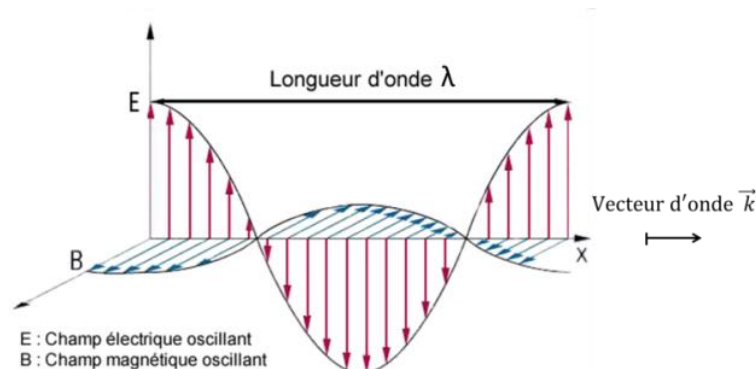


Figure 25 : Propagation d'une onde électromagnétique en espace libre

Les micro-ondes, appelées aussi hyperfréquences, couvrent une gamme de longueur d'onde s'étalant de 1 mm à 1 m (Figure 26). Au sein de ce spectre électromagnétique, les micro-ondes sont donc bornées par les ondes radio, pour les longueurs d'ondes élevées, et par l'infrarouge pour les plus courtes.

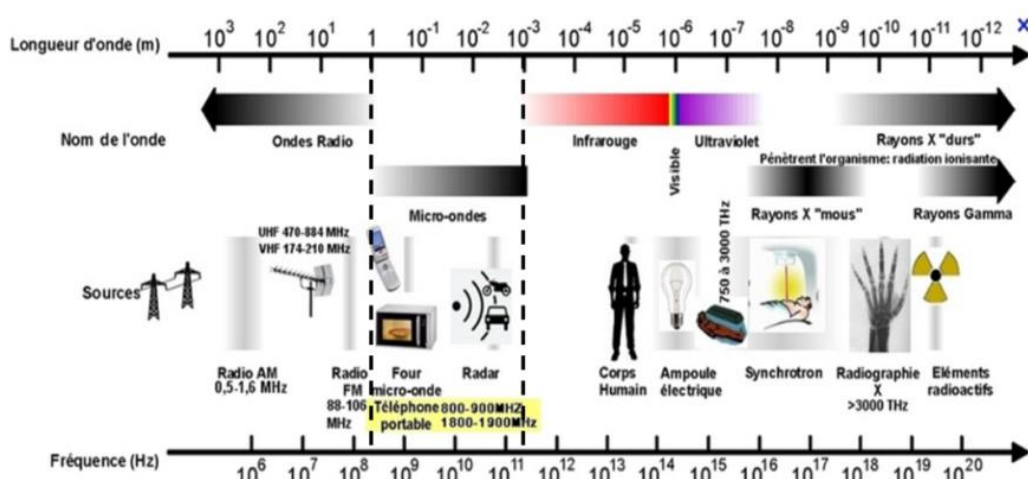


Figure 26 : Spectre électromagnétique et principales applications associées

Le domaine d'application des micro-ondes, très large, inclue notamment les secteurs de la communication (transmission sans fil, Bluetooth, système radars, etc) et le secteur des micro-ondes de puissance pour chauffer la matière. Généralement utilisé dans le secteur industriel pour des traitements thermiques à basses températures (pasteurisation, vulcanisation, décongélation), le chauffage micro-ondes peut également être exploité pour des traitement réalisés à hautes températures. Il est notamment utilisé pour le frittage ou le soudage de céramique, nécessitant des températures supérieures à 1000°C.

En France, la gestion des hyperfréquences est confiée à l'Agence Nationale des Fréquences (ANFR). Cet organisme répartie et attribue chaque bande de fréquences à des applications précises en évitant toutes interférences entre elles.

Ainsi, même si les micro-ondes couvrent une large gamme de fréquences, seules certaines plages précises sont réservées aux applications dites I.S.M (Industrielles, Scientifiques et Médicales).

La majorité de ces applications exploitent la bande de fréquence centrée autour 2,45 GHz. Cette fréquence, notamment utilisée pour les réseaux wifi et les fours micro-ondes domestiques, est aussi celle délivrée par la plupart des fours de notre laboratoire. D'autres fréquences (915 MHz, 5,8 GHz), allouées par la ANFR mais actuellement moins répandues, peuvent également être exploitées pour la réalisation de différents traitement thermiques.

Selon les applications visées, les fréquences utilisées varient et nécessitent des générateurs différents. La production de rayonnement micro-ondes délivrant des fréquences de 2,45GHz et 915 MHz est généralement assurée par des magnétrons, dont le principe de fonctionnement est décrit dans le paragraphe suivant.

2. Production d'hyperfréquences

L'utilisation des micro-ondes a vu le jour au début du 20^{ème} siècle grâce à l'apparition des premiers magnétrons. L'invention et le développement de cette source d'hyperfréquences sont à mettre au crédit d'Albert Wallace Hull, un ingénieur américain de chez General Electric. Alors qu'il travaillait sur l'élaboration de tubes à vides d'une nouvelle génération d'amplificateurs, ses travaux l'ont conduit à la conception du premier magnétron en 1921. Albert Wallace Hull, qui voyait son invention comme un possible convertisseur d'énergie, était loin d'imaginer le rôle essentiel qu'elle aurait lors de la 2^{ème} guerre mondiale avec l'apparition des premiers radars. Quelques années plus tard, Percy Spencer, ingénieur au sein de l'entreprise de production de radars Raytheon, découvrit presque de manière fortuite la faculté des micro-ondes à chauffer des aliments. Spencer se consacra alors, en 1945, à la mise au point d'un premier four micro-ondes, qui deviendra populaire auprès du grand public quelques décennies plus tard.

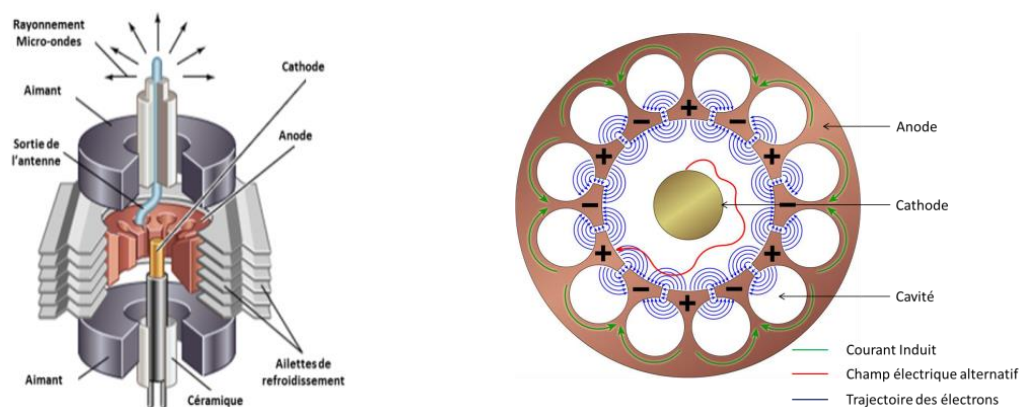


Figure 27: Schéma en coupe d'un magnétron (Encyclopedia Britannica) (à gauche) - Schéma représentant la trajectoire des électrons au sein du magnétron (à droite)

Le magnétron est un tube sous vide constitué d'une cathode centrale, séparée d'une anode concentrique où sont creusées plusieurs cavités (*Figure 27 à gauche*). Le filament en tungstène, entourant la cathode, est traversé par un courant important qui provoque son échauffement. Les électrons, émis par effet thermoïoniques, sont accélérés vers l'anode selon une direction radiale, par l'application d'une différence de potentiel de quelques kV entre la cathode et l'anode. A ce champ électrique est associé un champ magnétique axial généré par les deux aimants permanents disposés de part et d'autre de la cathode. La présence de ce champ électromagnétique modifie alors le parcours des électrons et leur confère une trajectoire hélicoïdale. Les électrons vont alors polariser les parois de l'anode, ce qui va générer des courants induits autour des cavités. Les électrons sont successivement accélérés puis ralentis en fonction de la polarité des cavités qu'ils approchent (*Figure 27 à droite*). Lors de ces phases de décélération, ils cèdent une partie de leur énergie sous forme d'un rayonnement hyperfréquences. La fréquence de ce rayonnement micro-ondes est étroitement liée aux dimensions des cavités anodiques, un ajustement de ces dernières permet donc à la technologie magnétron d'être utilisée pour la production de différentes fréquences. Enfin, le rayonnement est capté par une antenne équipée d'une boucle de couplage qui l'achemine jusqu'au guide d'onde. Cette structure métallique permettra ensuite de propager l'onde électromagnétique jusqu'à l'applicateur, partie de la cavité où se situe la charge à chauffer. Le rôle et le principe de fonctionnement des guides d'ondes et des applicateurs seront présentés dans les paragraphes suivants.

3. Propagation des Hyperfréquences

De forme rectangulaire, circulaire ou elliptique et de section variable, les guides d'ondes sont des matériaux creux métalliques qui permettent de canaliser l'onde électromagnétique du magnétron jusqu'à l'applicateur par réflexions multiples sur ses parois internes (*Figure 28 à gauche*).

Le guide d'onde utilisé dans nos travaux est du type TE₁₀ (Transverse Electrique), ce qui signifie que le champ \vec{E} est perpendiculaire au vecteur d'ondes \vec{k} . Dans ces conditions seule la composante E_x est non nulle (*Figure 28 à droite*).

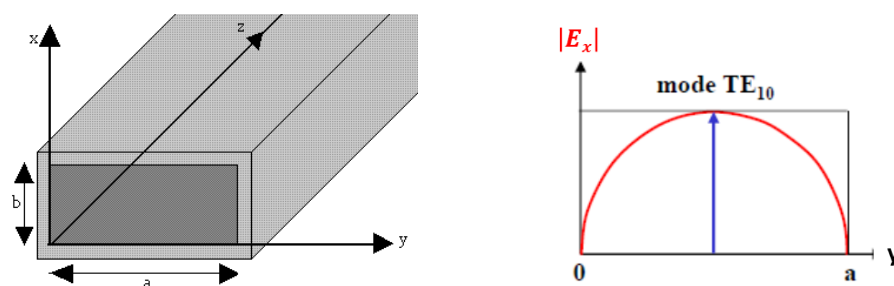


Figure 28 : Schéma d'un guide d'ondes rectangulaire (à gauche) - Représentation du mode TE₁₀ au sein d'un guide rectangulaire (à droite)

Dans notre cas, les guides d'ondes utilisés pour canaliser le rayonnement électromagnétique jusqu'à l'applicateur sont creux et de sections rectangulaires. Les dimensions du guide a et b sont normalisées (WR 340 $a = 86,36$ mm, $b = 43,18$ mm pour une fréquence de 2,45 GHz – WR 975 $a = 247,6$ mm et $b = 123,8$ mm pour une fréquence de 915 MHz) et conditionnent la propagation de l'onde au sein du guide.

Ces guides, fortement conducteurs (en laiton en général), permettent un transfert maximum d'énergie en limitant les pertes par effets Joule causées par les courants induits générés aux niveaux des parois. Il va s'établir, au sein du guide, une distribution périodique de courants permettant de définir la longueur d'onde guidée λ_g . Il existe également λ_c , la longueur d'onde dite de coupure.

Dans le cas d'un guide d'ondes rectangulaire, les deux longueurs d'onde, précédemment définies, sont reliées à la longueur d'onde en espace libre λ_o par l'expression suivante [55]:

$$(35) \quad \frac{1}{\lambda_o^2} = \frac{1}{\lambda_c^2} + \frac{1}{\lambda_g^2}$$

D'un point de vue électrique, l'équipement micro-ondes constitué du générateur, des guides d'ondes et bien évidemment de l'applicateur peut être modélisé à l'aide d'un circuit relativement simple (Figure 29). Dans ce modèle équivalent, la source d'hyperfréquences, le guide d'ondes et le système (applicateur + charge à chauffer) sont respectivement assimilés à un générateur, une impédance équivalente de ligne Z_L et une impédance caractéristique de charge Z_C .

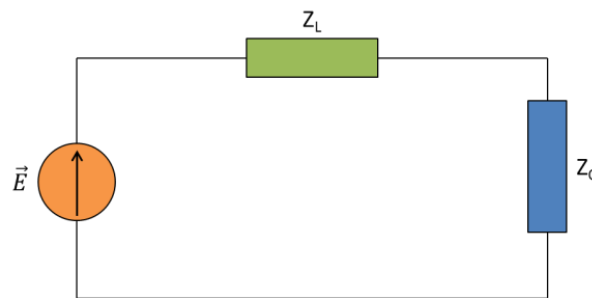


Figure 29 : Circuit électrique équivalent à l'équipement micro-ondes

Dans un tel système, il est convenu que la puissance transmise à la charge (applicateur + échantillon) sera maximale lorsque l'impédance de ligne Z_L sera égale à l'impédance conjuguée de la charge Z_C^* [56]. Afin d'avoir une puissance maximale au sein de notre matériau à chauffer, il est donc nécessaire de modifier et d'accorder l'impédance du guide d'onde à celle de l'applicateur « chargé ».

L'accord est en général réalisé à l'aide de stubs plongeants, séparés d'une distance égale à $\frac{\lambda_g}{4}$, que l'on place en amont de l'applicateur. Ce type d'adaptateur, composé de cylindres métalliques permet, lorsqu'ils sont insérés dans le guide d'onde, de perturber et de modifier l'impédance caractéristique de la ligne et ainsi d'adapter cette dernière à l'impédance de charge.

4. L'applicateur Micro-ondes

L'ensemble magnétron-guide se termine par l'applicateur. Ce dispositif, appelé aussi cavité, est un volume limité par une surface conductrice qui permet de transférer l'énergie électromagnétique vers la charge à traiter. Généralement de forme rectangulaire, les cavités sont dimensionnées en fonction de la fréquence du rayonnement et de la taille des échantillons à traiter. Deux types d'applicateurs peuvent alors être distingués :

- Les applicateurs multimodes utilisés pour les échantillons de grandes dimensions
- Les applicateurs résonnants monomodes pour les échantillons de plus petites tailles.

a. Applicateurs multimodes

Les applicateurs multimodes sont constitués d'enceintes métalliques de formes variables (cylindrique, parallélépipédique ou sphérique) dont les dimensions sont nettement supérieures à la longueur d'onde guidée du rayonnement micro-ondes λ_g . Au sein de cette cavité, les ondes se propagent dans toutes les directions de l'espace avant de se réfléchir sur les parois métalliques.

Des phénomènes d'interférences entre les ondes incidentes et réfléchies peuvent apparaître et donnent alors lieu à la formation d'ondes stationnaires. La condition d'interférence peut s'écrire [56]:

$$(36) \quad \frac{1}{\lambda_r^2} = \left(\frac{m}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n}{2b}\right)^2 + \left(\frac{p}{2c}\right)^2$$

Où λ_r désigne la longueur de l'onde résonnante, a la longueur de la cavité, b la largeur de la cavité, c la hauteur de la cavité et $m ; n ; p$ des nombres entiers. Le phénomène ci-dessus décrit est le mécanisme de résonance.

Toutes les longueurs d'ondes satisfaisant cette relation correspondent aux longueurs d'onde propres de la cavité. Les nombres m, n, p associés à ces longueurs d'ondes définissent quant à eux, les modes de résonances au sein de la cavité. La coexistence de ces différents modes de propagation d'onde génère une répartition aléatoire des champs électriques et magnétiques dans l'applicateur.

Pour améliorer la répartition de l'énergie électromagnétique, les cavités multimodes peuvent être équipées d'un brasseur d'onde métallique (pales ou hélices métalliques). L'utilisation d'un plateau tournant, sur lequel est disposé l'échantillon, est également un moyen utilisé pour homogénéiser le champ micro-ondes appliqué aux différents endroits de la pièce à traiter. Ce plateau tournant équipe d'ailleurs bon nombre des fours micro-ondes domestiques.

Très utilisés dans le domaine de l'industrie, en raison de leur principe de fonctionnement relativement simple, des applicateurs de ce type disposés en série peuvent également être exploités dans un dispositif à passage permettant de traiter un grand nombre de pièces. Compte tenu du volume conséquent de ces cavités, les puissances mises en jeu sont relativement élevées (> 2 kW).

b. Appicateurs monomodes résonnants

Les applicateurs monomodes résonnants permettent d'établir majoritairement un régime d'onde stationnaire, dit mode résonnant (mode TE_{mn}). Un tel applicateur est assimilé à une portion de guide fermée à son extrémité par une paroi conductrice perpendiculaire à la propagation, appelé piston de court-circuit. A l'autre extrémité se trouve un iris de couplage, c'est-à-dire une plaque métallique ouverte par une fente, par lequel s'introduisent les ondes hyperfréquences.

Des réflexions entre le piston et l'iris se mettent en place et s'auto-entretiennent, donnant naissance à des ondes stationnaires dont les positions des maxima et minima des champs \vec{E} et \vec{H} sont parfaitement connues (*Figure 30*). Pour certaines valeurs de d , la distance séparant l'iris du piston, des interférences constructives entre les ondes incidentes et réfléchies apparaissent donc et conduisent à des phénomènes de résonances électromagnétiques. Les conditions de résonance sont données par :

$$(37) \quad d = p \frac{\lambda g}{2}$$

Ces distances d caractéristiques sont associées à des modes de résonance noté TE_{mnp} ou TM_{mnp} , où m, n sont caractéristiques du mode de résonance. En pratique, il est utile de noter que p correspond au nombre de ventre. Les champs \vec{E} et \vec{H} étant en quadrature de phase, il sera alors possible d'avoir, selon le mode utilisé, un ventre de champ magnétique ou électrique au centre de la cavité. Ce type de montage permet donc de découpler les champs \vec{E} et \vec{H} et de placer préférentiellement l'échantillon sous un maximum de champs électrique ou magnétique.

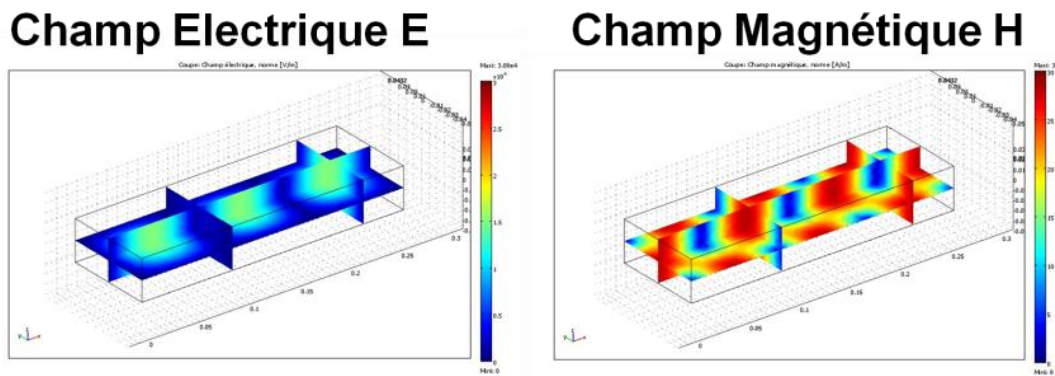


Figure 30 : Simulation COMSOL illustrant les positions des maxima et minima des champs électriques et magnétiques. (Projet ANR-FURNACE ; Laboratoire SIMAP de Grenoble)

Les pertes énergétiques dans ce type de cavités sont :

- les pertes ohmiques générées par les courants induits dans les parois de la cavité
- les pertes diélectriques liées à la présence d'éléments absorbants insérés au sein de la cavité (échantillon, isolants thermiques)

5. Interactions micro-ondes matière

Les équipements micro-ondes monomodes permettent de placer préférentiellement le matériau où règne un champ électrique ou magnétique maximal. Selon le champ auquel il sera exposé, les phénomènes responsables de son échauffement seront différents.^[55]

a. Contribution du Champ Electrique

Sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} , deux mécanismes peuvent intervenir :

- le mécanisme de polarisation diélectrique qui correspond aux déplacements de faible amplitude des charges localisées.
- le mécanisme de conduction électrique qui correspond aux déplacements des charges libres sous l'action de \vec{E} .

i. Polarisation diélectrique

En fonction de la nature des charges électriques, quatre types de polarisation peuvent être distinguées (Figure 31) :

- la polarisation dipolaire (dipôles permanents ou induits)
- la polarisation ionique (déplacement des ions)
- la polarisation électronique (déplacement du nuage électronique)
- la polarisation inter faciale (joint de grains)

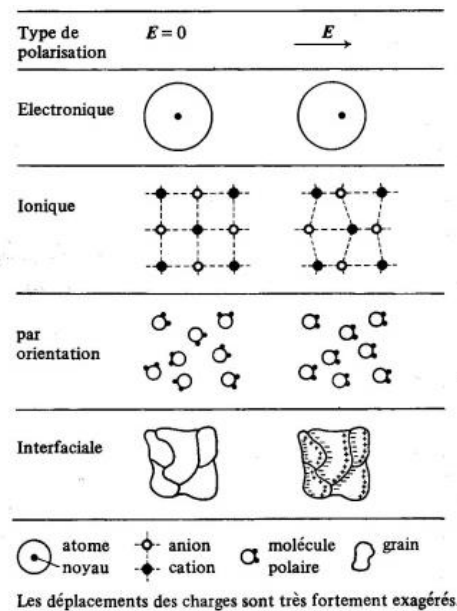


Figure 31 : Schéma illustrant les différents types de polarisations électriques^[57]

A l'échelle macroscopique, le vecteur \vec{D} , déplacement électrique correspond à la réponse de la matière au champ électrique. A basses fréquences, toutes les espèces sont susceptibles d'osciller. En revanche, lorsque la fréquence augmente, les éléments les plus lourds ne peuvent

plus suivre la fréquence imposée et un déphasage peut apparaître entre la réponse \vec{D} et l'excitation \vec{E} . Ce déphasage est pris en compte dans la constante diélectrique complexe.

$$(38) \quad \vec{D} = \epsilon^* \vec{E} \quad \text{avec } \epsilon^* \text{ constante diélectrique complexe}$$

$$(39) \quad \epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon''$$

La partie réelle de la constante diélectrique ϵ' correspond à la capacité du matériau à se polariser sous l'action d'un champ électrique. La partie imaginaire ϵ'' , quant à elle, représente la capacité du matériau à convertir le champ \vec{E} en chaleur (pertes diélectriques). On définit aussi le facteur de perte :

$$(40) \quad \tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

Les dépendances en fréquence de ϵ' et ϵ'' sont représentées par les courbes de relaxation de Debye (Figure 32). Comme explicité précédemment, cette figure montre que plus la fréquence du champ est importante, et plus la masse des charges (dipôle, ion, électron) peuvent osciller est faible. Aux fréquences micro-ondes, on constate que tous les types de charges sont susceptibles de contribuer à la polarisation du matériau. Les courbes de Debye attestent également que chaque maximum de ϵ'' coïncide avec un changement de régime, ou plus exactement à une limite d'absorption d'un type de charge. Les fréquences associées à ce phénomène correspondent aux fréquences propres de résonance pour lesquelles l'absorption par ce type de charge est maximale.

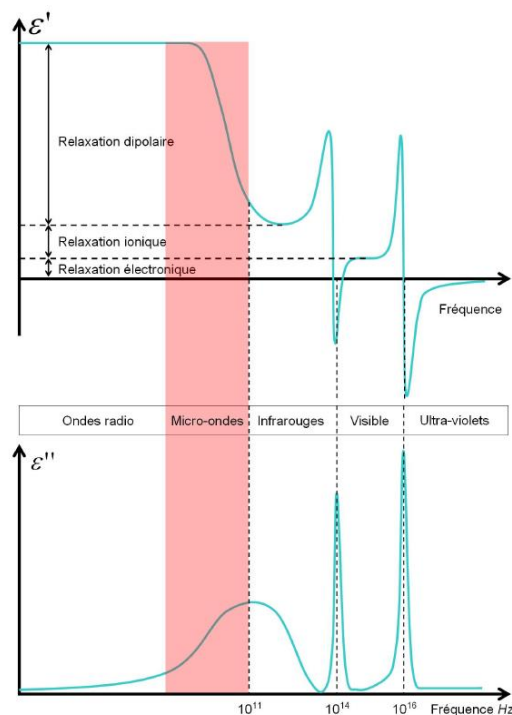


Figure 32 : Courbes de relaxation de Debye (Thèse R.Heuguet -2014-CRISMAT)

Les pertes diélectriques, et notamment la composante imaginaire, varient en fonction de la température. Ainsi, pour une fréquence donnée, les pertes diélectriques d'un matériau peuvent considérablement augmenter avec la température. Un matériau transparent aux

micro-ondes à température ambiante deviendra de plus en plus absorbant avec l'élévation de sa température. Un phénomène d'emballlement thermique peut d'ailleurs survenir lorsque le facteur de perte augmente brutalement.

ii. Conduction Electrique

Sous l'effet d'un champ électrique, les charges mobiles (caractérisées par une conductivité électrique σ) vont se déplacer et générer un courant électrique. Les interactions entre les électrons et le réseau cristallin vont conduire à des phénomènes de friction-dissipation, c'est l'effet Joule.

Dans ces conditions, à l'expression du facteur de perte ε'' , est ajouté un terme pour tenir compte de la conductivité électrique :

$$(41) \quad \varepsilon_t'' = \varepsilon'' + \frac{\sigma}{\omega}$$

où ω désigne la pulsation du champ électrique.

Cette dernière relation permet de définir la conductivité électrique effective :

$$(42) \quad \sigma_{eff} = \omega \varepsilon_t'' = \omega \left(\varepsilon'' + \frac{\sigma}{\omega} \right)$$

iii. Puissance dissipée par le champ électrique

La puissance volumique dissipée P_d au sein d'un matériau, en présence d'un champ électrique, est donc donnée par $\sigma_{eff}E^2$, soit :

$$(43) \quad P_d = \omega \left(\varepsilon'' + \frac{\sigma}{\omega} \right) E^2 = 2\pi f \varepsilon' \tan \delta E^2 + \sigma E^2$$

Cette relation possède deux termes : le premier terme se rapporte à la puissance dissipée par polarisation tandis que le deuxième correspond à la puissance dissipée par conduction. Chacune de ces puissances est proportionnelle au champ E . Par conséquent, plus ce dernier sera élevé, plus la puissance dissipée au sein du matériau sera importante.

Le matériau est un milieu dissipatif qui engendre une atténuation de type exponentielle du champ électrique depuis la surface libre de l'échantillon suivant la relation :

$$(44) \quad E_m(z) = E_t e^{-\alpha z}$$

Où E_t correspond au module du champ transmis au matériau et α , l'inverse de la distance de pénétration D_p .

La distribution de la puissance, en fonction de la position z , s'exprime alors par :

$$(45) \quad P_m(z) = (2\pi f \varepsilon' \tan \delta + \sigma) \cdot E_t^2 e^{-2\alpha z}$$

De même, la distance de pénétration du champ électrique (D_p) prend la forme suivante :

$$(46) \quad D_p = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda_0}{\pi\sqrt{2\varepsilon_r}} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon_t''}{\varepsilon'}\right)^2} - 1 \right)^{-1/2}$$

Si les pertes sont faibles ($\frac{\varepsilon_t''}{\varepsilon'} \ll 1$), cette relation devient :

$$(47) \quad D_p \approx \frac{\lambda_0}{\pi\sqrt{\varepsilon_r}} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_t''}$$

En fonction du type de pertes majoritaires, cette expression peut une nouvelle fois être simplifiée. Dans le cas d'un matériau où les pertes diélectriques sont majoritaires ($\varepsilon'' \gg \frac{\sigma}{\omega}$; $\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$), la relation peut s'écrire :

$$(48) \quad D_p \approx \frac{\lambda_0}{\pi\sqrt{\varepsilon_r}} \frac{1}{\tan \delta}$$

Dans le cas des matériaux isolants, à faibles pertes, cette distance est de l'ordre du centimètre. Cette valeur centimétrique, proche des dimensions des échantillons explique pourquoi le chauffage micro-ondes est souvent qualifié de chauffage volumique.

Si au contraire, les pertes par conduction sont dominantes ($\varepsilon'' \ll \frac{\sigma}{\omega}$), c'est l'effet de peau qu'il faut considérer et la profondeur devient δ :

$$(49) \quad \delta \approx \frac{2}{\sigma} \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\mu'}}$$

où μ' correspond à la partie réelle de la perméabilité.

Cette relation permet de comprendre pourquoi les métaux réfléchissent totalement le champ électrique. En effet, leur conductivité étant très élevée, la distance de pénétration de \vec{E} est alors quasiment nulle.

Pour certains matériaux, cette profondeur de pénétration diminue au cours du traitement thermique, en raison de l'augmentation de leur conductivité électrique avec la température. Ce phénomène appelé cutt-off, peut conduire à un arrêt du chauffage de la pièce.

b. Contribution du Champ Magnétique

De même, l'action du champ magnétique peut intervenir suivant deux mécanismes :

- La polarisation magnétique
- La formation de courants induits

i. La polarisation magnétique

A l'instar des matériaux diélectriques, les matériaux ferromagnétiques peuvent également s'échauffer, sous l'action d'un champ magnétique alternatif, par polarisation de leurs moments magnétiques. A l'échelle macroscopique, la réponse du matériau à l'excitation magnétique s'exprime par l'aimantation acquise \vec{M} :

$$(50) \quad \vec{M} = \chi^* \vec{H}$$

Avec χ^* désigne la susceptibilité complexe du matériau.

On définit aussi, μ^* la perméabilité complexe du matériau par la relation suivante :

$$(51) \quad \mu^* = (1 + \chi^*) \mu_0$$

Où μ_0 et μ^* désignent respectivement la perméabilité du vide et la perméabilité complexe du matériau.

Les phénomènes de friction, similaires à ceux décrits dans le cas d'une polarisation électrique, sont à l'origine de l'échauffement du matériau.

ii. Formation de courants induits

Le phénomène d'induction magnétique peut également être à l'origine du chauffage du matériau. En effet, d'après la « loi de Lenz », tout matériau conducteur soumis à une excitation magnétique variable sera le siège de courants induits qui vont tendre à s'opposer à la variation du flux magnétique. La dissipation de ces courants, appelés courant de Foucault, va alors provoquer l'échauffement du matériau. Les lignes de courants induites vont s'établir sur une profondeur dite de « peau » définie par la relation suivante (courants superficiels) :

$$(52) \quad \delta = \sqrt{\frac{2}{\mu\sigma\omega}}$$

La profondeur de peau étant inversement proportionnelle à la conductivité électrique, le chauffage micro-ondes de conducteurs électriques, tels que les métaux, y semble exclu. Elle peut, toutefois, se révéler suffisante pour les chauffer lorsqu'ils sont sous forme pulvérulente et pour chauffer des matériaux à conductivité intermédiaire comme le sont certains oxydes (CuO, MnO etc..)[58,59].

iii. Puissance Dissipée

Sous l'effet d'un champ magnétique, la puissance dissipée au sein d'un matériau s'exprime par :

$$(53) \quad P_d = 2\pi f \mu'' H^2$$

Une nouvelle fois proportionnelle au carré du champ magnétique, la puissance dissipée dans le matériau sera maximale lorsque celui-ci sera positionné au niveau d'un ventre de H .

c. Aspect Macroscopique

i. Interactions micro-ondes/matière

Comme explicité précédemment, les interactions entre la matière et le rayonnement électromagnétique varient en fonction des propriétés du matériau et de la nature du champ (\vec{E} ou \vec{H}). D'un point de vue macroscopique, trois catégories de matériaux (Figure 33) peuvent être distinguées [4]:

- L'onde ne pénètre pas ou très peu dans le matériau : l'onde est alors réfléchi à sa surface et le matériau est dit opaque.
- Une fraction de l'onde, fonction des facteurs de pertes diélectriques et magnétiques et de la conductivité électrique, est absorbée par le matériau. Ces matériaux qualifiés d'absorbants sont associés à de fortes pertes diélectriques et/ou magnétiques.
- L'onde traverse l'échantillon sans être atténuée. L'onde est donc totalement transmise et le matériau est dit « transparent ». Cette catégorie regroupe les matériaux à faibles pertes tels que l'alumine ou la magnésie.

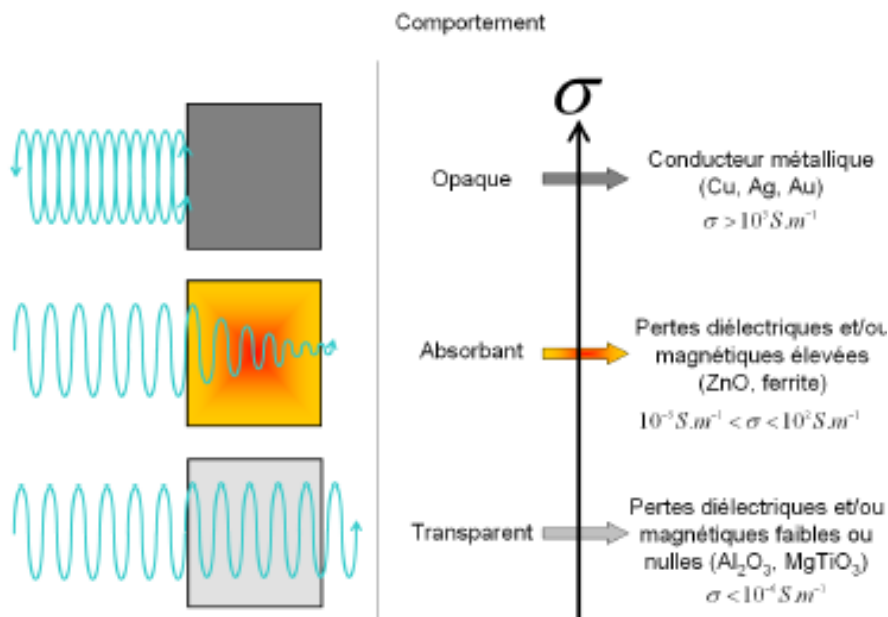


Figure 33 : Représentation schématique des différents comportements vis à vis des micro-ondes

ii. Types de chauffage

Le chauffage de matériaux transparents ou opaques peut être amorcé à l'aide d'un suscepteur. Placé à proximité de l'échantillon, ce matériau absorbant à température ambiante va s'échauffer par interaction avec les micro-ondes et transmettre son énergie de manière radiative. Dès lors, deux cas sont possibles : soit les propriétés diélectriques du matériau évoluent et le matériau devient lui aussi absorbant avec l'augmentation de la température, on

parlera alors d'un chauffage hybride. Soit le matériau demeure transparent tout au long du traitement thermique et son chauffage est purement indirect.

Expérimentalement, il n'est pas toujours aisé de distinguer la frontière entre ces deux types de chauffage. Cela est d'autant plus vrai que les interactions matière/micro-ondes dépendent de la température. Ainsi, un chauffage pourra être considéré comme indirect à basse température puis hybride à haute température lorsque le matériau couplera davantage avec le rayonnement micro-ondes.

Les matériaux absorbants dès la température ambiante pourront quant à eux être chauffés sans suscepteur, on parlera alors d'un chauffage direct. Toutefois, des suscepteurs pourront tout de même être utilisés afin de réduire les échanges thermiques entre la surface de l'échantillon et son environnement plus froid. Cette technique permet d'obtenir une distribution de la température plus homogène au sein de la pièce (diminution gradient centre - surface).

En conclusion, la température de la pièce sera le résultat d'un état d'équilibre entre la puissance absorbée et convertie en chaleur, et les phénomènes de dissipation thermique (convection, conduction, radiation). Cependant, les pertes thermiques les plus importantes à hautes températures ($> 1000^{\circ}\text{C}$) sont dues au rayonnement émis par le matériau. La puissance rayonnée par un corps peut d'ailleurs être reliée à sa température par la loi de Stefan-Boltzman :

$$(54) \quad P_{\text{rad}} = \varepsilon T^4$$

Etant proportionnelle à la température élevée à la puissance 4, les pertes par radiations sont d'autant plus fortes que la température est élevée. Dans ces conditions, l'utilisation d'un isolant thermique adapté, limitant ces pertes radiatives, est donc primordiale lorsque l'on souhaite porter une pièce à très haute température.

d. Mesure de la température

En raison des contraintes liées au chauffage micro-ondes (présence de champs électromagnétiques, interactions directes avec le matériau), la mesure de la température d'une pièce au sein d'une cavité micro-ondes constitue une problématique majeure.

L'utilisation d'un thermocouple est très délicate. En effet, l'insertion d'un thermocouple va engendrer des perturbations sur la distribution des champs électromagnétiques au sein de la cavité. Un tel dispositif, généralement constitué de pièces métalliques, peut également provoquer des arcs électriques ou des fuites micro-ondes par formation d'une antenne. Aussi, la présence de champs (très intenses) au sein de la cavité peut totalement fausser les mesures de température en modifiant la tension délivrée par le thermocouple.

Pour s'affranchir de ces différents problèmes, la mesure de température au sein d'un applicateur micro-ondes est généralement assurée par des techniques sans contact telle que la pyrométrie optique. Cette technique, dont le principe sera détaillé de manière plus approfondie

dans le chapitre suivant, permet de déterminer la température d'un échantillon à partir du rayonnement qu'il émet dans le visible et l'infrarouge.

On pourra distinguer deux types de pyromètres optiques :

- Les pyromètres monochromatiques qui mesurent l'énergie rayonnée dans une bande étroite de longueur d'onde. L'utilisation de ce type d'équipement nécessite la connaissance de l'émissivité apparente du système « échantillon + environnement ». L'émissivité étant une grandeur intrinsèque au matériau mais aussi dépendante de son état de surface, une calibration de l'appareil est nécessaire pour tout changement de celui-ci ou de son environnement.
- Les pyromètres bi chromatiques qui considèrent le rapport de deux énergies mesurées pour deux longueurs d'ondes différentes mais relativement proches. L'avantage de cet appareil est qu'une variation de l'émissivité du matériau ou de transmission du milieu (changement atmosphère, fumée, vapeur) n'a pas d'influence sur la mesure tant qu'elles affectent les deux longueurs d'ondes de la même manière. Néanmoins, une calibration est au préalable nécessaire afin de déterminer un paramètre, appelé ε -slope, correspondant au rapport des deux émissivités caractéristiques des deux longueurs d'ondes.

e. Le chauffage micro-ondes dans le domaine des céramiques

En raison de ses spécificités, de nombreux travaux ont été menés tant sur la synthèse^[60-62] que sur le frittage^[63] de matériaux céramiques par chauffage micro-ondes.

Depuis les années 70, le chauffage micro-ondes est principalement exploité, dans le domaine des céramiques, pour le frittage d'oxydes tels que l'alumine^[64-66] ou la zircone^[67-69]. Différents travaux, dont ceux notamment de Janney et al.^[70], évoque l'existence d'un "effet micro-ondes" qui accélérerait la densification et permettrait d'abaisser la température de frittage de l'alumine.

Dans la plupart de ces travaux, anciens ou plus récents, la mesure de la température a été réalisée par pyrométrie infrarouge, mais rares sont les auteurs ayant mis en œuvre une calibration de la température. Il apparait donc difficile de comparer les résultats des différentes études recensées dans la littérature pour un même matériau, qu'elles soient réalisées en four conventionnel ou micro-ondes.

On peut néanmoins citer les travaux de trois laboratoires (laboratoire SIMAP de Grenoble, Ecole des Mines de Saint-Etienne et le laboratoire CRISMAT de Caen) ayant collaboré dans le cadre du projet ANR Furnace. Dans ce projet, il s'agissait de comparer les techniques de frittage conventionnelle et par micro-ondes, de l'alumine et de l'oxyde de zinc. Pour mener à bien cette étude, une méthode de mesure du retrait sans contact a été développée Zymelka^[71] et les différents partenaires ont également mis en place des méthodes originales pour calibrer la mesure de la température par pyrométrie.

L'utilisation de ce dilatomètre optique 'calibré' a permis de montrer que, quel que soit le type de chauffage micro-ondes utilisé (direct ou hybride), une accélération de la cinétique de densification de l'alumine (au cours du 1^{er} stade et du stade intermédiaire de frittage) était observée en présence du champ micro-ondes (Thèses de J. Croquesel^[72] et de Fei Zuo^[73]). En revanche, tandis que les travaux de Zuo évoquent un affinement de la microstructure lié au procédé micro-ondes, ceux de Croquesel présentent une trajectoire de frittage en chauffage micro-ondes direct identique à celle obtenue en conventionnel.

L'effet particulier d'un dopage au MgO, lié à un couplage spécifique avec les micro-ondes, a également été investigué lors de ces travaux. Les travaux de Croquesel et al.^[72] affirment que l'ajout de magnésie constitue un frein à la densification sous champ micro-ondes par rapport au frittage conventionnel. Au contraire, Zuo évoque, quant à lui, une amélioration de la densification de l'alumine en présence de ce dopant. En raison de ces résultats contradictoires, il n'est pas possible de conclure sur l'effet bénéfique de ce dopant en lien avec le procédé de frittage utilisé.

Ainsi, même si des progrès importants ont été réalisés tant sur le procédé (mesure de la température et du retrait) que sur la compréhension des interactions micro-ondes-matière, des divergences quant aux conclusions des effets spécifiques éventuels du chauffage micro-ondes subsistent.

6. Conclusion

La revue bibliographique indique très clairement que la maîtrise des microstructures des céramiques, ici $MgAl_2O_4$, est absolument nécessaire pour obtenir des taux de transmission élevés. Dans ce contexte, la technologie micro-onde peut présenter un intérêt en raison du caractère volumique de son chauffage mais aussi de sa sélectivité, en lien direct avec le caractère 'matériau dépendant' du procédé de chauffage. Néanmoins, afin de maîtriser ce processus de densification, il est essentiel de développer les outils de suivi du frittage et ainsi permettre de caractériser et d'évaluer au mieux l'apport potentiel du chauffage micro-ondes en vue de produire des céramiques transparentes. Le chapitre suivant est donc consacré au développement de ce dispositif de suivi du retrait en fonction de la température.

Chapitre 2 :

Développement d'un dispositif de dilatométrie optique au sein d'un four micro-ondes monomode 2,45 GHz

Chapitre 2 : Développement d'un dispositif de dilatométrie optique au sein d'un four micro-ondes monomode 2,45 GHz

De nombreuses études se sont intéressées au frittage micro-ondes de céramiques^[63], mais peu rapportent un suivi complet du processus de densification. Il est en effet difficile de mesurer l'évolution dimensionnelle d'une pièce avec la température en raison des contraintes liées aux micro-ondes. Les premiers travaux rapportant un procédé qui permet le suivi du retrait d'un échantillon au sein d'une cavité monomode sont ceux de Savary et al.^[74]. Le retrait était mesuré, au sein de leur dispositif, grâce à un système de triangulation laser permettant de suivre le déplacement d'une tige en alumine en contact avec l'échantillon. Même si cette technique permettait d'atteindre une précision micrométrique, cette dernière présentait tout de même quelques limites essentiellement dues à l'insertion de la tige au sein de la cavité (perturbations des champs électromagnétiques ; gradient de température au niveau des points de contact). Le développement de techniques de mesure sans contact a, depuis, permis de s'affranchir des inconvénients liés à l'insertion d'un palpeur au sein de la cavité. Ainsi, dans le cadre de l'étude du frittage micro-ondes du spinelle $MgAl_2O_4$, nous avons mis en place un dispositif de dilatométrie optique sur un four micro-ondes monomode 2.45 GHz, basé sur la méthode développée par Zymelka et al.^[71] à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. La mesure de la température, paramètre essentiel, a donné lieu au développement d'une méthode de calibration de l'émissivité du pyromètre, méthode qui sera développée dans ce chapitre.

I. Dispositif expérimental

1. Banc micro-ondes monomode 2,45 GHz

L'équipement micro-ondes (*Figure 34*) utilisé lors de cette étude, est constitué d'un générateur (SAIREM GMP 20 KSM) délivrant un rayonnement micro-ondes à la fréquence de 2,45 GHz à une puissance ajustable jusqu'à 2000 W (1). Un guide d'onde rectangulaire de type WR-340 permet ensuite la propagation du rayonnement jusqu'à l'applicateur monomode (2). Cette cavité résonnante, également de forme rectangulaire, est bornée par un iris de couplage (3) et un piston de court-circuit (4). Enfin, un circulateur à ferrite (5) est disposé entre les stubs et le générateur afin de protéger celui-ci des ondes réfléchies provenant de la cavité.

Au sein d'un tel dispositif, la température de la pièce peut être contrôlée manuellement en ajustant la puissance emmagasinée au sein de l'applicateur, et donc celle soumise à la pièce à traiter ($P_{cavité}$). En pratique, il s'agit d'ajuster la valeur de la puissance incidente (P_{inc}) ainsi que celle de la puissance réfléchie ($P_{réf}$) puisque $P_{cavité} = P_{inc} - P_{réf}$. Afin de modifier $P_{réf}$, il suffit d'ajuster le taux d'ondes stationnaires en adaptant l'impédance du système, via le réglage des

stubs (6), mais aussi en jouant sur la distance iris-piston. L'ajustement de la puissance incidente (P_{inc}) permettra également d'influer sur les vitesses de chauffe. Ainsi, même si le réglage de ces différents paramètres permet de contrôler et d'imposer de manière précise un cycle thermique choisi. Cela implique néanmoins une présence permanente de l'utilisateur au cours du traitement.

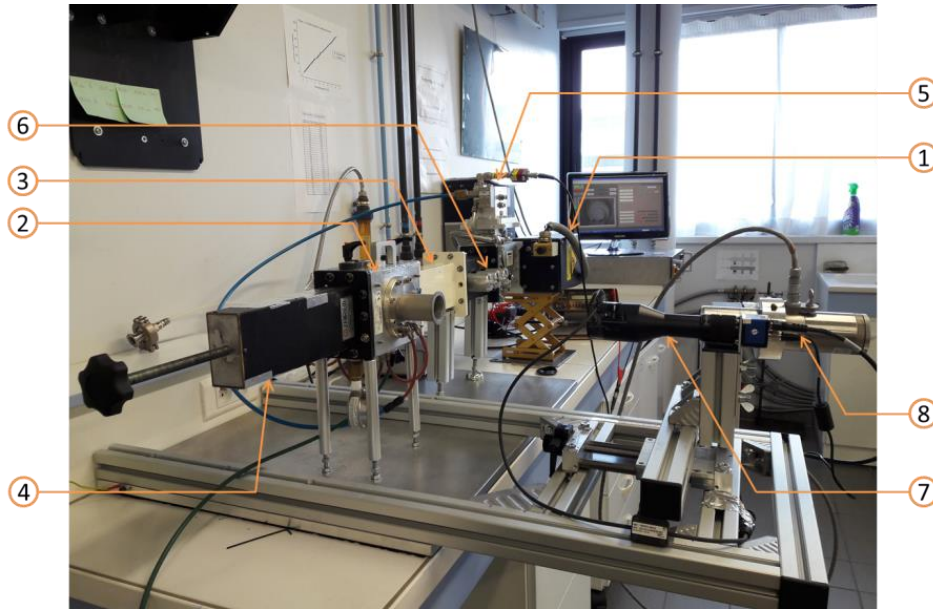


Figure 34 : Photographie du banc micro-ondes monomode 2.45 GHz

2. Mesure de la température

Au sein de ce dispositif, la température de la pièce est mesurée à l'aide d'un pyromètre monochromatique (8). La pyrométrie est une technique de mesure de la température sans contact qui permet de déterminer la température à la surface d'un corps à partir du rayonnement qu'il émet. La possibilité de déterminer la température à l'aide d'un détecteur situé à plusieurs dizaines de centimètres, permet de s'affranchir des différents problèmes liés à l'insertion d'éléments extérieurs au sein de la cavité micro-ondes (perturbations des champs). Cette technique, répondant aux différentes problématiques liées à l'utilisation d'un rayonnement micro-ondes, a donc été choisie pour l'ensemble des mesures réalisées au cours de ce travail de thèse.

Afin de comprendre le principe de fonctionnement d'un pyromètre mais aussi de mieux appréhender les différents paramètres pouvant affecter les mesures, il est nécessaire de rappeler quelques notions de thermographie. Tout d'abord, il convient de préciser le principe « de corps noir ». Un corps noir correspond à un objet dont le spectre électromagnétique ne dépend que de sa température. En d'autres termes, un corps noir absorbe l'intégralité d'un rayonnement incident, et ce, quels que soient sa longueur d'onde et son angle d'incidence, avant de réémettre la totalité de l'énergie absorbée à toutes les longueurs d'ondes.

La distribution spectrale du rayonnement émis par un corps noir porté à une température T est décrite par la loi de Planck. En d'autres termes, cette loi permet de calculer la luminance spectrale à une température donnée :

$$(55) \quad W_\lambda (T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 \left(\exp\left(\frac{hc}{k_B \lambda T}\right) - 1 \right)}$$

Avec W_λ l'exittance spectrale, h la constante de Planck, c la célérité de la lumière, λ la longueur d'onde considérée, k_B la constante de Boltzman et T la température en Kelvin.

L'exittance énergétique spectrale d'un corps noir pour différentes températures est représentée sur la Figure 35. L'ensemble des courbes présente un maximum d'émission se déplaçant vers les courtes longueurs d'ondes avec l'augmentation de la température du corps noir. Le déplacement du pic d'émission maximale en fonction de la température est décrit par la loi de Wien :

$$(56) \quad \lambda_{max} = \frac{2898}{T}$$

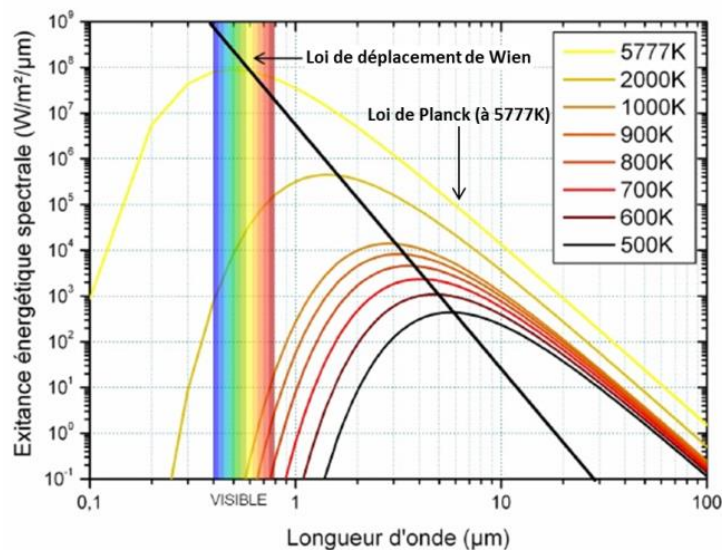


Figure 35 : Evolution de l'exittance énergétique spectrale en fonction de la température

La couleur d'un corps noir porté à une certaine température correspond à la longueur d'onde du maximum d'exittance énergétique. La loi de Wien permet donc d'expliquer la raison pour laquelle la couleur d'un corps noir passe du rouge au jaune lorsqu'il est porté à hautes températures.

L'exittance énergétique spectrale totale émise sur l'ensemble du spectre électromagnétique est, quant à elle déterminée, à l'aide de la relation de Stefan-Boltzman. Cette loi qui intègre la relation de Planck sur l'ensemble du spectre électromagnétique est donnée par l'expression suivante :

$$(57) \quad W = \int_{\lambda} W_\lambda d\lambda = \sigma \cdot T^4$$

Le corps noir est considéré comme un « radiateur idéal » car il réémet par rayonnement, l'intégralité du flux énergétique qu'il a reçu. Ce comportement n'est cependant pas celui observé pour la grande majorité des objets réels et, en particulier, pour les céramiques. En effet, la plupart des objets vont absorber, réfléchir ou transmettre une partie du rayonnement incident. Dans ce cas, il convient d'apporter un paramètre « correctif » à la loi de Stefan-Boltzman précédemment décrite pour un corps noir. Ce paramètre, appelé émissivité et noté ε , traduit la capacité d'un corps réel (CR) à émettre par rapport à un corps noir (CN) porté à la même température à une longueur d'onde donnée.

$$(58) \quad \varepsilon_{\lambda} = \frac{W_{\lambda}^{CR}(T)}{W_{\lambda}^{CN}(T)}$$

Pour les "corps réels" la loi de Stefan-Boltzmann devient alors:

$$(59) \quad W = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4$$

Le paramètre émissivité ε intervient également dans l'approximation de Wien sur laquelle est basé le principe de mesure de la température par pyrométrie :

$$(60) \quad \frac{1}{T_{CN}} = \frac{1}{T_{CR}} + \frac{\lambda}{c} \cdot \ln(\varepsilon)$$

Cette relation relie la température d'un corps noir T_{CN} à celle d'un corps réel T_{CR} émettant la même luminance (exitance selon un certain angle solide), à une longueur d'onde λ donnée, par l'intermédiaire du paramètre émissivité.

L'émissivité est une caractéristique propre au matériau mais elle peut tout de même varier en fonction de différents paramètres. Parmi eux, l'état de surface peut affecter les valeurs d'émissivité d'un même matériau. En effet, une rugosité de surface importante va provoquer des réflexions multiples qui vont engendrer une surestimation de l'émissivité. Par ailleurs, hormis pour le cas de certains matériaux que l'on qualifiera de « corps gris », l'émissivité évolue également en fonction de la longueur d'onde de la radiation émise considérée. L'émissivité d'un matériau dépend également de la température. Ainsi, à l'inverse des métaux, l'émissivité des matériaux diélectriques a tendance à diminuer avec une élévation de la température. On peut citer l'exemple de l'alumine dont l'évolution de l'émissivité en fonction de la température est représentée Figure 36.

Enfin, il convient également de considérer les radiations parasites qui peuvent être générées par l'environnement de l'échantillon. En effet, les isolants thermiques et les supports à proximité de la pièce sont susceptibles d'émettre aux cours des traitements thermiques. Leur rayonnement peut alors, par réflexion, être capté par le pyromètre et induire une erreur à la mesure de la température.

La pyrométrie est donc une technique permettant de déterminer la température de surface d'un corps à partir du rayonnement qu'il émet. La connaissance de l'émissivité « apparente » du matériau est essentielle, et ne peut être connue que par la mise en place d'une étape de calibration adaptée. Compte tenu des contributions parasites de l'environnement de la pièce, tout ajout ou suppression d'un élément, au voisinage de la pièce chauffée, impliquera la nécessité d'une nouvelle calibration. La section suivante présente les différentes techniques de calibration utilisées, ainsi que celle développée au cours de ce travail.

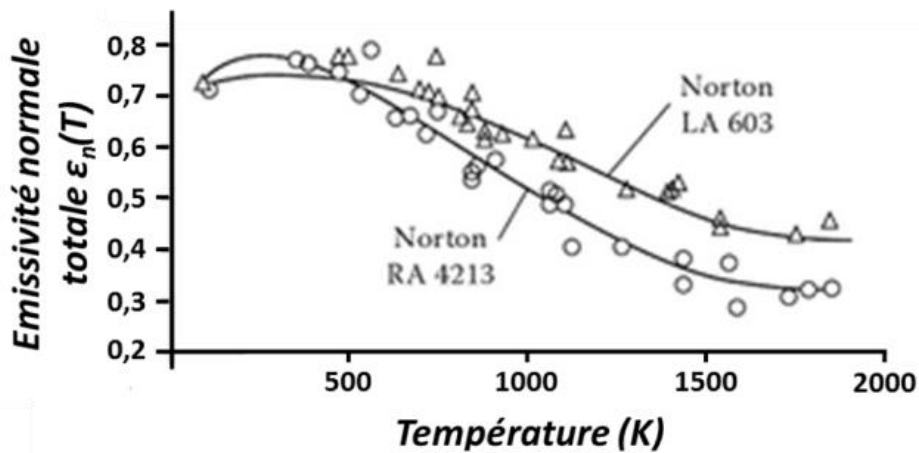


Figure 36 : Evolution de l'émissivité de l'alumine en fonction de la température^[75]

II. Calibration de la mesure de la température

1. Contexte

Comme déjà mentionné, si la plupart des travaux liés au chauffage par rayonnement micro-ondes utilisent la pyrométrie comme technique de mesure de la température, rares sont ceux ayant pris le soin de calibrer ce dispositif.

Parmi ces travaux, on peut citer la technique mise au point par Zymelka et al.^[76] durant sa thèse réalisée au sein de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne sur le frittage micro-ondes de l'alumine. Le principe de cette méthode est d'imposer une température connue au pyromètre, afin qu'il détermine la valeur d'émissivité en fonction du rayonnement émis par l'échantillon et l'exitance qu'aurait un corps noir à cette température. Pour cela, Zymelka a utilisé des matériaux étalons (Ge et Pd) avec des températures de fusion connues ($T_{fGe} = 938^{\circ}C - T_{fPd} = 1555^{\circ}C$) et relativement proches des températures de frittage qu'il devait atteindre pour fritter les matériaux ZnO et Al₂O₃. Cette technique permet de déterminer l'émissivité apparente de la configuration utilisée pour les essais de frittage mais ne tient pas compte de son évolution en fonction de la température. Par ailleurs, cette méthode est basée sur l'hypothèse que l'étalon et l'échantillon sont à la même température au moment de la fusion. Or, en fonction des propriétés diélectriques de l'échantillon, le comportement de l'échantillon et de l'étalon vis-à-vis du rayonnement micro-ondes peut différer et engendrer un écart de température.

Plus récemment, Croquesel et al.^[77] ont développé une autre technique de calibration permettant de déterminer l'émissivité de l'alumine en fonction de la température. Le principe de cette méthode est d'ajuster l'émissivité du pyromètre afin que ses mesures correspondent avec celles affichées par un thermocouple en contact avec l'échantillon. Cette technique de calibration se distingue de celle de Zymelka car elle n'est pas réalisée au sein d'un four micro-ondes mais au sein d'un dispositif de chauffage par induction. Dans cette configuration seul l'échantillon d'alumine, en contact avec la partie métallique, va chauffer et donc émettre un rayonnement capté par le pyromètre. Par conséquent, si cette technique permet de rendre compte de la dépendance en température de l'émissivité, l'environnement de l'échantillon n'est pas rigoureusement le même que celui utilisé au sein de la cavité micro-ondes. L'existence de rayonnements parasites différents ne peut donc pas être totalement écartée.

2. Principe de la technique de calibration développée

Dans ce contexte, une nouvelle technique de calibration a été développée au cours de cette étude. Le principe de cette technique est d'évaluer la dépendance en température de l'émissivité de l'échantillon grâce à l'utilisation de plusieurs oxydes dont la température de fusion est connue. Réalisée directement au sein de la cavité monomode 2,45 GHz, dans les mêmes conditions que celles utilisées au cours du frittage du spinelle, cette technique donne accès à l'émissivité apparente de l'échantillon qui prend en compte les radiations parasites émises par son environnement.

En vue d'obtenir des valeurs d'émissivité les plus fiables possibles, les oxydes utilisés doivent répondre à plusieurs critères. En premier lieu, il est primordial que leur température de fusion soit comprise dans la gamme de température où s'effectue le frittage du spinelle, c'est-à-dire ici entre 1000 et 1500°C. Il est également nécessaire que les matériaux étalons soient stables chimiquement tout au long du cycle thermique réalisé sous air. Enfin, le dernier critère de sélection est lié à l'absorption micro-ondes des oxydes utilisés. En d'autres termes, il est important que l'étalon présente un comportement similaire à celui du spinelle sous irradiation micro-ondes pour pouvoir considérer qu'ils sont à la même température au cours du traitement thermique. En effet, l'utilisation d'oxydes aux propriétés diélectriques trop éloignées de celles du spinelle peut engendrer un chauffage sélectif aboutissant à la mise en place d'un écart de température, et ce même si l'étalon est en contact direct avec la surface de l'échantillon. Compte tenu de ces différents critères, seulement quatre oxydes ont pu être sélectionnés. Les caractéristiques des poudres d'oxydes utilisées sont regroupées au sein du Tableau 4.

Oxyde	Poudre	Pureté (%)	Température de Fusion (°C)	Propriétés Electriques à l'ambiante
Nb ₂ O ₅	HC-Starck	99,9	1512	Diélectrique
FeO	Alfa Aesar	99,99	1377	Semi-conducteur
CuO	Sigma-Aldrich	99	1326	Semi-conducteur
GeO ₂	Alfa Aesar	99,999	1115	Diélectrique

Tableau 4 : Principales caractéristiques des poudres d'oxydes sélectionnés

Au cours de cette étude, nous avons utilisé un pyromètre infrarouge monochromatique de modèle MODLINE 5G-2024 de la marque Ircon. Cet appareil est constitué d'une lentille et d'un capteur infrarouge permettant de déterminer la température de l'échantillon à partir du rayonnement qu'il émet à une certaine longueur d'onde λ . Les principales caractéristiques de ce dispositif sont répertoriées au sein du Tableau 5.

Modèle	λ	Gamme de température	Focale ajustable	Temps d'acquisition
IRCON 5G-2024	1,6 μm	350-2000°C	330 mm à l'infini	6 ms

Tableau 5 : Caractéristiques du pyromètre monochromatique

L'isolant thermique utilisé pour cette étude est le Fiberfrax (DURABOARD, Tonawanda, NY) fabriqué par Unifrax. Le choix s'est porté sur cet aluminosilicate fibreux car il répond à l'ensemble des critères imposés par l'utilisation d'un rayonnement micro-ondes à hautes températures. Sa très faible conductivité thermique et son point de fusion élevé permettent à cet isolant de supporter des températures avoisinant les 1600°C. Par ailleurs, de par sa composition chimique et son taux de porosité élevé (94%), le Fiberfrax est un matériau peu absorbant vis-à-vis des micro-ondes.

Les mesures « d'émissivité apparente » du spinelle sont effectuées dans les conditions réelles de frittage au sein de la cavité micro-ondes monomode 2,45GHz. Une boîte isolante carrée, dont les dimensions sont conditionnées par celles du guide d'ondes (8 cm de côté et 4 cm d'épaisseur), est usinée dans du Fiberfrax de telle sorte que l'échantillon soit le plus confiné possible. Ainsi, comme indiqué sur la Figure 37, l'échantillon est placé sur sa tranche au centre de la boîte isolante, afin de rendre possible l'observation de sa surface à l'aide d'une caméra CCD au cours du traitement thermique. Au préalable, une faible quantité de matériau étalon est disposée proche du centre de la pièce de spinelle, au sein d'une petite cavité creusée à la surface de la pièce. L'échantillon est alors chauffé et la température de sa surface est mesurée à proximité de l'étalon avec un pyromètre. L'ensemble « échantillon-étalon » est donc observé tout au long du traitement thermique, à l'aide de la caméra CCD comme l'illustre la (Figure 37).

A la fusion de l'étalon, la température connue est imposée au pyromètre monochromatique. Ce dispositif détermine alors, en fonction du rayonnement capté à sa longueur d'onde caractéristique λ , l'émissivité adéquate permettant d'avoir une correspondance entre la température mesurée et celle de fusion de l'étalon de calibration.

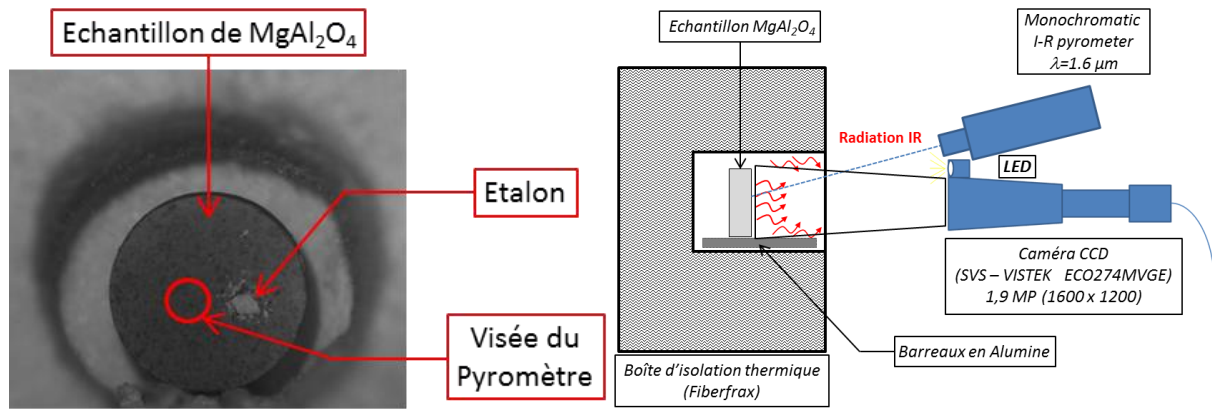


Figure 37 : Schéma de la cellule de frittage utilisée lors des calibrations (à gauche) - Photographie décrivant le dispositif de calibration (à droite)

Cette étape de calibration a été réalisée à différentes températures avec les 4 oxydes de calibration sélectionnés. Les photographies prises avant que les échantillons de calibration ne fondent, ont alors révélé des comportements différents selon les oxydes utilisés. En effet, comme l'attestent les aspects de l'étalon et de la pastille sur les photographies (Figure 38), seuls le GeO₂ et le Nb₂O₅ présentent une absorption du rayonnement micro-ondes proche de celle du spinelle MgAl₂O₄. Au contraire, les rayonnements plus importants observés pour les oxydes FeO et CuO traduisent un couplage du rayonnement micro-ondes préférentiel avec l'étalon. L'origine de ce phénomène est due au caractère "semi-conducteur" de ces deux oxydes, mais aussi, dans le cas du FeO, à sa possible oxydation. Par conséquent, afin d'éviter l'existence d'un gradient de température entre l'étalon et le spinelle qui pourrait fausser les mesures d'émissivité, seules les valeurs obtenues avec les oxydes GeO₂ et Nb₂O₅ ont été retenues. Ainsi, les valeurs d'émissivité "apparente" déterminées aux températures de fusion du GeO₂ (T_f = 1115 °C) et du Nb₂O₅ (T_f = 1512°C) sont respectivement égales à 0,538 et 0,337. En linéarisant ces deux valeurs, la dépendance en température de l'émissivité apparente du spinelle a pu être exprimée avec la relation suivante :

$$(61) \quad \varepsilon(T) = 1,241 - 5,06 \cdot 10^{-4}T \quad \text{pour } 1115^{\circ}\text{C} < T < 1512^{\circ}\text{C}$$

Il convient de noter ici que des dépendances en température de l'émissivité similaires ont déjà été observées par Norton et al.^[75], et plus récemment, par Croquesel et al.^[77] dans le cas de l'alumine.

Lors des différents frittages micro-ondes du spinelle, les mesures de températures sont effectuées avec une émissivité fixée à 0,337 soit celle déterminée à 1512 °C (fusion du Nb₂O₅).

Les valeurs de température, comprises entre 1115 et 1512°C, sont ensuite systématiquement corrigées à l'aide de l'équation (62) décrivant la dépendance en température de l'émissivité apparente et d'une relation dérivant de l'approximation de Wien (60) :

$$(62) \quad \frac{1}{T_{cor}} = \frac{1}{T_{mes}} + \frac{\lambda}{C_2} \text{Ln} \left(\frac{\varepsilon_{cal}}{\varepsilon_{exp}} \right)$$

où T_{cor} correspond à la température corrigée, T_{mes} la température mesurée, λ la longueur d'onde caractéristique du pyromètre, ϵ_{cal} et ϵ_{exp} respectivement l'émissivité calculée à l'aide de la relation (61) et l'émissivité fixée au cours du frittage soit ici 0,337.

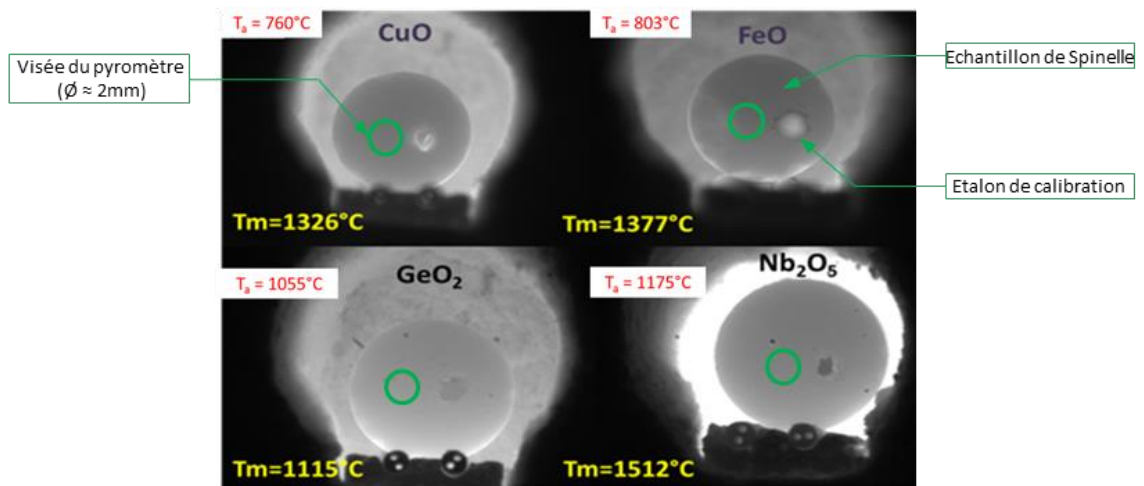


Figure 38 : Photographies illustrant des échantillons de spinelle chauffés au sein d'une cavité micro-ondes avec différents matériaux de calibration

III. Technique de mesure de retrait sans contact

Pour cette étude, un dispositif de dilatométrie optique (Figure 34), basé sur celui de Zymelka et al.^[71], a été développé au sein de notre cavité micro-ondes monomode 2,45GHz. Le choix s'est porté sur cette technique sans contact car elle répond parfaitement aux contraintes imposées par ce mode de chauffage (perturbation des champs et gradient de température aux niveaux des zones de contact palpeur-échantillon). La température est mesurée à l'aide d'un pyromètre infrarouge tandis qu'une caméra CCD (SVS-VISTEK ECO274MVGE) d'une résolution de 1,9 Mpx permet d'observer et de photographier la surface de l'échantillon tout au long du frittage micro-ondes. Il convient de préciser ici, que la caméra a été positionnée de manière horizontale afin de s'affranchir de toutes perturbations de mesures liées à des phénomènes de convection.

Au cours du traitement thermique, un algorithme de détection de bords développé par National Instruments Labview et basé sur la différence de contraste entre l'échantillon et son environnement, est alors utilisé afin de déterminer le diamètre des pièces. En d'autres termes, le programme va rechercher un saut de contrastes sur des lignes entre deux cercles concentriques comme on peut le voir sur la Figure 39. Cette opération est réalisée sur un nombre de lignes prédéfini au départ, et le cercle permettant de relier un maximum de points correspondant aux sauts de contraste permettra de déterminer le diamètre de l'échantillon. Cette technique de mesure n'est efficace que si le contraste entre la pièce et son environnement est suffisant. C'est pourquoi, la luminosité de l'échantillon et de la boîte isolante sont mesurées et ajustées par le programme tout au long du traitement. Pour les mêmes raisons, une diode LED, positionnée

dans l'axe de l'échantillon, est utilisée pour éclairer l'échantillon à basses températures (< 800°C), lorsque celui-ci n'émet pas assez dans le visible. En revanche, à hautes températures (> 1200°C), différents filtres de gris sont utilisés pour réduire l'intensité lumineuse et ainsi éviter toutes sortes d'aberrations.

La réalisation de cycles thermiques précis (rampes, palier, refroidissement), est possible, comme précisé en partie I.1 (Chapitre 2), grâce à l'ajustement manuel de différents paramètres (adaptation d'impédance, distance iris-piston, puissance incidente).

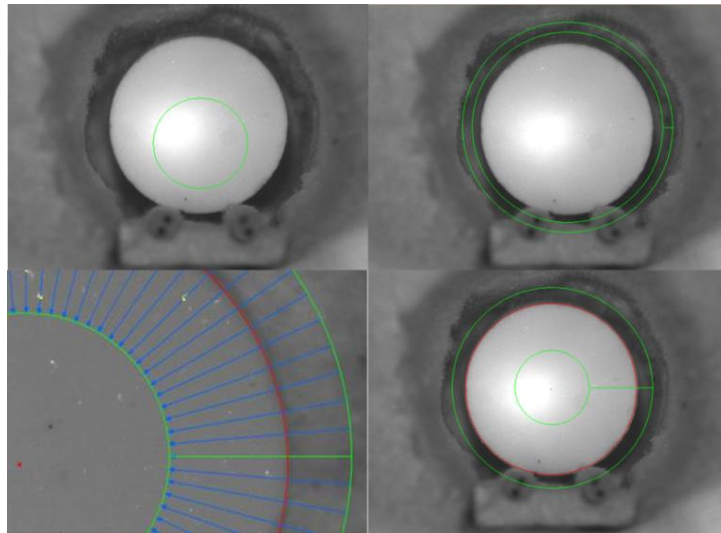


Figure 39 : Photographies illustrant le principe de fonctionnement de l'algorithme de détection de contour

Ce dispositif de dilatométrie optique sans contact offre un suivi du retrait des échantillons *in situ*, au cours du chauffage sans avoir à traiter les données après les cycles thermiques. En d'autres termes, ce procédé permet à l'utilisateur de cesser le traitement lorsque le retrait souhaité est atteint. Cela peut se révéler très utile pour la réalisation de traitements particuliers comme nous le verrons dans le chapitre suivant. Dans un premier temps, afin de valider la technique mise en place, celle-ci a été utilisée pour caractériser le frittage du spinelle pur.

IV. Application au cas du spinelle

1. Mise en forme des échantillons

La poudre utilisée pour cette étude est une poudre de spinelle $MgAl_2O_4$ de haute pureté S30CR élaborée par Baikowski (France). Les caractéristiques de cette poudre ainsi que les taux des principales impuretés (exprimés en ppm) fournis par le fournisseur ont été répertoriés dans le Tableau 6. Une caractérisation plus approfondie sera menée au cours du chapitre 3 de ce manuscrit.

Le protocole de mise en forme débute par une première étape d'attrition permettant d'éliminer les agglomérats présents dans la poudre initiale du spinelle. Pour cela, la poudre est

atritée à l'aide de billes en alumine ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) durant 30 min au sein d'une solution composée à 40 % d'éthanol et 60 % de butanone. Un liant organique Butvar B (Sigma) est ensuite ajouté à la barbotine, à hauteur de 0,3 % en masse, afin de faciliter la mise en forme des échantillons. Afin d'assurer une répartition homogène du liant au sein de la poudre, une étape de mélangeage est réalisée pendant 3 heures au sein d'un Turbula (T2C Model). Après avoir évaporé la phase liquide, des échantillons cylindriques sont mis en forme par un pressage uni-axial de 100 MPa suivi d'un pressage isostatique réalisé à 750 MPa. L'utilisation d'un liant organique comme le Butvar nécessite la réalisation d'un déliantage. En effet, il est préférable d'éliminer le liant organique avant le frittage car son absorption importante des micro-ondes peut provoquer des dégazages rapides susceptibles d'engendrer la fissuration de l'échantillon. Pour cela, un traitement thermique à 400°C pendant 2 heures est préalablement réalisé sous air. Les pastilles obtenues à l'issue de ces différentes étapes présentent une masse volumique de 1,90 g/cm³, soit une densité relative proche de 53 %. Les dimensions des échantillons crus avoisinent les 12 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur.

Poudre	Pureté (%)	D ₅₀ (nm)	Surface Spécifique (m ² /g)	Si	Na	Fe	Ca	K
S30 CR	> 99	190	29,1	9,1	22	4,0	9,1	53

Tableau 6 : Principales caractéristiques de la poudre de spinelle Baikowski

Les échantillons de spinelle ont été frittés à 1450°C pendant 30 minutes avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min au sein de la cavité micro-ondes monomode 2,45 GHz équipé du dispositif de dilatométrie optique. A des fins de comparaison, un échantillon de spinelle a également été fritté sous air selon le même cycle thermique au sein d'un dilatomètre conventionnel (Setsys 16/18, SETARAM, France).

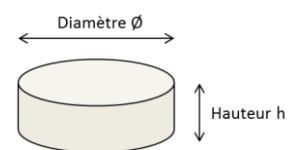
2. Résultats et Discussion

Pour le frittage conventionnel, l'évolution des dimensions de l'échantillon a été observée à l'aide d'un dilatomètre conventionnel. Au sein de ce dispositif, l'échantillon est placé sur un équipement en alumine, puis un palpeur vient en contact avec la pièce grâce à l'application d'une faible pression.

Les différentes étapes de calculs permettant d'aboutir aux expressions de retrait et de densité relative, présentées ci-dessous, sont explicitées dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

$$(63) \quad \text{Frittage Conventionnel} \quad \frac{\Delta h}{h_o} \Big|_{cor} = \frac{h_{réel} - h_o}{h_o} \cdot 100$$

$$(64) \quad \text{Frittage Micro-ondes} \quad \frac{\Delta \varnothing}{\varnothing_o} \Big|_{cor} = \frac{\varnothing_{réel} - \varnothing_o}{\varnothing_o} \cdot 100$$



où $h_{réelle}$ désigne la hauteur instantanée corrigée, h_o la hauteur initiale, $\varnothing_{réel}$ le diamètre instantané corrigé, \varnothing_o le diamètre initial.

La densité finale ρ_f des échantillons a été calculée par la méthode d'Archimède :

$$(65) \quad \rho_f = \frac{m_s \cdot \rho_{\text{éthanol}}}{(m_h - m_i) \cdot \rho_{\text{théorique}}} \cdot 100$$

où m_s correspond à la masse de l'échantillon sec, m_h sa masse humide, m_i sa masse immergée et $\rho_{\text{éthanol}}$ la masse volumique de l'éthanol à la température de mesure.

Il convient de rappeler ici, que le retrait mesuré en frittage micro-ondes est relatif au diamètre de l'échantillon tandis que celui considéré en frittage conventionnel est rapporté à son épaisseur. La comparaison entre ces deux retraits est directement réalisable car les coefficients d'anisotropie α sont proches de l'unité pour les deux techniques de frittage (retrait homogène).

$$(66) \quad \alpha = \frac{\varnothing_f - \varnothing_o}{\varnothing_o} \cdot \frac{h_o}{h_f - h_o}$$

En premier lieu, il est important de noter que les retraits et densités finaux mesurés sur l'échantillon fritté par micro-ondes sont inférieurs à ceux de l'échantillon fritté conventionnellement (Tableau 7).

Mode de Chauffage	Retrait Relatif Final	Densité Relative Finale
<i>Conventionnel</i>	18,2 %	97,7 %
<i>Micro-ondes</i>	17,6 %	95,3 %

Tableau 7 : Comparaison des valeurs de retrait et densité finales

La Figure 40 rassemble les courbes de retrait obtenues en frittage conventionnel et micro-ondes. Il convient de préciser que la courbe rouge correspond à la courbe de retrait brute obtenues pour des mesures de températures effectuées avec une émissivité fixée à 0,337. La courbe verte, quant à elle, représente l'évolution du retrait observée en micro-ondes lorsque la température a été corrigée, c'est-à-dire en considérant la dépendance en température de l'émissivité apparente (Relations 61 et 62). Après correction, la courbe de retrait de l'échantillon fritté en micro-ondes (en vert) se décale vers les basses températures pour au final se superposer à celle obtenue en frittage conventionnel. Par conséquent, la température de palier est en réalité inférieure à celle utilisée en frittage conventionnel, car comme l'illustre la courbe de retrait corrigée celle-ci avoisine plutôt les 1400°C. Ce premier résultat indique clairement que pour le spinelle pur, l'énergie nécessaire à la densification du matériau, n'apparaît pas être dépendante de la technique mise en œuvre.

Cet écart de température est d'ailleurs cohérent avec les différentes caractéristiques microstructurales observées entre l'échantillon fritté en frittage conventionnel et celui fritté en micro-ondes. Les microstructures des échantillons ont été analysées par microscopie électronique à balayage (tension de 3 kV et détecteur In Lens). Pour cela, la microstructure des échantillons, préalablement polis miroir, est révélée grâce à une attaque thermique. Les détails expérimentaux sont précisés en annexes (Annexe 1).

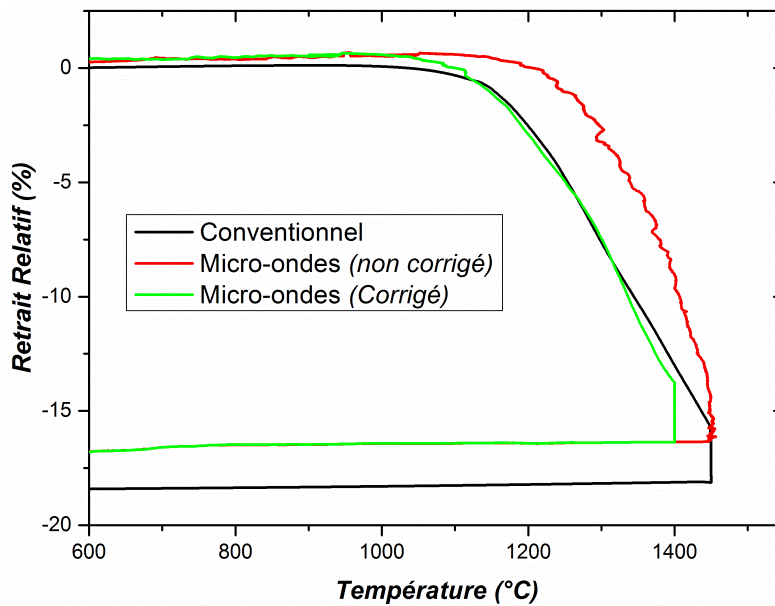


Figure 40 : Courbes de retrait du spinelle obtenues en frittage micro-ondes et conventionnel.

La taille de grain moyenne des deux échantillons a été ensuite évaluée à partir de micrographies comparables à celles de la Figure 41 en utilisant la méthode des intercepts de Mendelson. La taille de grain moyenne (G_M) est calculée à partir de la relation qui multiplie le nombre d'intercepts mesurés sur des lignes parallèles (k) à un coefficient de correction statistique égale à 1,56.

$$(67) \quad G_M = 1,56 \times k$$

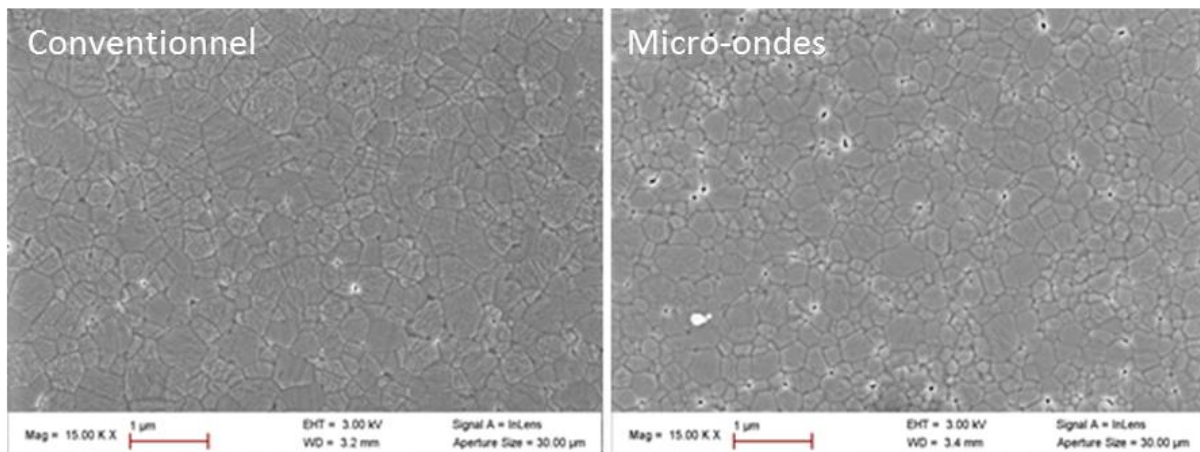


Figure 41 : Micrographies des échantillons frittés en conventionnel (gauche) et micro-ondes (droite)

La taille de grains calculée par cette méthode pour l'échantillon fritté en micro-ondes (350 nm) est, comme ce fût déjà le cas pour sa densité finale, inférieure à celle de l'échantillon fritté par chauffage conventionnel (440 nm). Ces analyses microstructurales sont donc cohérentes avec les cycles thermiques imposés au cours de ces deux techniques de frittage.

3. Conclusions

Dans ce chapitre, une technique de calibration de la mesure de température par pyrométrie monochromatique, basée sur la fusion de différents oxydes, a permis d'affiner les mesures en considérant la dépendance en température de l'émissivité. Aussi, un dispositif de dilatométrie optique permettant de suivre l'évolution dimensionnelle, via un algorithme de détection de contour, a été mis en œuvre au sein de notre cavité. Ce dispositif a donc été utilisé pour enregistrer la courbe de retrait en fonction de la température du spinelle lors du frittage micro-ondes. L'obtention d'une courbe de retrait similaire à celle enregistrée en frittage conventionnel a montré que, quel que soit le procédé utilisé, le comportement macroscopique du spinelle au frittage est identique. Le chapitre suivant sera consacré à l'exploitation plus approfondie du dilatomètre optique afin de caractériser plus finement le frittage micro-ondes du spinelle, et en particulier les mécanismes de densification à l'échelle microscopique.

Chapitre 3 :

***Etude fondamentale du frittage du
spinelle $MgAl_2O_4$***

Chapitre 3 : Etude fondamentale du frittage du spinelle

A ce jour, la réalisation d'un traitement HIP sur des échantillons de spinelle préfrittés en frittage naturel apparaît comme la voie la plus intéressante pour obtenir des taux de transmission élevés à moindre coût. Néanmoins, la microstructure pré HIP (porosité inter-granulaire fermée) doit être mieux maîtrisée et permettre d'obtenir des pièces transparentes dans le visible après le traitement HIP, avec une très bonne reproductibilité. Par conséquent, une étude plus approfondie du frittage du spinelle $MgAl_2O_4$, à l'échelle microscopique, est nécessaire et fait donc l'objet de ce chapitre. Le chauffage micro-ondes, de par ses spécificités (chauffage volumique, chauffage sélectif), pourrait se présenter comme une alternative intéressante au frittage en four conventionnel pour obtenir les microstructures pré HIP requises. Ce chapitre présente donc, à l'échelle microscopique, l'analyse du frittage naturel du spinelle, aussi bien par chauffage conventionnel que micro-ondes.

I. Elaboration des échantillons crus

1. Choix de la poudre

Le choix de la poudre est primordial car sa granulométrie et sa morphologie conditionnent les étapes d'élaboration (mise en forme, frittage) d'une céramique. En raison des propriétés visées (bonnes propriétés mécaniques et transparence dans le visible), une poudre nanométrique de haute pureté a été choisie. Il s'agit de la poudre de spinelle commerciale S30CR fabriquée par la société BAIKOWSKI. La poudre est élaborée à partir d'une alumine synthétisée par voie alun à laquelle on ajoute un précurseur de magnésium. En d'autres termes, l'alumine est obtenue en réalisant divers traitements thermiques (craquage thermique à 1000-1200°C et grossissement granulaire à 1300°C) sur de l'alun, lui-même obtenu à partir d'un mélange de sulfate d'ammonium et d'aluminium. La poudre est ensuite calcinée pour obtenir la phase spinelle puis désagglomérée. Les principales caractéristiques de cette poudre fournies par le fabricant sont regroupées dans le Tableau 7.

Caractéristiques	S30CR - Lot 111906-1 (Baikowski)
Pureté (%)	>99
D ₅₀ (µm)	0,19
Surface BET (m ² /g)	29,1
Taux d'humidité (% massique)	0,99
Perte de masse à 1000°C (% massique)	1,03

Tableau 7 : Caractéristiques de la poudre S30CR - Lot 110906-1

2. Caractérisation de la poudre

a. Diffraction des Rayon X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle permet d'obtenir des informations sur les phases cristallines, les structures, les orientations préférentielles mais aussi sur les paramètres structuraux telle que la taille moyenne des grains (Relation de Scherrer).

Le diffractogramme des rayons X (DRX) (anticathode en cuivre : $\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ - $\lambda_2 = 1,5443 \text{ \AA}$), réalisé sur la poudre de spinelle S30CR pour des angles compris entre 10 et 120 ° au sein d'un diffractomètre, confirme la présence d'une phase unique de spinelle $MgAl_2O_4$ (Figure 42).

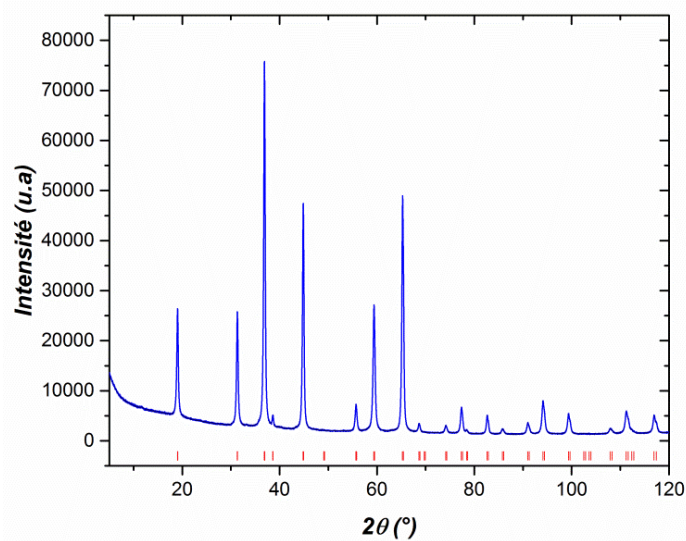


Figure 42 : Diffractogramme des rayons X de la poudre de spinelle S30CR (lot 110906-1)

b. Analyses chimiques

Différentes techniques d'analyses chimiques ont été utilisées sur la poudre de spinelle afin d'étudier sa composition et d'évaluer sa stœchiométrie :

- La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) permet de déterminer la composition chimique d'un échantillon avec des seuils de détection très faibles (ppb). Le principe de cette technique est de séparer des ions, issus de l'échantillon après ablation laser, en fonction de leur rapport de charge sur masse.
- La technique de spectrométrie de fluorescence de rayons X (XRF) est une technique non destructrice qui permet également de déterminer la composition chimique des solides et liquides pour des taux allant de quelques ppm au pourcentage. Le principe de cette technique consiste à exciter les atomes de l'échantillon à l'aide de rayons X et de mesurer l'intensité et l'énergie caractéristique des rayons X émis.

Le Tableau 8 regroupe les résultats de différentes analyses chimiques réalisées sur la poudre de spinelle S30CR par Baikowski et Solcera. Il convient de noter que l'analyse de la poudre par fluorescence des rayons X, réalisée par Solcera, a permis de révéler une légère surstoéchiométrie en alumine de la poudre.

De même, alors que les taux d'impuretés mesurés sont relativement faibles et proches de ceux indiqués par le fournisseur Baikowski, un taux important de soufre a été détecté par une analyse complémentaire réalisée par Solcera.

Analyse	Impuretés	Baikowski	Solcera
<i>Fluorescence des Rayons X XRF</i>	Al ₂ O ₃ (% massique)	NC	72,3
	MgO (% massique)	NC	27,4
	Sur-stoéchiométrie Al ₂ O ₃ (% massique)	NC	0,63
	Sur-stoéchiométrie MgO (% massique)	NC	0,00
<i>Spectrométrie de masse à plasma induit ICP-MS</i>	Fe (ppm)	4	<4
	Na (ppm)	22	9
	Ca (ppm)	9,1	34
	Si (ppm)	9,1	16
	K (ppm)	53	22
<i>Taux total de soufre organique</i>	S (ppm)	NC	1088

Tableau 8 : Résultats des analyses chimiques réalisées sur la poudre de spinelle S 30CR

c. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage

L'analyse par microscopie électronique à balayage de la poudre a révélé la présence d'agglomérats plus ou moins sphériques dont la taille peut osciller entre et 5 et 50 μm . La taille des cristallites, elles aussi sphériques, est comprise entre 100 et 200 nm (*Figure 43*). La morphologie de cette poudre, liée à son procédé d'élaboration, lui confère une bonne coulabilité, facilitant ainsi sa mise en forme.

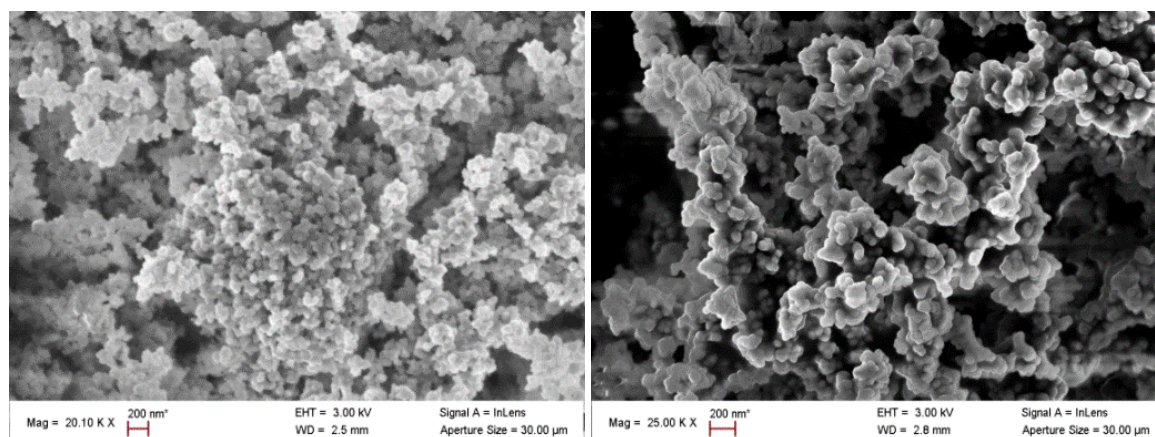


Figure 43 : Micrographies MEB de la poudre de spinelle S30CR

d. Granulométrie

La poudre S30CR (lot 110906-1), préalablement mise en suspension dans de l'eau sous ultrasons, a été analysée par granulométrie laser (granulomètre Malvern Mastersizer 2000). La courbe obtenue (Figure 44) montre une répartition granulométrique bimodale. Un premier mode centré autour de $3 \mu\text{m}$, correspond au diamètre des agglomérats, tandis que le second, proche de 200 nm , désigne la taille des particules. La valeur de la médiane, D_{50} , est de 210 nm . Cette valeur est très proche de celle indiquée par le fournisseur Baikowski, $D_{50} = 190 \text{ nm}$ (Tableau 7).

Les résultats obtenus concordent avec les observations réalisées par microscopie électronique à balayage, même s'il semblerait que les agglomérats les plus importants ($d \approx 50 \mu\text{m}$) aient disparu suite aux ultrasons.

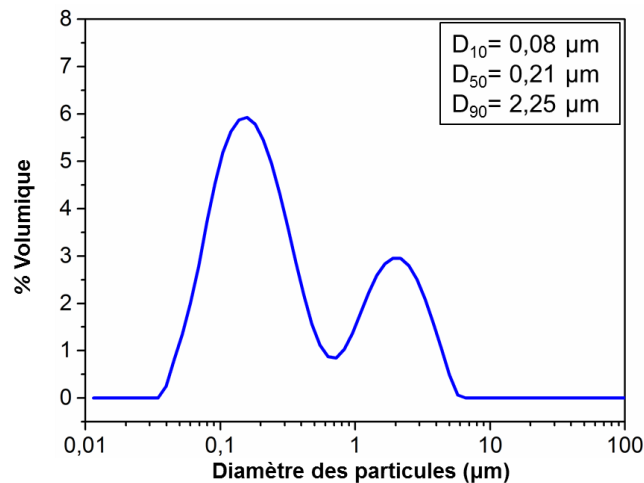


Figure 44 : Distribution granulométrique de la poudre de spinelle S30CR

3. Mise en forme des Echantillons

Les échantillons crus ont été mis en forme par coulage en moule poreux par l'entreprise Solcera. Le coulage en moule poreux est une technique principalement utilisée pour l'élaboration de pièces céramiques de grandes dimensions et/ou de formes complexes. Le principe de cette méthode consiste à couler une suspension de poudre céramique, appelée barbotine, au sein d'un moule poreux. Le moule poreux, généralement en plâtre, va alors absorber le solvant (eau ou alcool) par capillarité ce qui va engendrer la formation d'une couche compacte de particules céramiques à sa surface. Le temps d'élimination de la phase liquide peut d'ailleurs être considérablement réduit par l'utilisation d'une pression de gaz, on parlera alors de coulage sous pression. Lorsque la phase liquide est en partie éliminée, la pièce céramique est alors démoulée puis séchée.

La qualité et l'homogénéité des crus obtenus à l'issue de l'étape de coulage sont étroitement liées à celles de la barbotine utilisée. Une étude rhéologique de la suspension est donc nécessaire afin de déterminer les conditions (pH, taux de matière sèche, solvant) ainsi que

le dispersant adapté pour avoir une barbotine stable (sans réagglomération ou sédimentation) et une dispersion des particules solides homogène. Par ailleurs, un liant organique est également ajouté à la barbotine avant l'étape de coulage afin d'améliorer la mise en forme des échantillons.

Pour des raisons de confidentialité, les conditions expérimentales du protocole utilisé par Solcera ne seront pas précisées au sein de ce manuscrit.

4. Pré-traitements Thermiques

Les pièces séchées subissent ensuite une étape de déliantage afin d'éliminer les composants organiques. Après déliantage, les échantillons crus sont traités à 900°C sous air dans le but d'homogénéiser la microstructure des échantillons avant l'étape de frittage. Ce traitement thermique permet un léger grossissement des grains les plus petits, ces derniers étant souvent à l'origine d'une densification locale pouvant conduire à la formation de zones poreuses plus ou moins importantes. Benameur^[11] a d'ailleurs constaté, au cours de ses travaux de thèse sur le frittage du spinelle, que la réalisation d'un tel traitement thermique permet d'éliminer une grande partie de ces pores et donc d'homogénéiser la microstructure avant l'étape de frittage.

II. Frittage du spinelle $MgAl_2O_4$ pur

Expérimentalement, l'évolution du frittage d'une pièce peut être suivie par dilatométrie. Cette analyse donne accès au retrait et à la densité d'un échantillon en fonction de la température et du temps. L'exploitation des courbes dilatométriques permet ensuite de caractériser les mécanismes de frittage.

1. Etude du frittage par dilatométrie

a. Retrait Relatif instantané

Pour le frittage conventionnel, l'évolution des dimensions de l'échantillon a été enregistrée à l'aide d'un dilatomètre classique. Au sein de ce dispositif, l'échantillon est placé sur un équipement en alumine, puis un palpeur vertical vient en contact avec la pièce grâce à l'application d'une faible pression. Afin de s'affranchir de la dilatation de l'équipement, un « blanc » a été réalisé dans les mêmes conditions expérimentales. La courbe de mesure obtenue a ensuite été systématiquement retranchée à celle de l'échantillon afin de percevoir l'évolution dimensionnelle de la pièce uniquement due à la densification de cette dernière.

Pour les frittages micro-ondes, l'évolution du diamètre de l'échantillon a été enregistrée à l'aide d'un dilatomètre optique. Cette technique est une méthode sans contact et le retrait mesuré correspond au retrait réel de l'échantillon.

Le retrait « réel » observé entre le début et la fin du traitement thermique (en frittage conventionnel) permet d'apporter une correction sur la mesure de l'épaisseur initiale de l'échantillon. En raison de l'imprécision des mesures dimensionnelles réalisées avec un pied à coulisse et de la fragilité d'un échantillon cru, l'épaisseur initiale L_0 a été déterminée à l'aide du calcul suivant :

$$(68) \quad L_0 = L_f + \Delta d_{(t_f t_0)}$$

où L_0 désigne l'épaisseur initiale, L_f l'épaisseur finale et $\Delta d_{(t_f t_0)}$ le déplacement corrigé du palpeur observé entre le début et la fin du frittage.

La dilatation du matériau a ensuite été retranchée à l'ensemble des courbes dilatométriques. Pour cela, le coefficient de dilatation δ a été calculé en chaque instant, puis moyenné à partir des données obtenues lors du refroidissement de l'échantillon.

$$(69) \quad \delta = \frac{1}{L_{ech}(T)} \frac{dL_{ech}(T)}{dT} \quad \text{avec } L_{ech}(T) = L_0 - \Delta d_{(t-t_0)}$$

où $L_{ech}(T)$ désigne la longueur instantanée brut de l'échantillon (l'épaisseur pour le frittage conventionnel et le diamètre en frittage micro-ondes), T la température et $\Delta d_{(t-t_0)}$ le déplacement corrigé du palpeur observé entre le début et l'instant t .

Une longueur instantanée « réelle », pour laquelle l'expansion thermique du matériau a été retranchée, peut être calculée à l'aide de la relation suivante (avec δ considéré constant) :

$$(70) \quad L(T)_{réel} = L_{ech}(T) - \delta \cdot T \cdot L_0$$

Le retrait corrigé de l'échantillon est ensuite calculé à l'aide de la relation suivante :

$$(71) \quad \left. \frac{\Delta L}{L_0} \right]_{cor} = \frac{L_{réel}(t) - L_0}{L_0}$$

Il convient de préciser ici que la longueur $L_{réelle}(t)$ fait référence à la hauteur de la pastille $h(t)$ pour le frittage conventionnel et à son diamètre $\varnothing(t)$ pour le frittage micro-ondes.

b. Densité

i. Densité Relative Initiale

Le taux de densification initial de l'échantillon cru, assimilé à un cylindre, a été calculé par méthode géométrique selon la relation suivante :

$$(72) \quad \rho_0 = \frac{m}{\pi \cdot e \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2} \cdot \frac{1}{\rho_{théorique}}$$

où m , e et D désignent respectivement la masse, l'épaisseur et diamètre initiaux de l'échantillon et $\rho_{théorique}$ la densité théorique du matériau (soit 3,578 pour le spinelle).

ii. Densité Relative Finale

En plus d'être calculée de manière géométrique, la densité finale a également été déterminée par la méthode d'Archimède en immergeant l'échantillon dans de l'éthanol. Pour cela, différentes mesures de masses (à sec, humide et immergé) de l'échantillon ont été réalisées.

$$(73) \quad \rho_f = \frac{m_s \cdot \rho_{\text{éthanol}}}{(m_h - m_i) \cdot \rho_{\text{théorique}}} \cdot 100$$

où m_s correspond à la masse de l'échantillon sec, m_h sa masse humide, m_i sa masse immergée et $\rho_{\text{éthanol}}$ la masse volumique de l'éthanol à la température de mesure.

iii. Densité Relative Instantanée

La densité instantanée de l'échantillon peut être calculée à partir de sa densité finale grâce à la relation.

$$(74) \quad \rho(t) = \frac{\left(1 + \frac{h_f - h_0}{h_0}\right) \cdot \left(1 + \frac{\emptyset_f - \emptyset_0}{\emptyset_0}\right)^2}{\left(1 + \frac{h(t) - h_0}{h_0}\right) \cdot \left(1 + \frac{\emptyset(t) - \emptyset_0}{\emptyset_0}\right)^2} * \rho_f$$

où h_f désigne la hauteur finale, h_0 la hauteur initiale, $h(t)$ la hauteur instantanée, \emptyset_f le diamètre final, \emptyset_0 le diamètre initial et $\emptyset(t)$ le diamètre instantané de l'échantillon.

Cette équation nécessite néanmoins, d'avoir accès aux retraits radiaux et axiaux instantanés tout au long du traitement thermique. L'impossibilité de suivre simultanément l'évolution du diamètre et de l'épaisseur au cours de nos essais de frittage, nous a donc conduit à introduire un facteur correctif α tenant compte de l'anisotropie du frittage. Il est en effet fréquent d'observer une légère différence entre le retrait radial et axial d'un échantillon.

$$(75) \quad \alpha = \frac{\emptyset_f - \emptyset_0}{\emptyset_0} \cdot \frac{h_0}{h_f - h_0}$$

En combinant les relations 74 et 75, deux formules permettant de calculer la densité relative instantanée en frittage conventionnel et micro-ondes ont pu être développées :

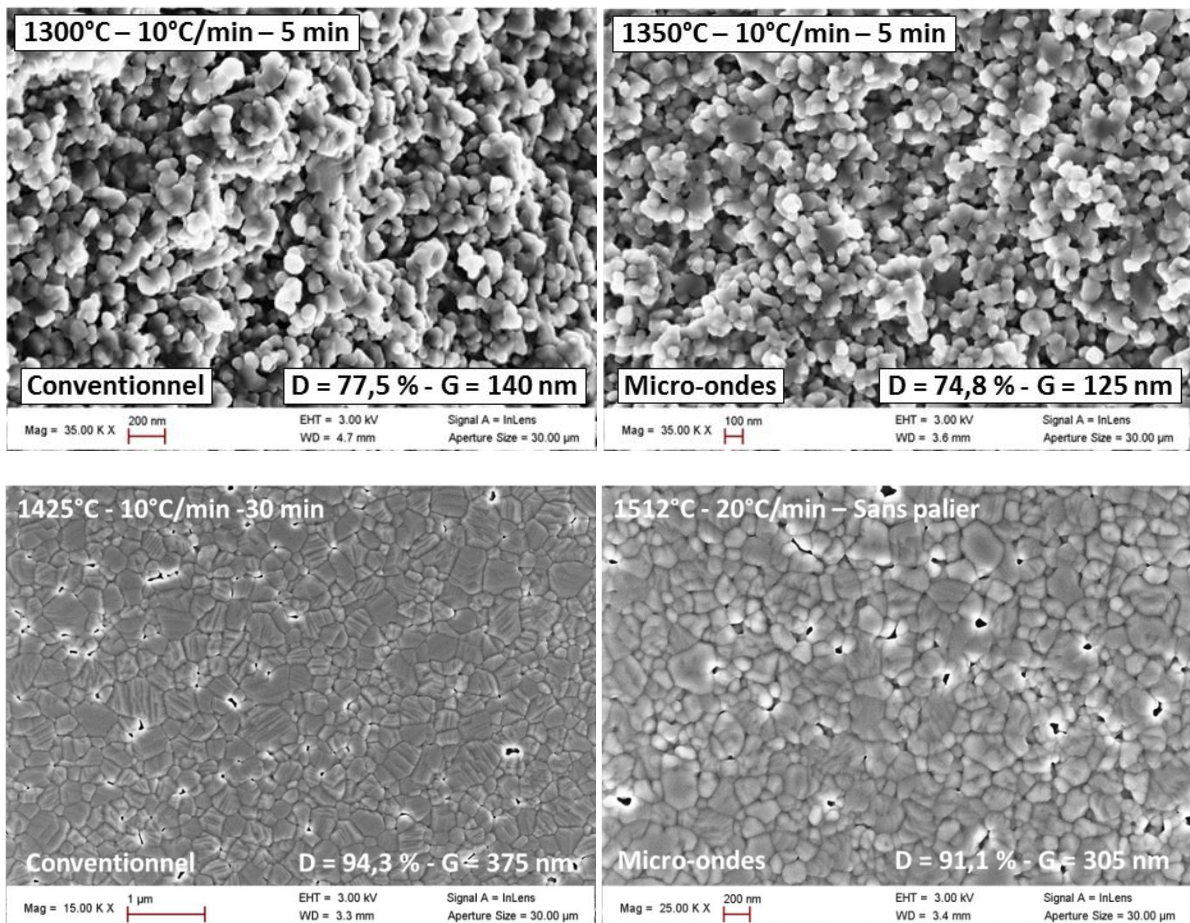
$$\text{Frittage Conventionnel} \quad \rho(t) = \frac{\left(1 + \frac{h_f - h_0}{h_0}\right) \cdot \left(1 + \frac{\emptyset_f - \emptyset_0}{\emptyset_0}\right)^2}{\left(1 + \frac{h(t) - h_0}{h_0}\right) \cdot \left(1 + \alpha \cdot \frac{h(t) - h_0}{h_0}\right)^2} * \rho_f \quad (76)$$

$$\text{Frittage Micro-ondes} \quad \rho(t) = \frac{\left(1 + \frac{h_f - h_0}{h_0}\right) \cdot \left(1 + \frac{\emptyset_f - \emptyset_0}{\emptyset_0}\right)^2}{\left(1 + \frac{1}{\alpha} \frac{\emptyset(t) - \emptyset_0}{\emptyset_0}\right) \cdot \left(1 + \frac{\emptyset(t) - \emptyset_0}{\emptyset_0}\right)^2} * \rho_f \quad (77)$$

2. Trajectoires de frittage

La trajectoire de frittage d'un matériau correspond à une relation unique, pour une poudre et un procédé d'élaboration donnés, entre la taille des grains et la densité d'un matériau. En d'autres termes, la taille de grain mesurée sur des échantillons de densités égales est la même et ce, quel que soit le cycle thermique utilisé. Le tracé de ces trajectoires de frittage permet donc de mesurer l'évolution de la microstructure d'un matériau au cours de sa densification mais également d'évaluer l'influence que peuvent avoir un dopant ou l'utilisation d'un procédé particulier sur celle-ci.

Différents cycles thermiques ont été réalisés par chauffage micro-ondes et conventionnel afin d'obtenir des échantillons recouvrant l'ensemble de la gamme de densité. Pour cela, les échantillons ont été frittés pour des températures comprises entre 1300 et 1550°C avec des vitesses de chauffe (10 et 20°C/min) et des temps de paliers variés (de 0 à 60 min). La densité de chaque échantillon a été mesurée par la méthode d'Archimède (Relation 73) et la taille de grains a été déterminée par la méthode des intercepts à partir de micrographies MEB. Les microstructures ont été observées à l'aide d'un détecteur InLens avec une tension de 3kV (Figure 45).



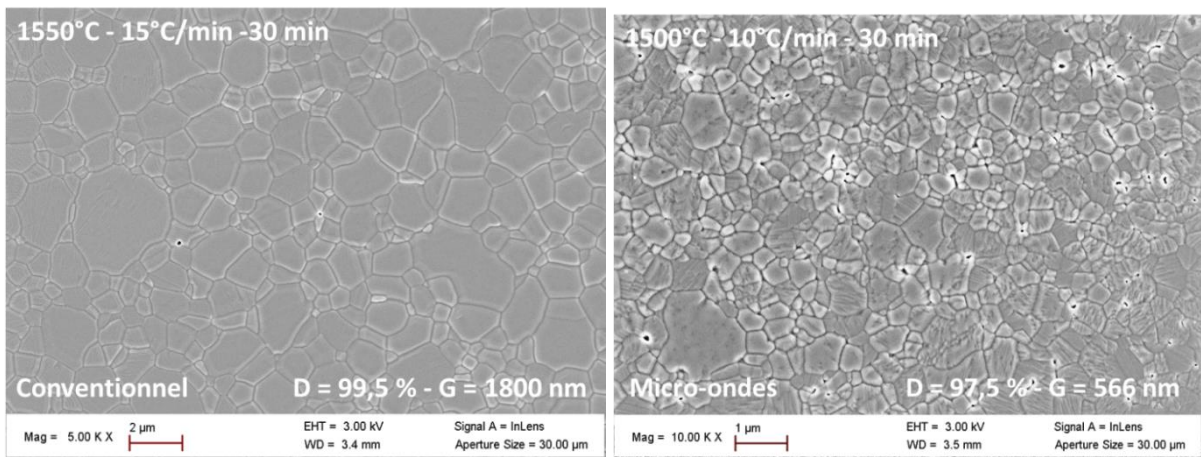


Figure 45: Micrographies MEB de différents échantillons de spinelle frittés par chauffage conventionnel (à gauche) et chauffage micro-ondes (à droite)

La Figure 47 représente les trajectoires de frittage obtenues pour les frittages micro-ondes et conventionnel de l'oxyde $MgAl_2O_4$. Tout d'abord, il convient de noter que l'ensemble des points expérimentaux obtenus adopte une seule et même trajectoire de frittage et ce, quel que soit le procédé de frittage et le cycle thermique (vitesse de chauffe ; température de palier ; temps de palier) utilisés. Le comportement au frittage de la poudre de spinelle BAIKOWKI est donc identique qu'il soit réalisé en frittage micro-ondes ou en conventionnel. Par conséquent, l'utilisation du procédé micro-ondes ne permet pas d'affiner les microstructures d'échantillons de spinelle pour une densité donnée. La relation reliant la taille de grains à la densité a pu être déterminée par une régression exponentielle et peut s'écrire à l'aide de l'expression suivante :

$$(78) \quad G = G_o + K_1 \exp\left(\frac{(D-D_o)}{t_1}\right) + K_2 \exp\left(\frac{(D-D_o)}{t_2}\right)$$

$$G_o = 99,014$$

$$D_o = 72,425$$

$$K_1 = 4,444.10^{-9}$$

$$t_1 = 1,0311$$

$$K_2 = 20,539$$

$$t_2 = 8,534$$

avec un R^2 0.968

La trajectoire de frittage est très proche de celle observée par Benameur [11] au cours de ses travaux de thèse sur le frittage conventionnel du spinelle. Ainsi, cette trajectoire présente deux stades bien distincts pour lesquels la microstructure du spinelle évolue différemment. Pour les densités inférieures à 95 %, la taille de grains évolue peu tandis que la densité augmente fortement. Au contraire, pour des densités supérieures, les grains grossissent rapidement sans que la densité évolue de manière importante. Ainsi, la croissance granulaire devient prépondérante au détriment de la densification, phénomène caractéristique du stade final du frittage.

Compte tenu de l'objectif d'obtenir des céramiques transparentes, le procédé se décompose en deux étapes, une première, réalisée par frittage conventionnel ou micro-ondes, puis une seconde, correspondant à un traitement HIP (Hot Isostatic Pressing). Comme déjà

mentionné, l'obtention de taux de transmission élevés est étroitement liée aux microstructures des échantillons avant le traitement HIP. Il est essentiel que celles-ci soient homogènes avec une porosité fermée localisée au niveau des joints de grains, mais aussi présentant une taille de grains relativement fine en vue des propriétés mécaniques visées. De ce fait, il est essentiel de s'intéresser plus particulièrement à la microstructure d'échantillons présentant une densité voisine de 96 %, c'est-à-dire la densité cible à l'issue de la première étape de frittage. Comme on peut le constater sur les micrographies MEB (*Figure 46*), les microstructures d'échantillons denses à 96 % obtenues en conventionnel et micro-ondes sont très proches et compatibles avec un traitement HIP, puisque la porosité observée est fermée et intergranulaire. Concernant la taille de grains, celle-ci est proche de 450 nm quel que soit le procédé de frittage utilisé.

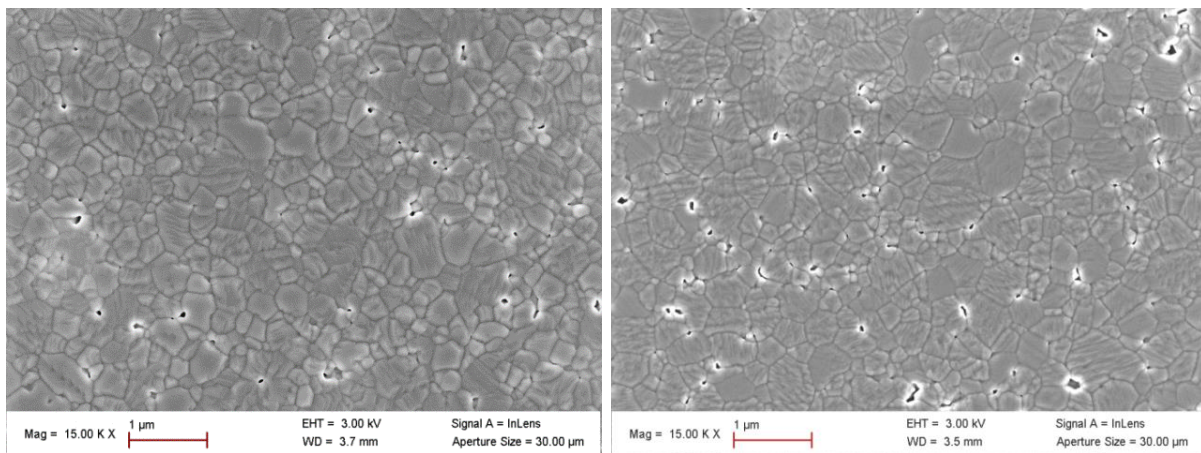


Figure 46 : Micrographies MEB d'échantillons frittés par chauffage conventionnel (à gauche) et chauffage micro-ondes (à droite) présentant une densité voisine de 96%

Une trajectoire de frittage caractérise le comportement au frittage d'une poudre pour un cru et un procédé donné, elle représente donc un moyen pertinent d'évaluer l'impact du procédé de chauffage micro-ondes. Cependant, peu de travaux portant sur l'exploitation du procédé micro-ondes pour le frittage de céramiques s'attachent à comparer ces trajectoires de frittage. Parmi eux, on peut citer les travaux de Demirskyi et al.^[78] portant sur le frittage micro-ondes du nitrure de titane en cavité multimodes à 2.45 GHz. Même si les trajectoires de frittage qu'ils obtiennent en chauffage micro-ondes et conventionnel sont relativement proches, ils soulignent néanmoins une modification de cette dernière pour des densités supérieures à 95%, avec une microstructure plus fine en frittage micro-ondes. Croquesel^[72] et Fej^[73], qui ont respectivement établi et comparé les trajectoires de frittage de l'alumine par chauffage conventionnel avec celles obtenues pour le frittage micro-ondes réalisé en cavité monomode et multimode à 2.45 GHz, n'ont pas observé une modification de la trajectoire.

Par conséquent, ces résultats antérieurs sur l'alumine sont donc en bon accord avec ceux obtenus sur le spinelle dans le cadre de cette étude. L'obtention de tailles de grains comparables pour des cycles thermiques nettement plus courts en micro-ondes (refroidissement très rapide) confirme que cette relation entre la taille de grains et la densité est totalement indépendante du cycle thermique utilisé.

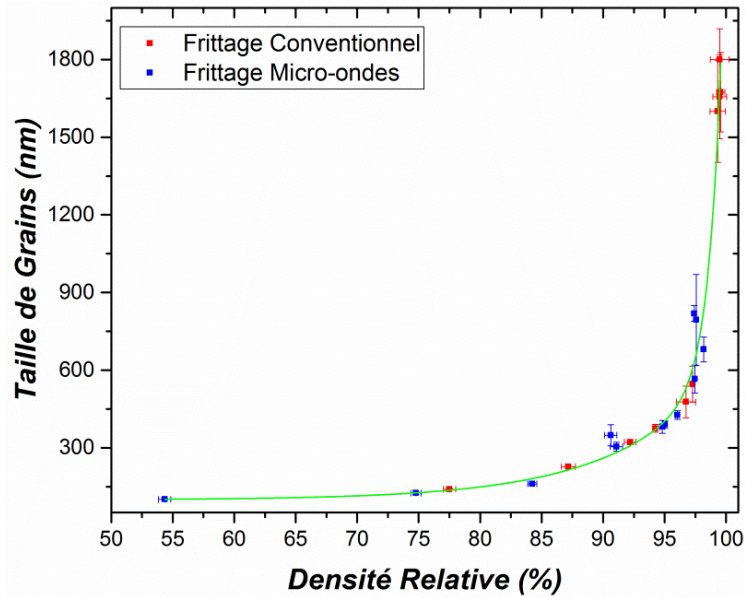


Figure 47 : Trajectoires de frittage de l'oxyde $MgAl_2O_4$

3. Détermination des mécanismes de densification

La trajectoire de frittage renseigne sur la relation taille de grains et densité, mais elle ne fournit aucune information relative aux mécanismes de diffusion intervenant lors du frittage de la céramique. Bien que les trajectoires de frittage soient identiques, entre les procédés conventionnel et micro-ondes, l'objectif est très clairement d'analyser plus finement les mécanismes de diffusion dominants qui conduisent à la densification du spinelle. Pour cela, différents modèles exploitant les données dilatométriques, ou directement celles issues des trajectoires de frittage ont été utilisés. En effet, l'exploitation de ces données, par le biais de l'utilisation de modèles appropriés, va permettre d'accéder aux mécanismes 'microscopiques' prépondérants lors du frittage de la poudre de spinelle.

a. Lois de Retraits en isotherme (1er et 2ème stades)

A partir des lois de croissance des ponts, selon le mécanisme concerné, deux lois de retrait linéaire différentes ont été développées [29]:

$$(79) \quad \text{Diffusion aux Joints de Grains} \quad \frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{3\delta_j D_j \gamma_{sv} \Omega}{4r^4 RT} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot t^{\frac{1}{3}}$$

$$(80) \quad \text{Diffusion en Volume} \quad \frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{16\pi D_v \gamma_{sv} \Omega}{r^3 RT} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot t^{\frac{1}{2}}$$

où δ_j correspond à l'épaisseur du joint de grains, D_j et D_v les coefficients de diffusion dans le joint de grain et en volume, γ_{sv} la tension superficielle solide-vapeur, Ω le volume molaire, r le rayon d'un grain et t le temps.

Afin d'exploiter ces modèles, il est nécessaire d'enregistrer l'évolution du retrait isotherme à une température, pour laquelle les mécanismes de frittage densifiants sont opérants (Figure 48). Le tracé du logarithme du retrait en fonction de celui du temps permet d'accéder à l'exposant du temps t et donc de déterminer la nature du mécanisme prédominant (avec r considéré constant). Le domaine de validité de ce modèle se limite donc à une gamme de température où le grossissement granulaire peut être négligé. De ce fait, cette loi de retrait ne peut s'appliquer qu'au premier et début du stade intermédiaire du frittage.

Pour utiliser cette méthode, il est nécessaire de déterminer en amont, la température de palier pour laquelle le retrait de la pièce s'initie, en utilisant une vitesse de chauffe très élevée.

Dans le cas du frittage conventionnel du spinelle, des essais préliminaires, réalisés au sein d'un dilatomètre, ont permis de montrer qu'il était nécessaire de réaliser l'isotherme à 1150°C pour percevoir un début de retrait. A la suite d'une montée en température rapide ($20^\circ\text{C}/\text{min}$), un palier de 5 heures a donc été imposé à cette température. L'évolution du logarithme du retrait obtenu en fonction du temps de palier est représentée Figure 48.

Concernant le frittage micro-ondes, l'échantillon a été traité pendant 3 heures à 1125°C au sein de la cavité monomode de 2,45 GHz. La température de palier a pu être déterminée grâce au dispositif de dilatométrie optique qui permet une mesure *in-situ* du retrait. Il convient de noter que le retrait associé au temps t_0 en frittage conventionnel est égal à 1% en raison d'une température de palier légèrement supérieure à celle du frittage micro-ondes.

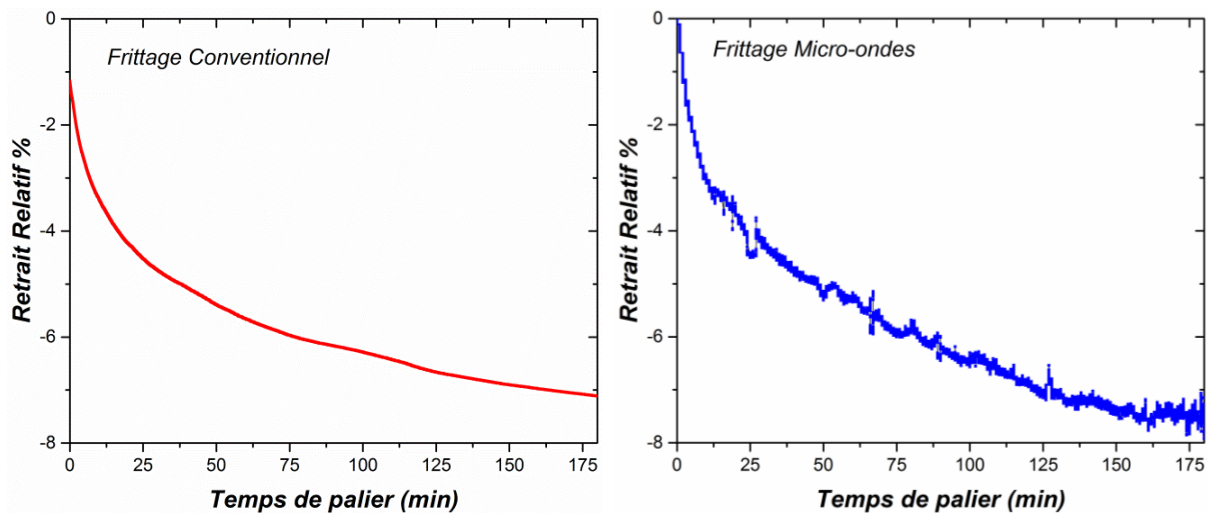


Figure 48 : Evolution du retrait en fonction du temps de maintien à la température de palier

Les évolutions du logarithme du retrait, observées en fonction du temps, sont représentées Figure 49.

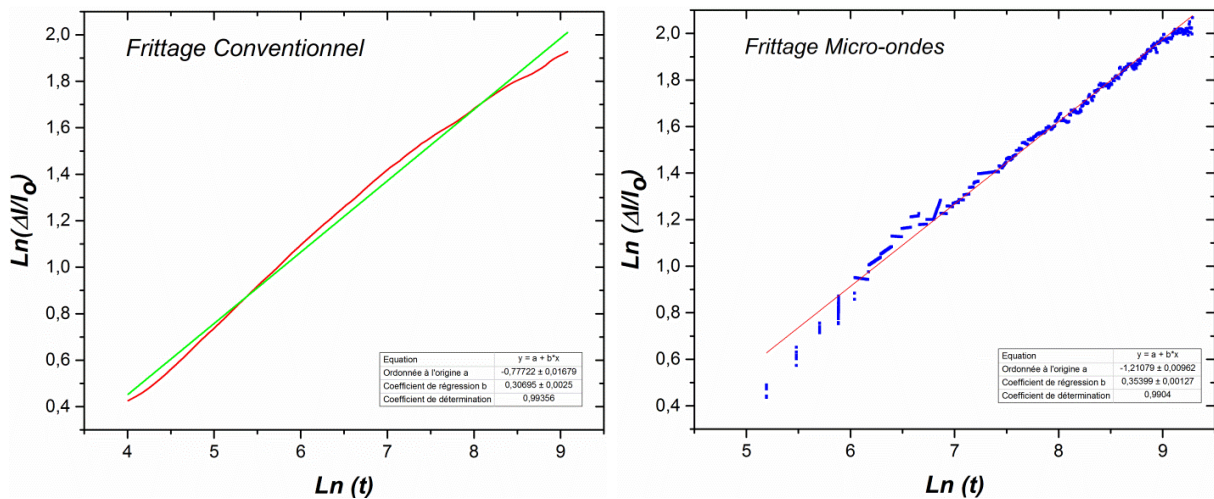


Figure 49 : Evolution du logarithme de retrait en fonction de celui du temps de palier (Frittage conventionnel à gauche et Frittage micro-ondes à droite)

Pour les deux procédés, le retrait est compris entre 1 et 7 %. Afin d'obtenir ce retrait maximal de 7 %, un temps de palier de 2h45 a été nécessaire dans les deux cas. Au-delà de cette durée de palier, le retrait n'évolue plus. La densité relative associée à un tel retrait avoisine les 70% et se situe donc dans la gamme où la taille de grains est constante (Figure 47).

Les coefficients directeurs obtenus pour les frittages isothermes réalisés en conventionnel et micro-ondes, après régression linéaire, sont respectivement égaux à 0,30 et 0,35. La validité de ces régressions est d'ailleurs confirmée par l'obtention de coefficients de corrélation très élevés ($R^2 > 0,99$). Les valeurs de ces coefficients directeurs sont très proches d'un tiers, coefficient attendu pour un mécanisme densifiant gouverné par la diffusion aux joints de grains (Relation 79). Par conséquent, le mécanisme prépondérant à la densification, au cours du premier stade et du début du stade intermédiaire du frittage du spinelle, est de la diffusion aux joints de grains. Le mécanisme « microscopique » dominant la densification du spinelle est donc le même que le frittage soit réalisé en four conventionnel ou micro-ondes.

b. Détermination à partir des trajectoires de frittage

i. Méthode basée sur le modèle de Coble

Le modèle précédent ne prend pas en compte l'évolution de la taille de grains des échantillons au cours du frittage, il se limite donc aux premiers stades du frittage pendant lesquels le grossissement granulaire est négligeable. Une autre méthode, prenant en compte le grossissement granulaire et donc exploitable sur une plus grande gamme de densité, a été utilisée dans le cas de l'alumine. Cette méthode est basée sur l'exploitation des cinétiques de densification en régime isotherme en tenant compte de l'évolution de la taille de grains, à partir de la trajectoire de frittage (relation densité – taille des grains). Comme précédemment, ces modèles peuvent être exploités pour déterminer la nature du mécanisme prépondérant de densification.

Dans ce modèle, les vitesses de densification peuvent s'écrire à l'aide des relations suivantes :

$$(81) \quad \text{Diffusion en Volume} \quad \frac{d\rho}{dt} \propto \frac{Dl\gamma_s V_m}{RT r^3}$$

$$(82) \quad \text{Diffusion au Joint de Grain} \quad \frac{d\rho}{dt} \propto \frac{Dl\delta b\gamma_s V_m}{RT r^4}$$

Où V_m correspond au volume molaire.

La détermination du mécanisme prépondérant nécessite donc une équation reliant la taille de grains à la densité du matériau. La relation recherchée est en fait l'équation analytique de la trajectoire de frittage « Taille de grains = f(Densité) ». Cette relation permet de calculer la taille de grains du matériau sur l'ensemble de la gamme de densité. Ainsi, dans le cas d'un frittage isotherme, le tracé du logarithme de la vitesse de densification en fonction de celui de la taille de grains permet alors d'accéder à l'exposant de r . En fonction de sa valeur, il est alors possible de déterminer la nature du mécanisme densifiant prépondérant.

Pour notre étude, plusieurs cycles isothermes ont été réalisés à différentes températures (1250°C, 1300°C, 1350°C et 1400°C) pour différents temps de palier (30 min, 45 min, 60 min, 120 min). Cependant, cette méthode ne nous a pas permis de déterminer la nature du mécanisme de densification prépondérant car l'exploitation de l'équation issue de la trajectoire de frittage $G = f(D)$ et des équations (81) et (82) aboutissaient à des coefficients 'puissance de r ' incohérents (très différents de 3 et de 4).

Après analyse des données expérimentales, il s'est avéré que la très faible dépendance de la taille de grains avec la densité, dans la gamme de densité pour laquelle ce modèle est valide (entre 70% et 90% de la densité théorique, stade intermédiaire du frittage), ne nous permettait pas d'utiliser ce modèle. En d'autres termes, cette étude a montré que le modèle de Coble ne pouvait être appliqué au cours du stade intermédiaire de frittage de notre matériau, à cause de la quasi-absence de croissance granulaire dans la gamme de densité considérée (*Figure 47*).

ii. Modèles développés par Bernard Granger

Les mécanismes gouvernant les processus de densification et de croissance granulaire peuvent aussi être déterminés par une exploitation directe des données issues des cartes de frittage. En effet, Bernard Granger^[79] a développé différentes équations mathématiques, propre à chacun des mécanismes, reliant la taille de grains à la densité (*Tableau 9*). Par comparaison des différents coefficients de régression, les mécanismes prépondérants peuvent être déterminés.

Croissance granulaire contrôlée par :	Densification contrôlée par la diffusion aux joints de grains		Diffusion contrôlée par la diffusion en volume	
	Equation	R^2	Equation	R^2
Les joints de grains	$\frac{1}{G^2} = -K_1 D + K_2$	0,9723	$\frac{1}{G} = K_3(1-D)^{\frac{2}{3}} + K_4$	0,9661
Les pores – Diffusion en surface	$G^2 = K_5(1-D)^{-\frac{1}{3}} + K_6$	0,7125	$G^3 = K_7(1-D)^{\frac{2}{3}} + K_8$	0,3059
Les pores Diffusion volumique	$G = -K_9 \ln(1-D) + K_{10}$	0,8386	$G^2 = K_{11}(1-D)^{-\frac{1}{3}} + K_{12}$	0,7125
Les pores diffusion dans la phase gazeuse (évaporation-condensation étape limitante)	$\ln G = -K_{13}(1-D)^{\frac{1}{3}} + K_{14}$	0,9358	$G = -K_{15} \ln(1-D) + K_{16}$	0,8386
Les pores diffusion dans la phase gazeuse (diffusion étape limitante)	$G = -K_{17} \ln(1-D) + K_{18}$	0,8386	$G^2 = K_{19}(1-D)^{-\frac{1}{3}} + K_{20}$	0,7125

Tableau 9 : Valeurs des coefficients de corrélation obtenues pour les différentes équations développées par Bernard Granger

L'ensemble des données expérimentales de la carte de frittage (Figure 47), c'est-à-dire correspondant aux échantillons frittés par chauffage micro-ondes et conventionnel, ont été traitées avec les différentes équations développées par Bernard Granger. Le Tableau 9 rassemble les valeurs de coefficients de corrélation associées à chacune de ces relations. Pour notre étude, le coefficient le plus élevé a été obtenu pour l'expression suivante :

$$(83) \quad \frac{1}{G^2} = -K_1 D + K_2$$

D'après les modèles établis par Bernard Granger, les phénomènes de densification et de croissance granulaire au cours du frittage sont donc gouvernés par de la diffusion aux joints de grains. Ce résultat concorde donc avec celui déjà obtenu par l'exploitation de la loi de retrait pour les premiers stades du frittage.

4. Etude sur l'évolution de la porosité au cours du frittage

La présence de porosité constitue la principale origine des pertes optiques par diffusion dans le cadre du spinelle, il est donc primordial d'étudier son évolution au cours de son frittage afin de parvenir à l'éliminer totalement. Cela est d'autant plus important que l'utilisation du procédé HIP nécessite l'obtention d'échantillons présentant des microstructures avec une porosité fermée inter granulaire à l'issue de la première étape de frittage réalisée par chauffage conventionnel ou micro-ondes. L'objectif est donc de déterminer la gamme de densité au cours de laquelle la fermeture de la porosité se produit. L'évaluation de cette gamme de densité est un paramètre essentiel car le traitement HIP ne sera efficace que si les échantillons présentent une densité supérieure à cette gamme. Néanmoins, il faudra veiller à ne pas trop s'écarter de cette gamme afin d'éviter le déplacement de la porosité en zone intra granulaire, difficile à éliminer. Les effets éventuels du procédé micro-ondes sur l'évolution de la porosité mais aussi sur l'évolution du diamètre des pores seront donc étudiés dans la section suivante.

a. Réalisation de trempes

Afin d'étudier l'évolution de la taille des pores au cours du frittage du spinelle, différents cycles thermiques interrompus ont été réalisés par chauffage conventionnel et micro-ondes. Les échantillons utilisés pour cette étude sont des pastilles de 40 mm de diamètre (densité relative de 53 %) fournies par SOLCERA à partir de la poudre Baikowski S30CR. La dimension des échantillons étant plus importante, les traitements micro-ondes ont été cette fois-ci réalisés au sein d'un four micro-ondes monomode 915 MHz (*Figure 50*). Cet équipement, composé des mêmes éléments que le four monomode 2,45 GHz (iris, piston de court-circuit, adaptateurs d'impédance..) est, compte tenu de sa plus faible fréquence, doté d'un applicateur de volume plus important (9 L pour le 915 MHz contre 0,35 L pour le 2,45 GHz). Il faut noter que dans ce dispositif, l'échantillon est placé à proximité de deux suscepteurs (plaques de SiC) permettant d'initier son chauffage. La configuration utilisée sera explicitée de manière plus précise dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

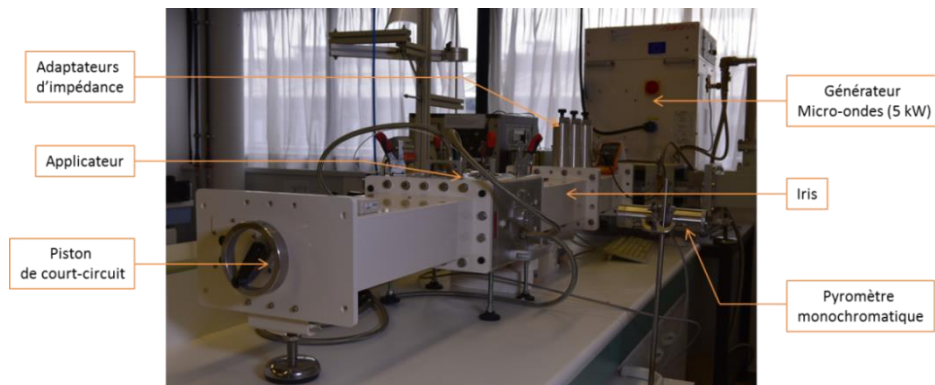


Figure 50 : Photographie du banc micro-ondes monomode 915 MHz

Afin de couvrir une large gamme de densité relative (de 60 à 92 %), les échantillons ont été trempés à des températures allant entre 1250 et 1500°C en chauffage conventionnel, et entre 1200 et 1615°C pour le chauffage micro-ondes, en utilisant dans les deux cas une vitesse de chauffe de 15°C/min. Il est important de préciser que les essais interrompus ont été réalisés avant que la calibration du pyromètre monochromatique ne soit effectuée. De ce fait, l'importante différence de température observée peut être due à une surestimation des mesures effectuées en chauffage micro-ondes.

b. Caractérisation des échantillons trempés

i. Mesure de densité

La densité des échantillons trempés a été mesurée par la méthode d'Archimède dans de l'éthanol absolu (Relation 65 Chapitre 2). La méthode des trois pesées permet, par le biais d'une mesure de la masse sèche, de la masse mouillée et de celle immergée dans de l'éthanol, d'accéder à la proportion de porosité ouverte de l'échantillon. Les valeurs de densité obtenues ainsi que les taux de porosité ouverte mesurés pour l'ensemble des échantillons sont regroupés au sein du Tableau 10.

Cycle thermique	Masse Volumique	Densité Relative	Porosité Totale	Porosité Ouverte	Porosité Fermée
1250°C CV	2,30 g/cm ³	64,41 %	35,59 %	96,0 %	4,0 %
1300°C CV	2,52 g/cm ³	70,55 %	29,45 %	97,5 %	2,5 %
1400°C CV	2,92 g/cm ³	81,50 %	18,50 %	96,5 %	3,5 %
1450°C CV	3,14g/cm ³	87,86 %	12,14 %	24,1 %	75,9 %
1500°C CV	3,29 g/cm ³	91,88 %	8,12 %	14,0 %	86,0 %
1300-1500°C CV 5°C/min dès 1300°C	3,34 g/cm ³	93,21 %	6,79 %	2,0 %	98,0 %
1200°C MO	2,02 g/cm ³	56,35 %	43,65 %	96,0 %	4,0 %
1400°C MO	2,40 g/cm ³	67,04 %	32,96 %	96,0 %	4,0 %
1475°C MO	2,62 g/cm ³	73,02 %	26,98 %	96,0 %	4,0 %
1500°C MO	2,73 g/cm ³	76,22 %	23,78 %	99,0 %	1,0 %
1600°C MO	2,99 g/cm ³	83,64 %	16,36 %	97,2 %	2,8 %
1615°C MO	3,09 g/cm ³	86,36 %	13,64 %	64,0 %	36,0 %
1650°C MO	3,33 g/cm ³	93,13 %	6,87 %	8,4 %	91,6 %

Tableau 10 : Valeurs de densité et de proportions de porosité ouverte des échantillons trempés en conventionnel (CV) et micro-ondes (MO)

Le tableau 10 permet d'avoir une première information sur l'évolution de la porosité au cours du frittage du spinelle. Il convient de noter ici que ce sont les proportions de porosités ouverte et fermée vis-à-vis de la porosité totale qui sont considérées. Pour des densités comprises entre 56 et 85 %, le taux de porosité ouverte est supérieur à 95 % et ce quel que soit la technique de chauffage utilisée. Au-delà de cette densité, il semblerait que la porosité se ferme beaucoup plus rapidement en chauffage conventionnel. Ainsi, alors que le taux de porosité ouverte de l'échantillon trempé par micro-ondes ($D = 86,36 \%$) est encore de 64 %, celui de l'échantillon trempé par chauffage conventionnel ($D = 87,86 \%$) a fortement chuté pour atteindre 24 %.

ii. Analyse par porosimétrie à Mercure

La distribution de la taille des pores des échantillons trempés par chauffage conventionnel et micro-ondes a été étudiée par la porosimétrie à mercure. Cette technique permet notamment d'avoir accès à la distribution volumique de la taille des pores mais aussi à la densité apparente et à la surface spécifique des solides. Son principe est basé sur la mesure de la quantité de mercure qui peut être insérée au sein des pores d'un solide à différentes pressions. En réalité, la pénétration d'un liquide non mouillant au sein des pores n'est possible que sous l'action d'une force extérieure.

Ici, une pression (P) va s'opposer à la force exercée par la tension superficielle du liquide (γ). Ce phénomène est décrit par l'équation de Washburn :

$$(84) \quad P = - \frac{2\gamma \cos\theta}{r_p}$$

Avec P la pression appliquée sur le liquide, γ la tension superficielle du liquide et r_p le rayon du pore.

Au cours de l'analyse, la pression exercée sur le mercure augmente afin d'accéder aux pores de plus en plus petits. En effet, comme l'atteste la Relation 84, plus un pore sera petit et plus la pression à appliquer sur le liquide devra être importante. La Figure 51 illustre le type de données sur la porosité accessibles avec cette technique d'analyse. La Figure 51 (à gauche) représente la quantité cumulée de mercure introduit dans l'échantillon en fonction de la taille des pores et donc de la pression appliquée. La Figure 51 (à droite), quant à elle, affiche la distribution en volume des diamètres de pores correspondant au volume de mercure incrémenté V_{inc} . En d'autres termes, ce volume V_{inc} correspond à la totalité du volume de mercure introduit dans les pores dont le diamètre est compris entre \varnothing_1 et \varnothing_2 . Un troisième diamètre a été défini, \varnothing_{max} , afin de mettre en évidence le diamètre de pore le plus fréquent.

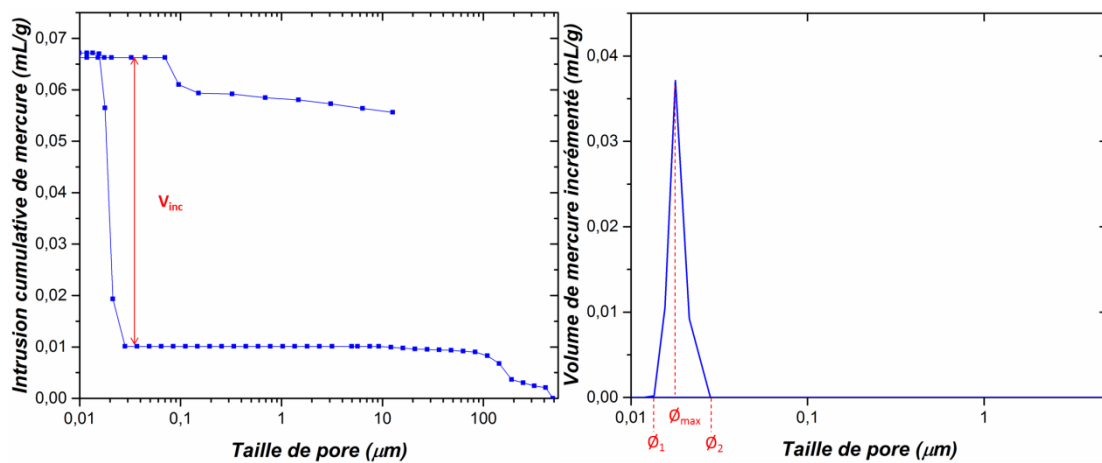


Figure 51 : Représentation schématique des données accessibles à partir des analyses de porosimétrie mercure

Le Tableau 11 regroupe l'ensemble des informations obtenues à l'issue des différentes analyses de porosimétrie mercure. Les valeurs sont rapportées de manière systématique à la masse de l'échantillon, une comparaison directe des résultats entre eux est donc possible.

Echantillon	V_{inc} entre \varnothing_1 et \varnothing_2 (mL/g)	S_{tot} (m ² /g)	$\langle \varnothing \rangle$ (μm) ($4V_{inc}/S_{tot}$)	\varnothing_{max} (nm)	\varnothing_1 (nm)	\varnothing_2 (nm)	D (%)	PO (Hg)	PO (Arc)
1400°C-CV	0,0571	11,642	19,6	19,6	12,7	32,6	81,5	16,4 %	18,1 %
1450°C-CV (Bord)	0,0281	7,252	15,5	16,7	7,9	24,8	87,9	3,1 %	2,9 %
1450°C-CV (Centre)	0,0202	5,874	13,8	14,6	9,3	19,6	87,9	3,1 %	2,9 %
1600°C-MO	0,0624	12,274	20,3	19,6	12,7	32,6	83,6	16,3 %	15,0 %
1615°C-MO (Bord)	0,0323	7,886	16,4	16,7	10,9	24,8	86,4	12,7 %	10,1 %
1615°C-MO (Centre)	0,0278	7,674	14,5	14,6	9,3	19,6	86,4	11,9 %	10,1 %

Tableau 11 : Ensemble des résultats obtenus à l'issue des analyses de porosimétrie au mercure sur les échantillons frittés par voie conventionnelle (CV) et micro-ondes (MO) (D : densité Relative ; PO (Hg) : Porosité Ouverte mesurée avec l'analyse de porosimétrie au Hg ; PO (Arc) : Porosité Ouverte mesurée par la méthode des 3 pesées)

La porosité fermée étant inaccessible, la valeur de porosité estimée par la porosimétrie mercure correspond à la proportion de porosité ouverte du matériau. Les valeurs obtenues sont d'ailleurs relativement proches de celles calculées par la méthode des 3 pesées. Une nouvelle fois, les valeurs concernant les échantillons de densité comparable (1450 CV et 1615 MO) soulignent un taux de porosité ouverte supérieur pour l'échantillon fritté en micro-ondes. En effet, alors que le taux de porosité ouverte de l'échantillon fritté par micro-ondes avoisine les 11 %, il n'excède pas les 3 % pour celui fritté par voie conventionnelle. Logiquement, le resserrement de la gamme de diamètre comprise entre \varnothing_1 et \varnothing_2 , et son décalage vers les faibles valeurs traduisent respectivement la fermeture de la porosité et la diminution de la taille des pores. Concernant cette taille de pore, celle-ci avoisine les 20 nm quelle que soit la technique de frittage utilisée.

Dans l'optique de confirmer ces résultats mais aussi d'étudier l'homogénéité des pièces, de nouvelles analyses de porosimétrie Hg ont, cette fois-ci été réalisées sur les parties extérieures d'échantillons trempés en MO et CV de densités respectives de 86,4 et 87,7%. Les faibles différences observées pour les valeurs de diamètre et de volume, entre les parties centrales et extérieures confirment les premiers résultats et témoignent de l'homogénéité du chauffage sur des échantillons de cette dimension, quel que soit le procédé utilisé.

iii. Isothermes d'Adsorption

La distribution en taille des pores du spinelle a également été analysée par la réalisation d'isothermes d'adsorption d'azote. Cette technique consiste à mesurer la quantité de molécule de gaz, dans notre cas du N_2 , adsorbée à la surface d'un matériau poreux à température constante par l'augmentation progressive de la pression. A l'issue de l'analyse, les modèles de Langmuir ou de BET vont permettre de déterminer la surface spécifique du matériau tandis que celui de B.J.H (Barrett, Joyner et Halenda 1951) permet, à partir des données obtenue lors de la désorption, d'accéder à la distribution en taille des pores.

La Figure 52 représente les distributions en taille des pores obtenues pour des échantillons denses à 88 % (à gauche) et 93 % (à droite) frittés par voie conventionnelle et micro-ondes. Les distributions sont relativement proches quel que soit le procédé de frittage et le diamètre moyen avoisine les 30 nm.

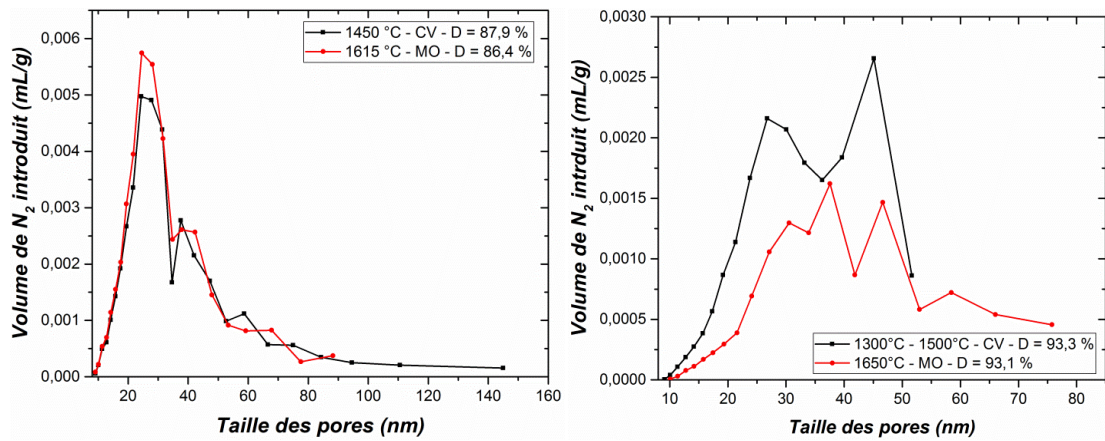


Figure 52: Distributions en taille des pores obtenues pour des échantillons denses à 88 % (à gauche) et 93 % (à droite) frittés par voie conventionnelle et micro-ondes

Ainsi même si les deux techniques de mesures ne reposent pas sur les mêmes modèles, les résultats obtenus sont relativement proches. En effet, dans les deux cas, aucun effet éventuel du procédé de frittage n'a été perçu sur l'évolution de la porosité du spinelle et le diamètre moyen des pores a été estimé à 20-30 nm.

iv. Etude de la fermeture de la porosité

Dans l'optique d'évaluer précisément la gamme de densité correspondante à la fermeture de la porosité, l'ensemble des données des échantillons frittés en MO et CV (carte de frittage - mécanisme densification - trempes) ont été regroupées. Le taux de porosité ouverte de chaque échantillon a ensuite été tracé en fonction de la densité relative (Figure 53). Une nouvelle fois, comme ce fut le cas pour la carte de frittage ($G = f(D)$), on constate que les points obtenus suivent une trajectoire unique quel que soit le procédé de frittage. En effet, le taux de porosité ouverte évolue de la même façon en micro-ondes ou en conventionnel, et la fermeture de la porosité se produit de manière abrupte entre 86 et 88%. Par conséquent, il est difficile d'affirmer que les différences de taux de porosité ouverte observées sur les échantillons (1450°C-CV) et (1615°C-MO), dont la densité se trouve précisément dans cette gamme, sont dues à l'influence du procédé de frittage.

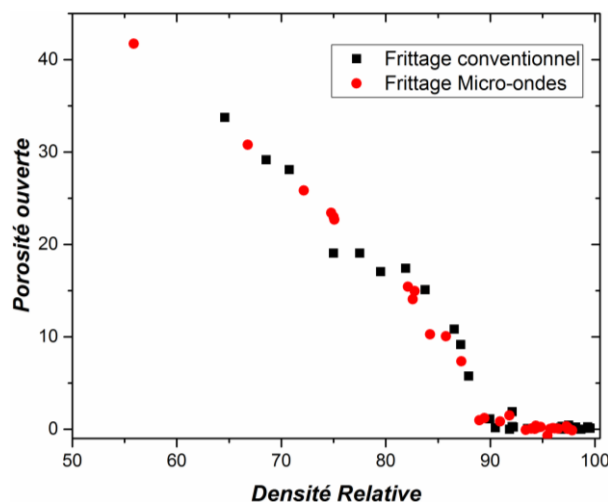


Figure 53 : Evolution du taux de porosité ouverte en fonction de la densité relative

Même si aucune différence sur l'évolution du taux de porosité ouverte n'a été observée entre les deux méthodes, cette étude a permis d'obtenir des informations essentielles lorsque l'on réalise un traitement HIP. Comme déjà mentionné, ce traitement n'est efficace que s'il est effectué sur des échantillons présentant une porosité intergranulaire fermée, il est donc essentiel de connaître la gamme de densité sur laquelle la porosité se ferme. Compte tenu des résultats obtenus, il est possible d'affirmer que la porosité du spinelle se ferme de manière abrupte entre 86 et 88% pour être totalement fermée pour des densités supérieures à 95-96 %.

5. Conclusions

L'analyse approfondie sur la densification du spinelle, décrite au sein de ce chapitre, n'a pas permis de mettre en évidence l'existence d'effets éventuels du procédé micro-ondes au cours du frittage. L'obtention d'une trajectoire de frittage unique a tout d'abord, permis d'affirmer que la taille de grains ne dépendait uniquement que de la densité et que donc l'utilisation du procédé micro-ondes ne permettait pas d'affiner la microstructure du spinelle. Le mécanisme de diffusion gouvernant la densification est également le même lorsque le spinelle est fritté par voie conventionnelle ou micro-ondes. En effet, l'exploitation des données dilatométriques via différents modèles mathématiques a démontré que dans les deux cas, le mécanisme prépondérant à la densification était de la diffusion aux niveaux des joints de grains. La porosité, quant à elle, se ferme brutalement entre 86 et 88 %, pour l'être totalement pour des densités avoisinant les 96 %. Les différentes analyses de porosimétrie (au mercure et isothermes d'azote) ont permis quant à elles d'estimer le diamètre moyen des pores à 20 nm quel que soit le procédé de frittage utilisé. L'objectif du chapitre suivant, consistera à étudier s'il est possible de modifier le comportement au frittage du spinelle via l'utilisation de dopants ou d'atmosphères particulières. L'existence d'effets éventuels, liés à un couplage spécifique entre les dopants et/ou les défauts ponctuels qu'ils génèrent, sera également investiguée.

Chapitre 4 :

***Influence de dopants et d'atmosphères
sur la densification du spinelle
 $MgAl_2O_4$***

Chapitre 4 : Influence de dopants et d'atmosphères sur la densification du spinelle $MgAl_2O_4$

L'étude portant sur le frittage du spinelle pur n'a pas révélé l'existence d'effets liés au procédé micro-ondes sur la densification et les microstructures des échantillons. En effet, que ce soit pour les trajectoires de frittage, l'évolution de la porosité ou les mécanismes de densification prépondérants, aucune différence n'a été observée sur les échantillons frittés par micro-ondes. Dans ce chapitre, il s'agit d'étudier l'influence de différents dopants et atmosphères sur le comportement au frittage du spinelle (trajectoire de frittage, mécanisme de densification) ainsi que sur sa microstructure. En effet, l'ajout de dopant ou l'utilisation d'atmosphères de frittage particulières vont modifier la stœchiométrie du composé et générer des défauts qui peuvent promouvoir la diffusion des éléments, et donc, la densification du matériau. Par ailleurs, en raison de la dépendance du chauffage micro-ondes avec les propriétés physiques du matériau, il peut être envisagé un couplage spécifique entre le dopant (ou les défauts générés par ces derniers) et le rayonnement micro-ondes. Potentiellement, l'introduction de dopants s'accompagne de la création de défauts (dipôles, lacunes, interstitiels, etc.) ou de phases secondaires (phase liquide par exemple) susceptibles d'absorber préférentiellement l'énergie électromagnétique, et donc de modifier les chemins ou les cinétiques de diffusion. Cet aspect a véritablement motivé l'étude présentée dans ce chapitre, à savoir l'effet du dopage/atmosphère sur la densification du spinelle $MgAl_2O_4$, en lien ou non avec le chauffage micro-ondes.

Le chapitre 4 se scinde donc en deux parties. La première sera consacrée à l'étude de l'influence de différents dopants sur le frittage conventionnel et micro-ondes du spinelle, en portant une attention particulière aux effets spécifiques éventuels liés à un couplage avec les micro-ondes. Une étude plus approfondie sera d'ailleurs présentée sur les effets du dopage du spinelle par de l'oxyde de titane. La seconde partie traitera, quant à elle, de l'étude réalisée sur l'influence d'atmosphères de frittage particulières.

I. Etude de l'influence de différents dopants

1. Etat de l'art

L'ajout de dopant, même en très faible quantité (quelques ppm), génère des défauts susceptibles de modifier le comportement au frittage d'un matériau ou sa microstructure. En fonction de la solubilité du dopant au sein de la matrice, trois situations peuvent être distinguées :

- lorsque la quantité de dopant ajoutée est inférieure à sa limite de solubilité au sein du composé, le dopant forme une solution solide au sein de la matrice. Sa mise en solution

modifie alors la stœchiométrie du composé et peut générer des défauts susceptibles de promouvoir sa densification.

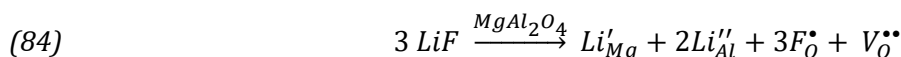
- lorsque la quantité de dopant est supérieure à la limite de solubilité en volume, le dopant ségrège aux niveaux des joints de grains (formation d'une solution solide). La présence de ces défauts modifie la mobilité des joints de grains, ce qui peut influencer sur le phénomène de croissance granulaire.
- si le grain et le joint de grains sont saturés et ne peuvent plus accepter d'atomes étrangers, une seconde phase peut apparaître sous la forme de précipités. Pour l'élaboration de céramiques transparentes, il faudra donc veiller à ne pas dépasser cette limite de solubilité afin d'éviter toutes pertes optiques liées à la présence de ces secondes phases.

A ce jour, de nombreux travaux rapportent l'influence bénéfique de dopants [10,21,80] sur le frittage du spinelle. Les plus utilisés sont essentiellement des dopants permettant un frittage en phase liquide tels que le B_2O_3 , le CaO ou les composés de types fluorures comme le LiF . Néanmoins, d'autres dopants comme les terres rares ou le TiO_2 , sont susceptibles de promouvoir la densification du spinelle via la création de défauts ponctuels.

a. Dopage au LiF

L'influence du LiF sur la densification du spinelle a particulièrement été étudiée. En se basant sur les travaux antérieurs de Rozenberg et al. [81,82], Reimanis and Klebe [83] ont suggéré un mode d'action du LiF en plusieurs étapes :

- suite à la réaction entre le spinelle et le LiF , une phase liquide (LiF/MgF_2) se forme et vient mouiller les grains de spinelle provoquant leur réarrangement. Une phase solide $LiAlO_2$ se forme également lors de cette étape.
- des phénomènes de dissolution-précipitation apparaissent via la phase liquide pendant qu'une fraction du LiF s'incorpore dans la matrice de spinelle suivant l'équation de Kröger et Vink suivante :



Les lacunes d'oxygène ainsi créées améliorent la diffusion de l'anion O^{2-} , considéré comme l'espèce limitante au sein de l'oxyde $MgAl_2O_4$.

- avec l'élévation de la température, les composants de la phase liquide LiF et MgF_2 se vaporisent. Suite à cela, pour des températures avoisinant les $1050^\circ C$, MgF_2 sous la forme gazeuse réagit avec la phase solide $LiAlO_2$, formée lors de la première étape, pour reformer la phase spinelle ainsi qu'une phase gazeuse du fluorure du lithium.

- A hautes températures ($T > 1300^\circ\text{C}$) la totalité du LiF, hormis celui incorporé dans la structure du spinelle, est vaporisée.

Les effets bénéfiques liés à la présence du LiF et aux phases liquides formées s'atténuent ensuite jusqu'à disparaître lorsque celui-ci est totalement vaporisé à haute température. Le processus de frittage s'apparente alors à celui d'échantillons de spinelle pur. Il convient de noter que l'utilisation du LiF conduit généralement à des tailles de grains plus importantes. A titre d'exemple, le frittage par pressage à chaud (HP) d'échantillons dopés avec le LiF (1620°C) a notamment conduit à des tailles de grains supérieures à 100 micromètres pour, au départ, une taille de cristallites inférieure au micromètre.

L'ajout de LiF peut se révéler également efficace contre la pollution au carbone observée sur certains échantillons frittés par SPS ou en HP. La formation d'espèces volatiles de type CF (composés fluorés)⁻, après réaction avec le carbone résiduel (moule en graphite), permettrait de s'affranchir d'une contamination au carbone. L'effet "nettoyant" de ce dopant peut être modélisé par la réaction suivante⁽²³⁾ :



b. Dopage CaO

L'influence de l'oxyde de calcium sur la densification du spinelle $MgAl_2O_4$ est étudiée depuis la fin des années 60. Bratton^[38], qui fut l'un des premiers à s'intéresser à ce dopant, observa notamment une nette amélioration de la densification d'échantillons de spinelle dopés avec 0.25% de CaO. Bien qu'il ait attribué cet effet bénéfique sur la densification du spinelle à la formation d'une phase liquide, aucune étude n'a permis de le confirmer. En revanche, l'intérêt d'utiliser du CaO comme dopant du spinelle repose dans la nature des secondes phases formées. Ces phases à base d'aluminates de calcium telle que $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ cristallisent sous une structure cubique et possèdent un indice de réfraction (1,71) très proche de celui du spinelle (1,73). Ainsi, en plus de limiter la croissance granulaire, les précipités, formés au niveau des joints de grains, n'affectent pas les propriétés optiques du spinelle.

Krell^[85] a démontré que l'utilisation de 0,2-0,3 % (en masse) de CaO permet de réduire les températures de frittage mais aussi de traitement HIP du spinelle. Même si la température de fusion de la phase secondaire formée $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ semble trop élevée, la forme des précipités observée suggère tout de même la formation d'une phase liquide au cours du frittage. Cette phase liquide pourrait correspondre à la phase $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ qui possède un point de fusion de 1390°C .

L'analyse microstructurale a révélé une microstructure plus fine sur les échantillons dopés que celle observée sur les échantillons purs. Il semblerait donc que l'ajout de CaO permette d'améliorer la densification du spinelle sans pour autant être à l'origine d'une

exagération de la taille des grains et des pores. Toutefois, la présence de précipités de Ca aux niveaux des joints de grains pourrait générer des phénomènes de diffusion de la lumière, à l'origine de la présence de points blancs visibles à la surface des échantillons. Pour limiter la présence de ces défauts, un taux de dopage inférieur à 0,2% semble approprié.

c. Dopage au B_2O_3

En raison de son point de fusion relativement bas ($T_f = 450^\circ C$), l'oxyde de bore (B_2O_3) facilite le frittage de l'oxyde $MgAl_2O_4$ par un processus de frittage en phase liquide. Une étude menée par Koji Tsukuma[47] a permis de démontrer que cet additif permettait de réduire significativement les températures de frittage. Il est notamment considéré comme l'un des rares dopants permettant le frittage du spinelle à des températures inférieures à $1300^\circ C$. De hautes valeurs de transmittances ($> 80\%$) ont été mesurées sur des échantillons frittés à $1300^\circ C$ avec un taux de dopage en B_2O_3 de 0,15% (en masse). Toutefois, au-delà de cette température, une croissance anormale des grains (gros grains riches en Al) et la présence de pores intragranulaires détériorent significativement les propriétés optiques des échantillons.

d. Dopage aux terres rares

L'influence des terres rares a également été investiguée pour le frittage du spinelle $MgAl_2O_4$. On peut citer les travaux de Skomorovskaya et al.[85] sur le dopage du spinelle avec des taux massiques de 4 % de Yb_2O_3 , de Y_2O_3 ou de Dy_2O_3 . Ils ont notamment montré une diminution de la taille des grains suite à l'ajout des deux derniers dopants cités. Plus récemment, Perkins et al.[86] rapportent l'obtention d'échantillons de spinelle avec des taux de transmission élevés et des microstructures relativement fines et homogènes grâce à l'ajout de 500 ppm de La, Gd, Eu ou Yb.

e. Influence de la non-stœchiométrie

La non-stœchiométrie au sein du spinelle, associée à un excès de MgO ou d' Al_2O_3 , engendre la création de défauts structuraux qui vont améliorer la diffusion anionique, cationique et ainsi promouvoir la densification du spinelle (Chapitre 1 – I.4.b).

L'influence d'une surstœchiométrie en alumine ($MgO.nAl_2O_3$, $n > 1$) sur la densification du spinelle a été plus largement étudiée en raison de sa plus grande solubilité dans la phase spinelle. Krell et al.[87] affirment notamment que le caractère bénéfique ou non d'un excès d'alumine est étroitement lié à la valeur de n. En effet, la température associée à la fermeture de la porosité est abaissée pour des valeurs de $n < 1,5$ par rapport à la température observée sur le mélange MgO et Al_2O_3 stœchiométrique. Concernant les propriétés, Shimada et al.[88] sont parvenus à obtenir des taux de transmission optiques proches de 80 % pour des échantillons surstœchiométriques en alumine ($MgO.nAl_2O_3$ avec $1.5 < n < 3$). Néanmoins, les valeurs de dureté mesurées sur ces échantillons sont généralement inférieures à celles d'échantillons purs.

Même si sa solubilité est plus faible au sein de la structure spinelle, l'influence d'un excès de magnésie a également été étudiée. Ting et al.^[23] ont d'ailleurs montré qu'un excès de magnésie permettait d'accroître la vitesse de densification du spinelle. Un excès de magnésie génère des lacunes anioniques qui améliorent la diffusion de l'oxygène, considéré comme l'espèce la moins mobile. Toutefois, il convient de noter que cette surstoéchiométrie en magnésie peut s'accompagner d'un grossissement des grains et des pores plus important.

f. Dopage au TiO_2

Kim et al.^[80] ont étudié l'effet du TiO_2 sur la densification du spinelle $MgAl_2O_4$ pour des taux massiques de dopage supérieurs à 1 %. L'analyse dilatométrique réalisée sur des échantillons dopés a mis en évidence la contribution bénéfique du TiO_2 sur la densification du spinelle. Kim rapporte notamment que son ajout permet d'observer des valeurs de retrait et de densité plus importantes mais surtout d'initier leur densification à plus basse température (1100°C). Les microstructures observées sur les échantillons frittées à 1650°C (2h) révèlent des tailles de grains et de pores très importantes (respectivement voisins de 100 et 5 μm). Néanmoins, il convient de noter que les attaques thermiques réalisées pour révéler les joints de grains semblent inappropriées (4h de palier à 1500°C) et ont pu certainement modifier les microstructures des échantillons.

Benameur^[11] rapportent également qu'un codopage TiO_2 -CaO à hauteur de 150 ppm a conduit à une microstructure homogène, sans porosité intragranulaire présentant une taille de grains plus faible que pour le spinelle pur.

g. Conclusions

La revue bibliographique présente les principaux dopants utilisés pour promouvoir la densification du spinelle. Ces dopants ont été choisis en fonction de leur mode d'action (frittage en phase liquide (LiF), création de lacunes (TiO_2), non-stœchiométrie (MgO).. etc) mais également en fonction de leurs effets sur les microstructures du spinelle (CaO) compte tenu de leur importance vis-à-vis des propriétés optiques. En plus de ces dopants, les influences du NaF et du Sm_2O_3 seront également étudiées. En raison du degré d'oxydation du sodium et du fluor (respectivement +I et -I), le NaF est susceptible de promouvoir la densification du spinelle via la création de lacunes anioniques. L'ajout d'une terre rare tel que le Sm_2O_3 pourrait quant à lui, influencer et limiter la croissance granulaire.

2. Elaboration des crus

a. Choix des poudres

Les 6 dopants sélectionnés sont : le TiO_2 , le MgO , le LiF , le Sm_2O_3 , le NaF et le CaO . Les principales caractéristiques des poudres utilisées sont répertoriées au sein du Tableau 12.

Composé	Référence	Pureté (%)	D ₅₀
TiO_2	Chempur	99,00	30-40 nm
MgO	Cerac	99,95	44 μm
LiF	Normatom Prolabo	99,00	NC
Sm_2O_3	Alfa Aesar	99,90	NC
NaF	Normapur	99,00	NC
$CaCO_3$	Cerac	99,95	44 μm

Tableau 12 : Principales caractéristiques des poudres de dopant

Afin d'obtenir une distribution granulométrique relativement proche de celle de la poudre de spinelle (S30CR – Baikowski), l'ensemble de ces poudres, hormis celle du dioxyde de titane, ont été broyées. Après avoir été broyées à sec dans un broyeur planétaire avec des billes en agate ($\varnothing = 10$ mm) pendant 30 minutes à 300 trs/min, les poudres ont été ensuite broyées par attrition à l'aide de billes de zircone afin de réduire plus encore la taille des grains. Une analyse par microscopie électronique à balayage a ensuite permis d'observer que la taille moyenne des cristallites était de l'ordre du micromètre (Figure 54).

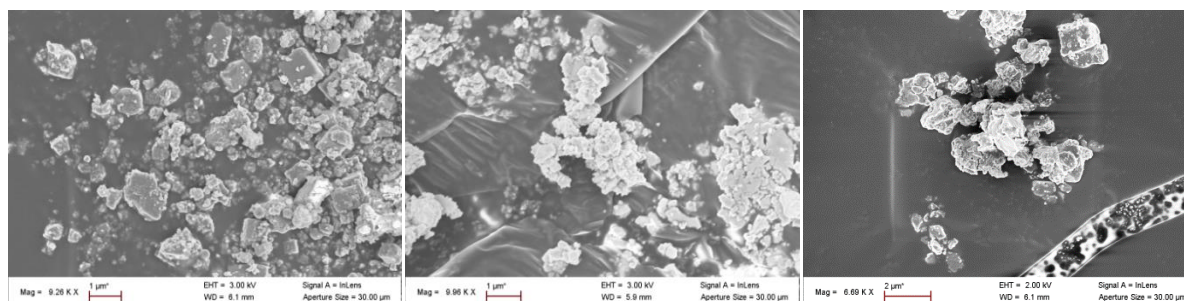


Figure 54 : Micrographies MEB de poudres de dopants après broyage (MgO à gauche ; LiF au centre ; Sm_2O_3 à droite)

b. Elaboration des poudres dopées

Les différents dopages de la poudre de spinelle (S30CR – Baikowski) ont été réalisés selon un protocole dont les étapes sont représentées Figure 55. Un mélange azéotrope est tout d'abord réalisé à partir d'éthanol et de méthyléthylcétone. Dans ce mélange est ajouté la poudre de spinelle ainsi que la quantité de dopant souhaitée. La barbotine obtenue est alors broyées par attrition pendant 30 minutes avec des billes de zircone. La dureté de la zircone étant relativement proche de celle du spinelle (≈ 13 GPa), une légère abrasion des billes au cours de cette étape d'attrition est donc une pollution à la zircone de notre mélange, ne peut être totalement écartée. Un liant organique (Butvar B98) est ensuite ajouté au mélange avant une dernière étape d'homogénéisation réalisée avec un Turbula. Enfin, la poudre, obtenue après

évaporation de la phase liquide, est désagglomérée au mortier puis tamisée. Afin d'avoir une référence, une poudre de spinelle non dopée a été élaborée selon le même protocole.

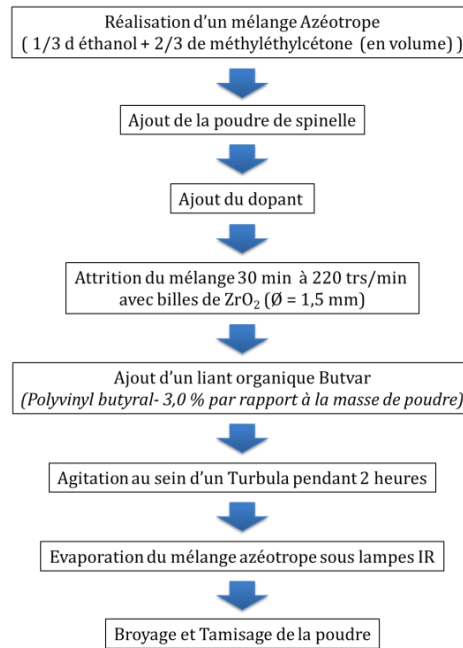


Figure 55 : Différentes étapes du protocole d'élaboration des poudre pure et dopées

Au final, 9 compositions différentes ont été élaborées en suivant ce protocole (% massique) : TiO_2 (0,25 et 1 %), NaF (0,25 et 1 %), CaO (0.5 %), LiF (1 %), Sm_2O_3 (500 ppm et 1 %) et MgO (1,18 % ; 2,38 %). Concernant les dopages au MgO, la première composition correspond à une stœchiométrie théorique où la surstœchiométrie en Al_2O_3 constatée par XRF (Chap 3.1.2.b) est corrigée, la seconde à une surstœchiométrie en MgO équivalente à celle en alumine de la poudre de départ (MgO_{sur}).

c. Mise en forme

La mise en forme d'échantillons cylindriques a été effectuée en deux étapes, une première par pressage uni axial à 100 MPa puis, une seconde, par pressage isostatique à 750 MPa. A l'issue de cette étape, les échantillons subissent un premier traitement thermique à 400°C pendant 2 heures afin d'éliminer le liant organique. Les pastilles obtenues de 8 mm de diamètre ont une densité relative proche de 53 % (masse volumique théorique de 3,578 g/cm³).

3. Etude préliminaire par frittage conventionnel

a. Démarche expérimentale

L'objectif de cette étude est de mesurer l'effet des différents dopants sur la densification et la microstructure du spinelle $MgAl_2O_4$. L'ensemble des échantillons pur et dopés ont été frittés au sein d'un dilatomètre conventionnel (SETARAM) à 1450°C pendant 30 minutes avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Différents paramètres, permettant d'évaluer la capacité du

dopant à impacter sur le comportement au frittage du spinelle, ont été définis et comparés entre eux. En plus des valeurs de retrait et de densité finales, une attention particulière a notamment été portée à trois températures caractéristiques issues des courbes de retrait du spinelle (Figure 56) :

- T_{deb} correspondant à la température du début de retrait, c'est-à-dire la température correspondant à un retrait relatif de 0,5 %
- T_{max} définissant la température pour laquelle la vitesse de densification est maximale
- T_{fin} correspondant à la température associée à la fin de retrait. Cette température a été rattachée arbitrairement à un retrait relatif de 17,5 %

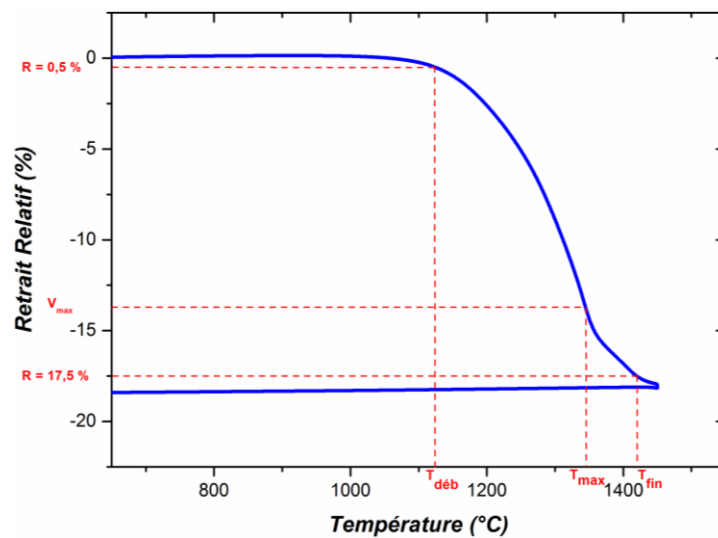


Figure 56 : Représentation des 3 températures caractéristiques sur la courbe de retrait du spinelle pur

L'impact des dopants sur la microstructure du spinelle (taille de grains, croissance exagérée, phases secondaires) a été étudié par microscopie électronique à balayage.

I. Résultats

Les Tableaux 13 et 14 regroupent l'ensemble des données obtenues lors des frittages des échantillons pur et dopés. Il convient de noter que le cycle thermique utilisé pour le frittage en présence de LiF a dû être adapté. En effet, lors des premiers essais réalisés à 1450°C, la densité de l'échantillon dopé au LiF n'excédait pas les 60 %. Deux paliers de 2 heures à 950°C et 1150°C ont donc été ajoutés afin de, respectivement, promouvoir la formation d'une phase liquide, et la vaporisation du LiF. De même, après divers essais, il s'est avéré qu'une température de 1550°C était plus appropriée.

Paramètre	$MgAl_2O_4$ pur	Dopé MgO		Dopé TiO_2		Dopé CaO
$x = (\% \text{ massique ajouté})$	0	1,18	2,38	0,25	1,0	0,5
$T_{\text{déb}} (R = 0,5\%)$	1125°C	1135°C	1135°C	1130°C	1115°C	1160°C
T_{max}	1345°C	1370°C	1350°C	1310°C	1315°C	1415°C
Vitesse de densification max $(g.cm^{-3}.^{\circ}C^{-1}) - V_{\text{max}}$	$1,3.10^{-2}$	$1,6.10^{-2}$	$2,1.10^{-2}$	$2,3.10^{-2}$	$3,1.10^{-2}$	$1,3.10^{-2}$
$T_{\text{fin}} (R = 17,5 \%)$	1420°C	1410°C	1390°C	1390°C	1315°C	1450°C
Retrait relatif final (%)	18,6	18,6	18,4	18,4	17,9	18,1
Densité relative finale (%)	97,8	97,8	97,6	97,8	97,7	96,5
Taille de grains	550 ± 20 nm	900 ± 120 nm	$1,4 \pm 0,2$ μm	830 ± 50 nm	$15,1 \pm 0,8$ μm	410 ± 20 nm
Présence de phases secondaires						
Oui/Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Localisation (PT : Point Triple - G : Grain)	PT	PT	PT	PT	PT + G	PT + G
Quantité	+	++	++	++	+++	+++
Croissance exagérée	Non	Non	Non	Non	Oui	Oui

Tableau 13 : Ensemble des différentes données extraites des courbes dilatométriques et analyses microstructurales des échantillons pur et dopés

Paramètre	MgAl ₂ O ₄ pur	Dopé LiF	Dopé NaF		Dopé Sm ₂ O ₃	
% massique ajouté	0	1	0,25	1	500 ppm	0,25
T _{déb} (R = 0,5%)	1125°C	1150°C	1145°C	1180°C	1135°C	1120°C
T _{max}	1345°C	1465°C	1365°C	1445°C	1350°C	1340°C
Vitesse de densification max (g.cm ⁻³ .°C ⁻¹)	1,3.10 ⁻²	7,4.10 ⁻³	8,7.10 ⁻³	6,6.10 ⁻³	1,2.10 ⁻²	1,4.10 ⁻²
T _{fin} (R = 17,5 %)	1420°C	1550°C			1430°C	1410°C
Retrait relatif final (%)	18,6	18,3	16,4	15,4	18,4	18,8
Densité relative finale (%)	97,8	97,7	88,6	87,2	97,2	98,6
Taille de grains	550 ± 20 nm	1,90 µm	482 ± 50 nm	697 ± 20 nm (au bord) Grains de qq µm (au centre)	560 ± 25 nm	620 ± 20 nm
Présence de phases secondaires	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Localisation (PT : Point Triple - G : Grain)	PT	PT	PT	PT	PT	PT
Quantité	+	+	++	++	++	+++
Croissance exagérée	Non	Non	Non	Oui	Non	Non
Remarques	Microstructure homogène	-Microstructure hétérogène -Bord plus dense que le centre	-Microstructure hétérogène -Bord plus dense que le centre	-Microstructure hétérogène -Bord + dense que le centre	Microstructure homogène	Microstructure Homogène

Tableau 14 : Ensemble des différentes données extraites des courbes dilatométriques et analyses microstructurales des échantillons pur et dopés

Compte tenu des données dilatométriques obtenues et des microstructures observées, différentes informations peuvent être extraites de cette étude. Même si les dopants, hormis le NaF, permettent d'obtenir une densité finale équivalente au spinelle pur, leurs impacts au cours de la densification et sur les microstructures diffèrent.

L'ajout de dopants de types fluorures (NaF et LiF) ou de CaO ralentissent la densification du spinelle. La présence de phases secondaires mais également l'observation d'un grossissement anormal dans le cas du CaO, ou de gradient de densité entre le bord et le centre des échantillons dopés aux fluorures, ne sont pas compatibles avec les propriétés visées. Le Sm_2O_3 , à faible taux, n'affecte ni la courbe de retrait du spinelle ni sa microstructure. En revanche, lorsque le taux atteint 0,25 %, la quantité de phases secondaires formées est beaucoup plus importante.

Aussi, à partir des données dilatométriques, seuls le TiO_2 ($x = 0,25$ et $1,0\%$) et le MgO ($x = 2,38$ %) manifestent un effet important sur la densification du spinelle. En présence de ces deux dopants, la courbe de retrait du spinelle est modifiée et une accélération de la densification est observée à plus basse température. Des retraits relatifs importants, et supérieurs à 17,5 %, sont d'ailleurs obtenus à des températures inférieures de $30^\circ C$ voire de $100^\circ C$ pour le spinelle dopé avec 1 % de TiO_2 (par rapport à la référence pure). Toutefois, compte tenu de la microstructure observée, le dopage avec 1 % de TiO_2 ne semble pas être appropriée. L'analyse MEB a révélé une croissance granulaire exagérée ($G > 15 \mu m$), ainsi que de très nombreuses phases secondaires aux points triples et en zone intragranulaire. Les échantillons dopés à plus faible taux de TiO_2 et avec du MgO présentent des microstructures homogènes avec un grossissement granulaire beaucoup moins prononcé (Figure 57).

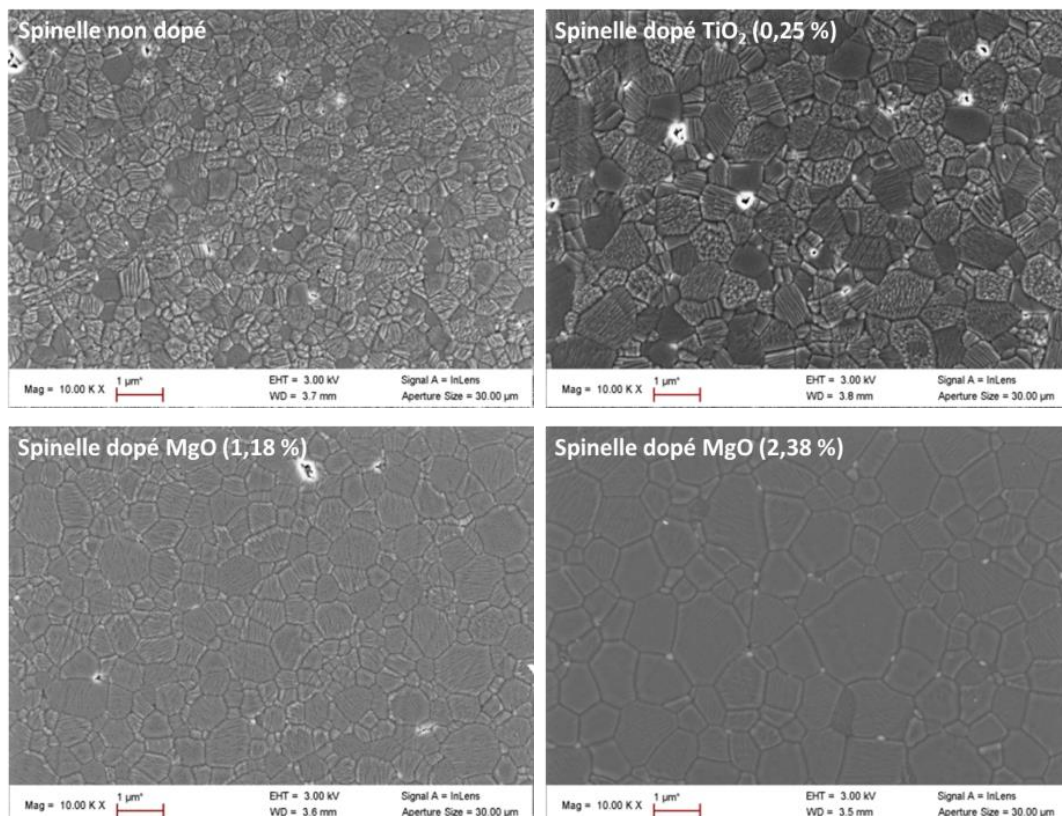


Figure 57 : Micrographies MEB d'échantillons de spinelle pur et dopés au TiO_2 et MgO

Finalement, des phases secondaires ont été observées sur l'ensemble des échantillons dans des proportions plus ou moins importantes (Tableaux 13 et 14). Afin d'identifier la nature de ces secondes phases, une analyse EDS a été réalisée sur l'échantillon TiO_2 (1 %) au sein duquel les précipités sont les plus importants en taille et en nombre (Figure 58). L'utilisation de cette technique, dont le principe est basé sur l'analyse des rayons X émis par l'échantillon suite à l'impact d'un faisceau d'électrons, a permis de révéler la présence de zirconium et de titane au sein de ces secondes phases. En raison des valeurs de dureté relativement proches du spinelle et de la zirconite, la présence du zirconium est vraisemblablement due à une abrasion des billes de zirconite lors de l'étape d'attrition. Afin d'estimer la quantité de zirconite ajoutée au mélange, la masse des billes a été mesurée avant et après l'étape d'attrition réalisée dans les mêmes conditions (masse de poudre, temps, vitesse) que pour l'élaboration des différentes compositions. Par cette méthode, le taux de co-dopage à la zirconite issue de l'abrasion des billes d'attrition a pu être évalué à 2200 ppm.

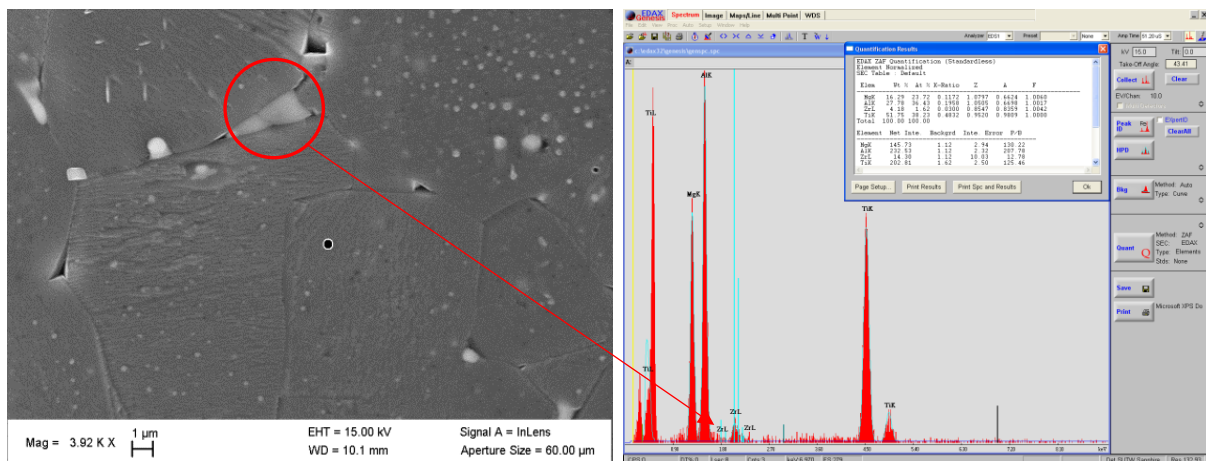


Figure 58 : Micrographie et spectre de la zone analysée par EDS de l'échantillon TiO_2 (1 %)

En raison des propriétés visées, il est impératif de s'affranchir de ces phases secondaires. Cela est d'autant plus important que ces secondes phases sont également susceptibles de se comporter comme des puits de matière qui vont fixer les dopants et potentiellement atténuer leur influence au cours de la densification du spinelle. Afin d'estimer l'impact de la zirconite sur la densification du spinelle pur, une poudre de spinelle pur a été élaborée avec le même protocole mais en utilisant des billes d'attrition en alumine. La courbe de retrait obtenue pour cet échantillon (SPA) fritté selon le même cycle thermique, est comparée à celle obtenue pour le spinelle pur élaboré avec des billes en zirconite (SPZ) (Figure 59 - à gauche).

La courbe de retrait de l'échantillon SPA est similaire à celle de l'échantillon SPZ pour les températures inférieures à 1250°C. Au-delà, une nette accélération de la densification est observée pour l'échantillon SPZ (Figure 59). Concernant les microstructures, plus aucune seconde phase n'est observée pour le SPA et la taille de grain mesurée (440 nm) est inférieure à celle de l'échantillon SPZ (550 nm) (Figure 59 - à droite). Ainsi, même si la présence de zirconite

améliore la densification, il est aussi à l'origine d'une augmentation de la taille des grains et de l'apparition de phases secondaires.

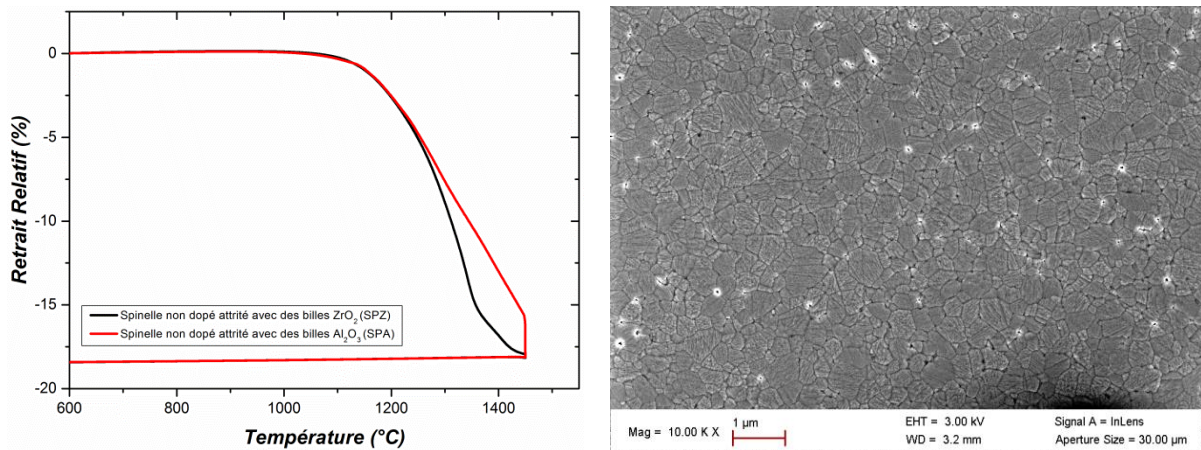


Figure 59 : Comparaison des courbes de retrait obtenues pour les échantillons de spinelle pur en fonction des billes d'attrition utilisées (billes en zircon SPZ et billes en alumine SPA) - Micrographie MEB de la microstructure de l'échantillon SPA

Le dopage au TiO_2 (0,25 %) et le MgO (2,38 %) se sont révélés être les dopants les plus intéressants à l'issue de l'étude préliminaire car ils améliorent la densification du spinelle tout en générant des microstructures homogènes. Cependant, un co-dopage à la zircon a été mis en évidence par analyse EDS. Il est donc primordial d'évaluer la contribution de ces dopants (TiO_2 et MgO) en l'absence de la pollution à la zircon. Pour cela, deux échantillons, élaborés à partir de poudres dopés avec du TiO_2 (0,25 %) et du MgO (2,38 %) et préalablement broyées par attrition avec des billes en alumine, ont été frittés à $1450^\circ C$ (Figure 60).

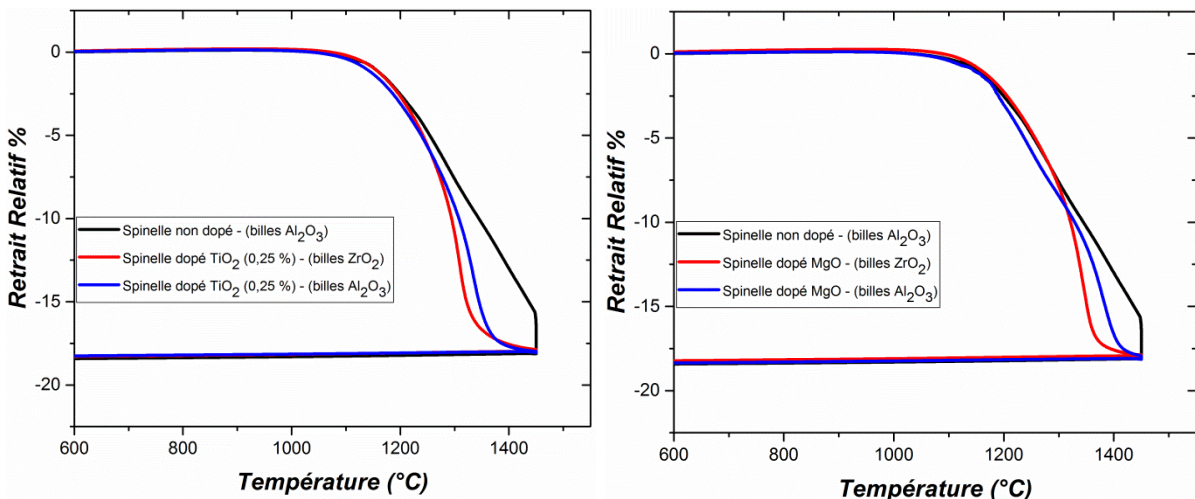


Figure 60 : Comparaison des courbes de retrait des échantillons dopés en fonction des billes d'attrition utilisées

Même si l'impact des dopants TiO_2 et MgO est moindre en absence de la pollution à la zircon, leur ajout permet tout de même de promouvoir la densification du spinelle. L'influence de ces dopants peut être constatée à l'aide des données dilatométriques regroupées au sein du Tableau 15.

Paramètre	MgAl₂O₄ pur	Dopé TiO₂	Dopé MgO
% massique ajouté	-	0,25	2,38
T_{deb} (R = 0,5 %)	1120°C	1110°C	1110°C
T_{max}	1445°C	1335°C	1380°C
Vitesse de densification max (g.cm ⁻³ .°C ⁻¹)	6,3.10 ⁻³	1,6.10 ⁻²	1,35.10 ⁻²
T_{fin} (R = 17,5 %)	1450°C	1385°C	1415°C
Retrait relatif final (%)	18,60	18,4	18,4
Densité relative finale (%)	97,2	98,4	98,7
Taille de grains	440 ± 30 nm	960 ± 150 nm	1100 ± 110 nm
Présence de phases secondaires	Non	Non	Non
Croissance exagérée	Non	Non	Non
Remarques	Microstructure Homogène	Microstructure Homogène	Microstructure Homogène

Tableau 15 : Ensemble des différentes données extraites des courbes dilatométriques et analyses microstructurales des échantillons pur (SPA) et dopés au TiO₂ et MgO élaborés avec des billes d'attrition en alumine

L'analyse MEB de ces échantillons dopés a révélé des microstructures homogènes sans phase secondaire (Figure 61). Bien que toujours supérieures à celle du spinelle pur, les tailles de grains sont équivalentes voire légèrement inférieures à celles observées sur les échantillons co-dopés à la zirconne. Les microstructures des échantillons élaborés avec des billes en alumine étant plus adaptées (absences de phases secondaires) que celles obtenues avec les billes de zirconne, nous avons décidé de ne plus utiliser que des billes en alumine pour la suite de l'étude.

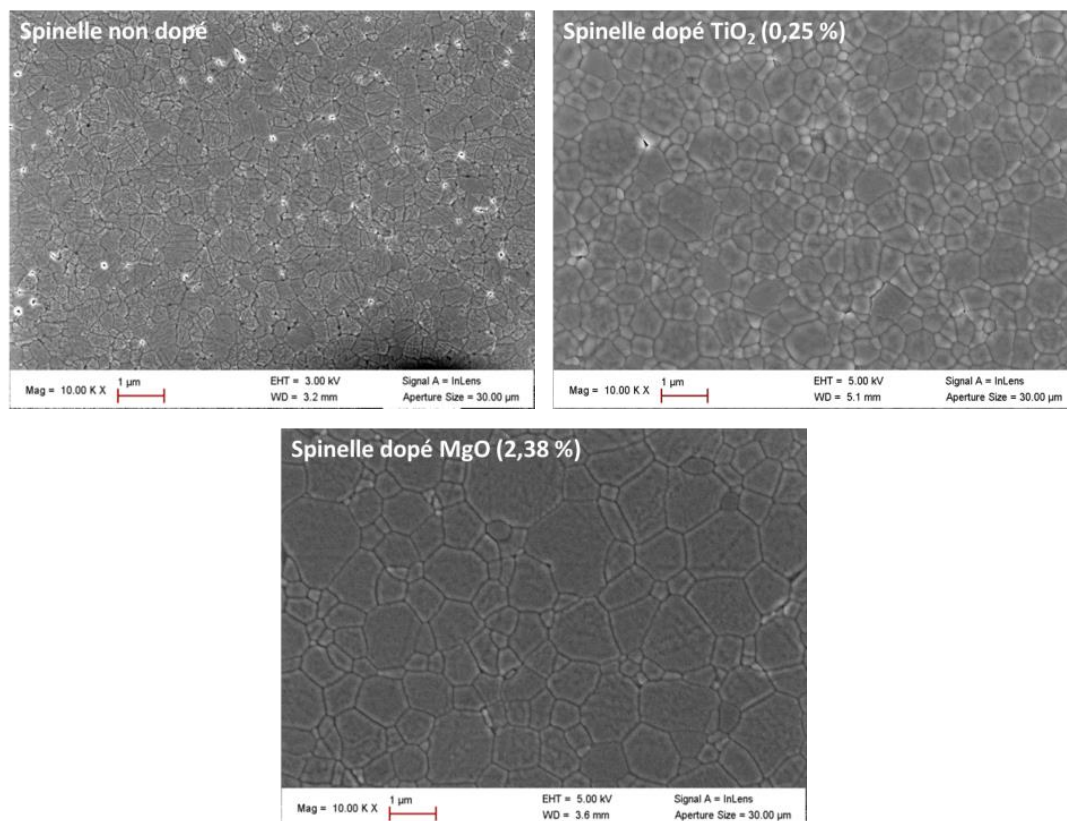


Figure 61 : Micrographie MEB de spinelle pur et dopés au TiO₂ et MgO (billes attrition en Al₂O₃)

4. Etude comparative entre le frittage conventionnel et micro-ondes du spinelle dopé

a. Sélection des dopants

Le choix s'est porté sur ces deux dopants (TiO_2 et MgO) du fait d'un possible couplage spécifique avec le rayonnement micro-ondes. Lorsque TiO_2 est porté à hautes températures sous air, Ti^{4+} se réduit partiellement en Ti^{3+} [80]. Cette réduction partielle engendre la formation de différents défauts (lacunes d'oxygène, interstitiels) qui confèrent un comportement semi-conducteur au TiO_2 . De ce fait, un couplage particulier entre le dopant et le rayonnement micro-ondes peut être attendu. La mise en solution du MgO au sein du spinelle va générer la création de lacunes d'oxygène (Chapitre 1-I.4.b). Des défauts neutres électriquement ($2Mg'_{Al} - V_O^{\bullet\bullet}$), que l'on pourra assimiler à des dipôles, vont se former et se mettre à osciller à hautes fréquences sous l'action du champ électromagnétique. Par conséquent, un couplage spécifique micro-ondes-dipôles peut être envisagé.

b. Frittage micro-ondes des échantillons dopés

i. Etude dilatométrique

Les échantillons dopés au TiO_2 (0,25 % en masse) et au MgO (MgO_{sur}) ont été frittés au sein de la cavité micro-ondes 2,45 GHz équipée du dispositif de dilatométrie optique présenté au Chapitre 2. Afin d'étudier les effets sur la densification du spinelle par chauffage micro-ondes, les échantillons dopés ($\varnothing = 13$ mm) ont été frittés selon le même cycle thermique que l'échantillon pur. Ainsi, ces échantillons ont été traités à 1400°C pendant 30 minutes avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. En parallèle, deux autres échantillons ($\varnothing = 6$ mm) ont également été frittés selon le même cycle thermique au sein d'un dilatomètre conventionnel (Setsys 16/18, SETARAM, France). Il convient de préciser une nouvelle fois ici que les retraits considérés en chauffage micro-ondes et conventionnel sont respectivement mesurés sur le diamètre et l'épaisseur de la pièce. Le Tableau 16 regroupe les données dilatométriques obtenues pour les frittages micro-ondes et conventionnels des échantillons dopés.

Echantillon	Frittage Micro-ondes		Frittage Conventionnel	
	Retrait Relatif	Densité Relative	Retrait Relatif	Densité Relative
Dopé TiO_2(0.25%)	18,46	98,48	18,74	98,66
Dopé MgO_{sur}	18,16	97,75	18,23	98,2

Tableau 16 : Comparaison des valeurs de retrait et densité relatives obtenues pour les échantillons dopés en frittage micro-ondes et conventionnel

Les valeurs de retrait et de densité obtenues en frittage micro-ondes sont très proches de celles des échantillons frittés par voie conventionnelle. Toutefois, comme l'attestent les courbes de retrait (Figure 62), corrigées en tenant compte de la dépendance en température de

l'émissivité (Chapitre 2), l'impact des dopants TiO_2 et MgO sur la densification du spinelle est plus marqué en frittage micro-ondes. En effet, quel que soit le dopant utilisé, les courbes de retrait obtenues en frittage micro-ondes sont décalées de manière significative vers les basses températures par rapport aux mêmes courbes de retrait en conventionnel. Ce résultat est assez remarquable et mérite une analyse plus fine pour identifier le ou les mécanismes physico-chimiques pouvant l'expliquer.

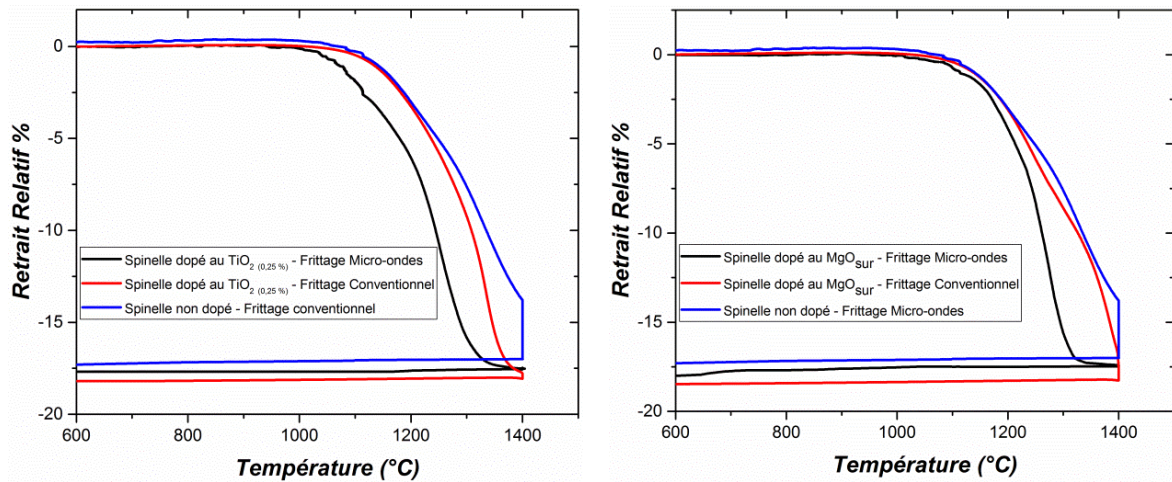
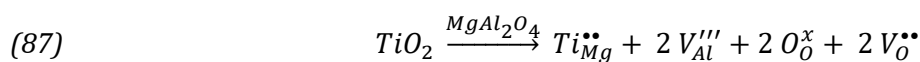
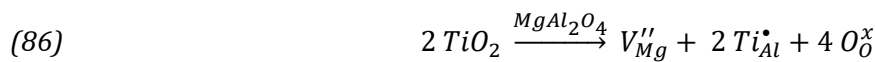


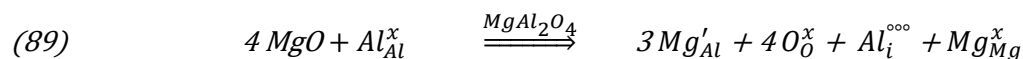
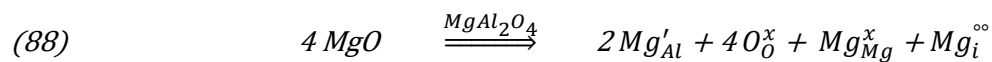
Figure 62: Comparaison des courbes de retrait obtenues pour les échantillons dopés au $TiO_{2(0.25\%)}$ (à gauche) et au MgO_{sur} (à droite) en frittage micro-ondes et conventionnel

Tout d'abord, le dopage avec TiO_2 ou MgO s'accompagne de la création de défauts ponctuels (lacunes, interstitiels). Ces défauts peuvent être formulés en utilisant la notation de Kröger et Vink suivant les différentes équations ci-dessous.

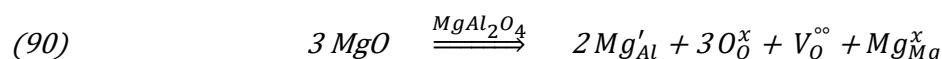
Dopage au TiO_2



Dopage au MgO (si défauts de Frenkel majoritaires) :



Dopage au MgO (si défauts de Schottky majoritaires) :



Ces équations indiquent très clairement la possibilité de créer des lacunes cationiques (V''_{Mg} , V'''_{Al}) et/ou anioniques ($V^{\circ\circ}_O$). De même, l'association, par exemple, de lacunes cationiques chargées négativement et d'espèces en substitution chargées positivement, peut constituer des dipôles électriques, susceptibles d'interagir préférentiellement avec le champ électrique micro-ondes. La Figure 63 (à droite) représente schématiquement, en guise d'illustration, la

formation d'un dipôle constitué d'une lacune sur le réseau Mg^{2+} (V''_{Mg}) et de deux cations Ti^{4+} occupant un site Al^{3+} (Ti^*_{Al}).

Plusieurs travaux rapportent le rôle essentiel que jouent ces lacunes, et en particulier les lacunes anioniques sur les mécanismes de diffusion, et donc de frittage de $MgAl_2O_4$. Par exemple, Meng et al.[89] ont étudié la contribution à l'absorption micro-ondes de défauts ponctuels dans un solide ionique de NaCl dopé au Ca^{2+} . Dans cette étude, l'auteur décompose la partie complexe de la constante diélectrique ϵ'' , associée aux pertes diélectriques, en fonction des différentes contributions suivantes :

$$(91) \quad \epsilon'' = \epsilon''_{ci} + \epsilon''_{rd} + \epsilon''_p$$

Où ϵ''_{ci} correspond à la contribution de la conduction ionique, ϵ''_{rd} est associée à la relaxation diélectrique et ϵ''_p est liée à la contribution des phonons.

La contribution liée à la conductivité électrique ϵ''_{ci} est directement proportionnelle à la concentration des lacunes anioniques n_a et cationiques n_c comme cela est exprimé dans la relation suivante :

$$(92) \quad \epsilon''_{ci} = \frac{n_c e^2 b^2 v_o}{\omega \epsilon_0 k T} e^{-\Delta g_{m,c}/kT} + \frac{n_a e^2 b^2 v_o}{\omega \epsilon_0 k T} e^{-\Delta g_{m,a}/kT}$$

avec n_c la densité de lacunes cationiques libres, n_a la densité de lacunes anioniques, b la longueur de saut probable des lacunes, v_o la fréquence de saut, $\Delta g_{m,c}$ et $\Delta g_{m,a}$ les énergies libres nécessaires au saut d'un cation et d'une lacune, ω la fréquence du rayonnement micro-ondes, ϵ_0 la permittivité du vide, k la constante de Boltzman et T la température .

Ainsi, cette équation montre le rôle essentiel joué par le taux de défauts de type lacunes sur la capacité d'un solide à absorber l'énergie micro-ondes.

Aussi, comme déjà mentionné, sous l'effet de forces électrostatiques, des défauts voisins de charges opposées peuvent s'associer, pour former des paires électriquement neutres assimilables à des dipôles (Figure 62 – a droite). En présence du rayonnement micro-ondes, ces dipôles vont se mettre à osciller et contribuer aux pertes diélectriques du matériau. Meng et al.[89] ont d'ailleurs observée une élévation de ϵ'' du NaCl dopé au Ca^{2+} et exposé à un rayonnement de fréquence très proche de celle utilisée pour notre étude (2.2 GHz) (Figure 63 à gauche).

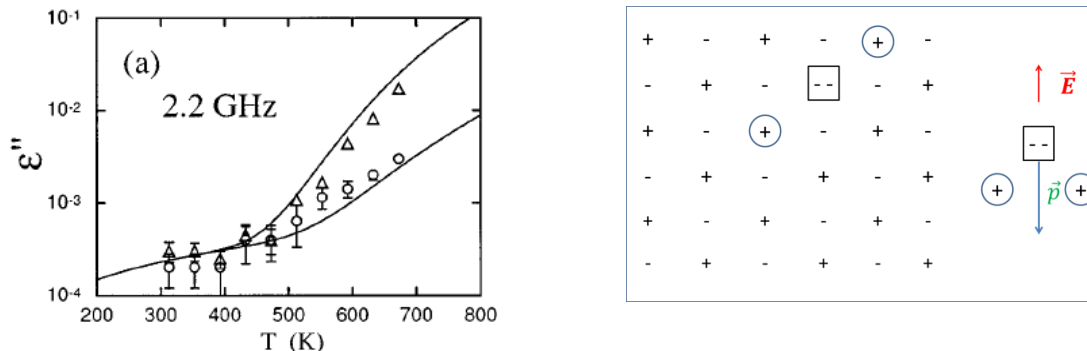


Figure 63 : Comparaison de l'évolution de ϵ'' du NaCl pur (o) et dopé au Ca^{2+} (Δ) en fonction de la température à 2.2 GHz (à gauche) - Schéma illustrant la création d'un dipôle sous l'effet d'un champ électrique E

Même si les travaux de Meng et al.^[89] portaient sur un cristal ionique (NaCl), les mécanismes évoqués peuvent très probablement également intervenir dans un cristal iono-covalent tel que le spinelle $MgAl_2O_4$.

Par conséquent, le dopage consécutif à l'ajout de TiO_2 ou de MgO se traduit par une augmentation des pertes diélectriques, liée en définitive à une augmentation de la concentration de défauts ponctuels (lacunes, ions en interstitiel...). Ces espèces sont donc susceptibles d'interagir préférentiellement avec le champ électrique, et d'apporter par conséquent une force motrice supplémentaire pour la diffusion. Ce raisonnement, à défaut de constituer une démonstration, permet au moins d'apporter des éléments de réponse possibles aux résultats expérimentaux observés, c'est-à-dire à la diminution de la température de frittage du spinelle dopé en présence du champ micro-ondes.

ii. Microstructure des pièces frittées

L'analyse par microscopie électronique à balayage des échantillons dopés a révélé, quel que soit le procédé de frittage utilisé, des microstructures relativement homogènes avec une porosité essentiellement intergranulaire (*Figure 64*). Les tailles de grains de ces échantillons ont été estimées en moyenne à 875 nm pour le spinelle dopé au MgO et à 780 nm pour celui dopé au TiO_2 . Pour rappel (cf Chapitre 3), la taille moyenne des grains des échantillons purs était voisine de 400 nm (350 nm en micro-ondes à 1400°C et 440 nm à 1450°C en conventionnel). Les ajouts de magnésie ou d'oxyde de titane engendrent donc un léger grossissement granulaire par rapport au spinelle pur. Néanmoins, ce dernier point est à nuancer car les densités sont légèrement supérieures ici.

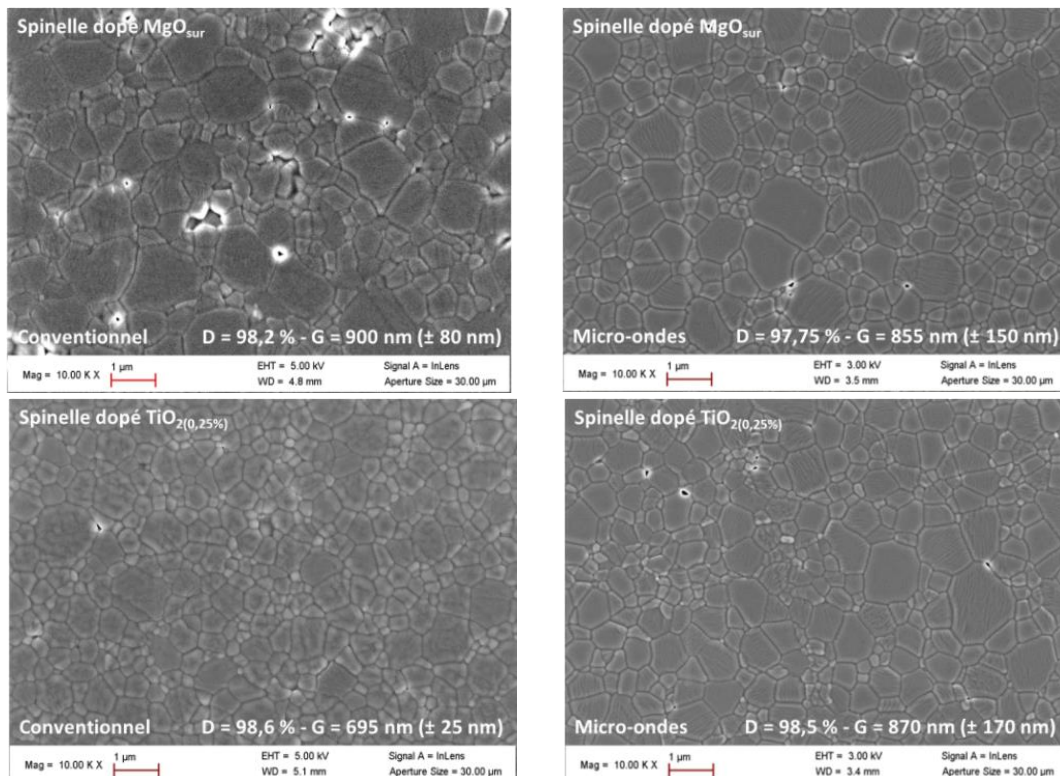


Figure 64 : Micrographies MEB des échantillons dopés et frittés par chauffage conventionnel et micro-ondes

L'analyse des courbes de retrait et des microstructures des échantillons dopés et frittés par micro-ondes a permis de mettre en évidence des différences et des similitudes avec celles obtenues par voie conventionnelle :

- Les ajouts de TiO_2 et du MgO améliorent la densification du spinelle aussi bien en frittage conventionnel qu'en micro-ondes. Néanmoins, cet effet est amplifié et observé à plus basse température lors du frittage micro-ondes. L'hypothèse d'une interaction préférentielle des espèces chargées (lacunes, interstitiels, cation en substitution) avec le champ électrique pourrait expliquer l'accélération de la densification observée pour le frittage micro-ondes des échantillons dopés.
- Les microstructures des échantillons dopés sont homogènes, sans seconde phase et présentent une porosité essentiellement intergranulaire. Les tailles de grains observées sont, quant à elles, supérieures à celles des échantillons purs, quel que soit le procédé de frittage employé, mais n'excèdent pas le micromètre.

A l'issue de cette étude comparative des échantillons dopés (MO/CV), l'oxyde de titane apparaît être un dopant intéressant et plus approprié que MgO . En effet, l'effet de MgO comme dopant se traduit par une courbe de retrait très abrupte (en particulier en micro-ondes), ce qui peut entraîner des difficultés à contrôler la microstructure finale de nos pièces. Par conséquent, une étude plus approfondie a été menée en choisissant l'oxyde de titane. La partie suivante traite donc de l'impact de TiO_2 sur le frittage du spinelle (trajectoires de frittages et mécanismes de densification).

5. Influence du TiO_2 sur la densification du spinelle

a. Trajectoire de frittage du spinelle dopé au TiO_2

Les trajectoires de frittage du spinelle dopé ont été déterminées pour chacune des techniques de frittage puis comparées à celle obtenue pour l'échantillon pur (trajectoire unique). Différents cycles thermiques ont été réalisés, à des températures allant de $1150^\circ C$ à $1400^\circ C$, afin que les échantillons obtenus recouvrent l'ensemble de la gamme de densité. La densité et la taille de grains de ces échantillons ont ensuite été mesurées respectivement par les méthodes d'Archimède et des intercept de Mendelson. La Figure 65 regroupe quelques exemples de microstructures d'échantillons dopés au $TiO_{2(0,25\%)}$.

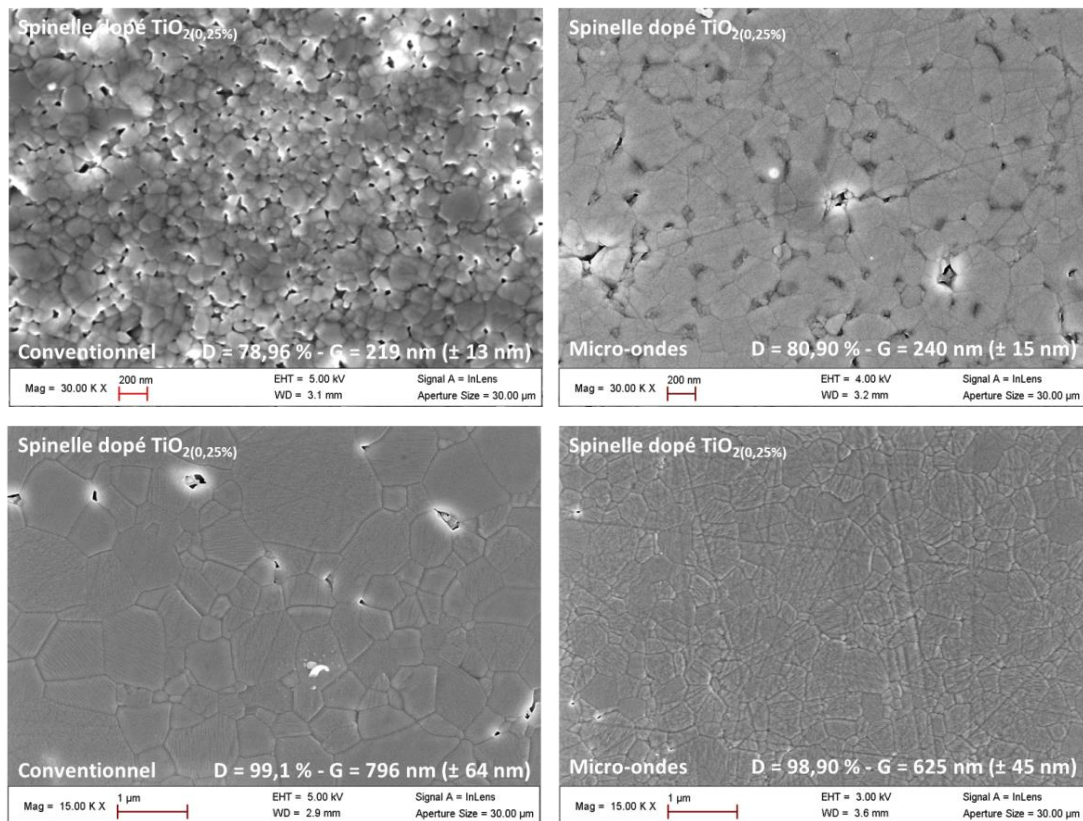


Figure 65 : Micrographies MEB d'échantillons de spinelle dopés au $\text{TiO}_2(0,25\%)$ et frittés par voie conventionnelle et micro-ondes

Les trajectoires de frittage obtenues pour le spinelle dopé par voie conventionnelle et micro-ondes sont relativement proches (Figure 66 – à gauche). Une nouvelle fois, l'ensemble des points expérimentaux adoptent une seule et même trajectoire de frittage et ce, quelle que soit la technique de frittage utilisée. Le procédé micro-ondes ne semble donc pas avoir une influence particulière sur la microstructure finale du spinelle dopé au $\text{TiO}_2(0.25\%)$.

La Figure 66 (à droite) représente les trajectoires de frittage du spinelle pur et dopé. Les trajectoires de frittage étant uniques quelle que soit la technique utilisée, ces dernières rassemblent l'ensemble des échantillons frittés. Même si les protocoles de mise en forme utilisés pour les échantillons dopés et purs diffèrent, puisqu'ils sont respectivement élaborés par pressage et coulage, tout effet lié au procédé de mise en forme a pu être écarté avec l'obtention d'une trajectoire de frittage identique pour du spinelle pur coulé et pressé (Annexe 2). La Figure 66 (à droite) constitue donc une comparaison directe entre la trajectoire du spinelle dopé avec TiO_2 et celle du matériau pur (présentée Chapitre 3).

Bien que la taille de grains mesurée sur des échantillons de densités comprises entre 80 et 93 % soit légèrement supérieure pour l'échantillon dopé, la trajectoire de frittage est relativement proche de celle du spinelle pur. Ainsi, la trajectoire de frittage du spinelle dopé peut également être décomposée en deux phases distinctes au cours desquelles la microstructure évolue différemment. Pour la première, la taille de grain évolue peu sur une large gamme de densité comprise entre 60 et 96 %. Lors de la seconde phase, au contraire, les grains grossissent très rapidement sur une gamme de densité beaucoup plus étroite. Ainsi, même si les

tailles de grains mesurées sur les échantillons dopés lors de l'étude dilatométrique comparative suggérait un grossissement granulaire plus important (900 nm pour le dopé et 450 nm pour le pur), il n'est pas si aisé de mesurer l'effet du TiO_2 sur la croissance granulaire du spinelle pour des densités élevées.

En revanche, ces trajectoires de frittage soulignent que la microstructure d'un échantillon dopé au TiO_2 dense à 95-96%, c'est-à-dire avec la densité ciblée pour le traitement HIP, est très proche de celle du spinelle pur

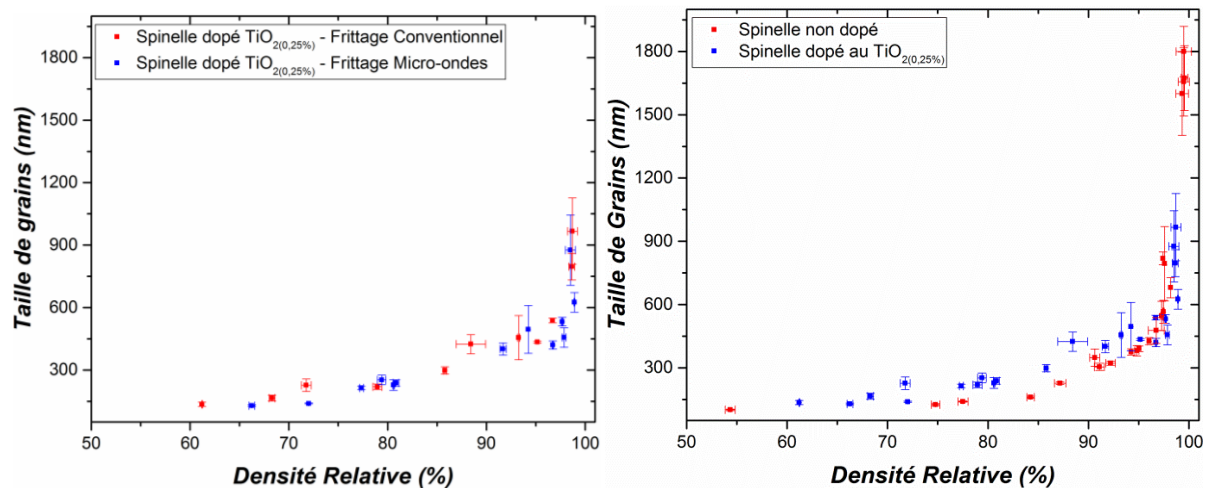


Figure 66 : Comparaisons des trajectoires de frittage obtenues en conventionnel et micro-ondes pour le spinelle dopé au $TiO_2(0,25\%)$ (à gauche) - Comparaison des trajectoires de frittage obtenues pour le spinelle pur et dopé au $TiO_2(0,25\%)$ (à droite)

b. Détermination des mécanismes de densification

Les mécanismes prépondérants à la densification du spinelle dopé au TiO_2 ont été déterminés en utilisant la loi de retrait (Chapitre 3 -3.a). Pour cela, deux échantillons dopés au TiO_2 ont été frittés par voie conventionnelle et micro-ondes en isotherme à $1125^\circ C$. Le logarithme du retrait de température, mesuré sur le palier de température, est ensuite tracé en fonction de celui du temps de maintien. Le coefficient directeur obtenu permet ensuite de discriminer la nature du mécanisme prépondérant (0,33 pour de la diffusion aux joints de grains et 0,5 pour de la diffusion en volume). La Figure 67 représente l'évolution du logarithme du retrait en fonction de celui du temps lors du frittage conventionnel (à gauche) et micro-ondes (à droite) du spinelle dopé au TiO_2 .

Les coefficients de régression obtenus pour le frittage conventionnel et micro-ondes, après régression linéaire, sont respectivement égaux à 0,33 et 0,50. La densification du spinelle dopé est donc gouvernée par de la diffusion aux niveaux des joints de grains lors du frittage conventionnel. En revanche, le coefficient directeur proche de 0,50 suggère que le mécanisme de densification prépondérant des premiers stades du frittage micro-ondes du spinelle est de la diffusion en volume. Ce point peut également être relié au possible couplage entre les défauts

ponctuels localisés au sein du cristal de $MgAl_2O_4$ (en volume) et du champ \vec{E} du rayonnement micro-ondes.

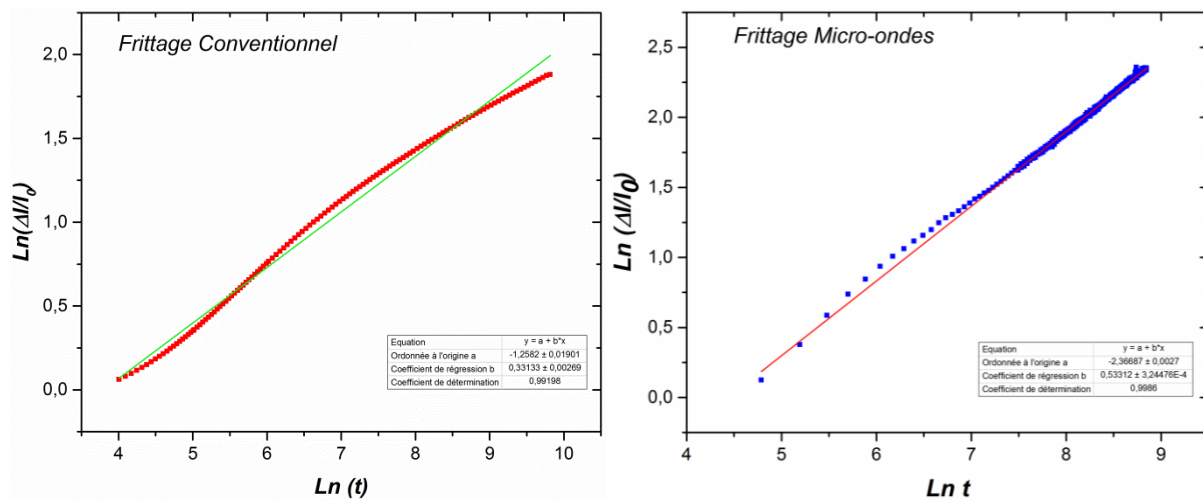


Figure 67 : Evolutions du logarithme du retrait en fonction de celui du temps lors du frittage conventionnel (à gauche) et micro-ondes (à droite) du spinelle dopé au TiO_2

Les modèles développés par Bernard Granger et al.^[79] ont de nouveau été exploités pour déterminer le mécanisme contrôlant la densification quel que soit le stade du frittage. Toutefois, en raison de trop faibles valeurs de coefficients de régression ($R^2 < 0,95$), cette méthode n'a pas permis de discriminer la nature du mécanisme prépondérant à la densification. L'obtention d'incertitudes élevées sur les tailles de grains pourrait être à l'origine de ces faibles coefficients. En effet, la taille des grains du spinelle dopé étant plus dispersée pour un même échantillon, la taille de grains moyenne calculée est moins représentative.

L'exploitation des lois de retrait suggère donc un mécanisme prépondérant à la densification différent lors du frittage micro-ondes du spinelle dopé au TiO_2 . En effet, pour ce dernier la densification semble gouvernée par la diffusion en volume tandis qu'elle est contrôlée par la diffusion aux joints de grains pour le frittage conventionnel du spinelle dopé ainsi que pour ceux du spinelle pur quel que soit le procédé utilisé.

Une analyse par diffraction des rayons X (anticathode en cuivre : $\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ - $\lambda_2 = 1,5443 \text{ \AA}$) a été réalisée sur un échantillon de spinelle dopé au TiO_2 dont la densité avoisine 96 %. L'affinement structural du diffractogramme obtenu (Figure 68), par la méthode de Rietveld, a permis de confirmer l'absence de phases secondaires et a mis en évidence une légère diminution du paramètre de maille en présence de TiO_2 . En effet, alors que le paramètre de maille d'un échantillon pur, déterminé par la même méthode, est égal à $8,0826 \text{ \AA}$, celui de l'échantillon dopé au TiO_2 est de $8,0788 \text{ \AA}$.

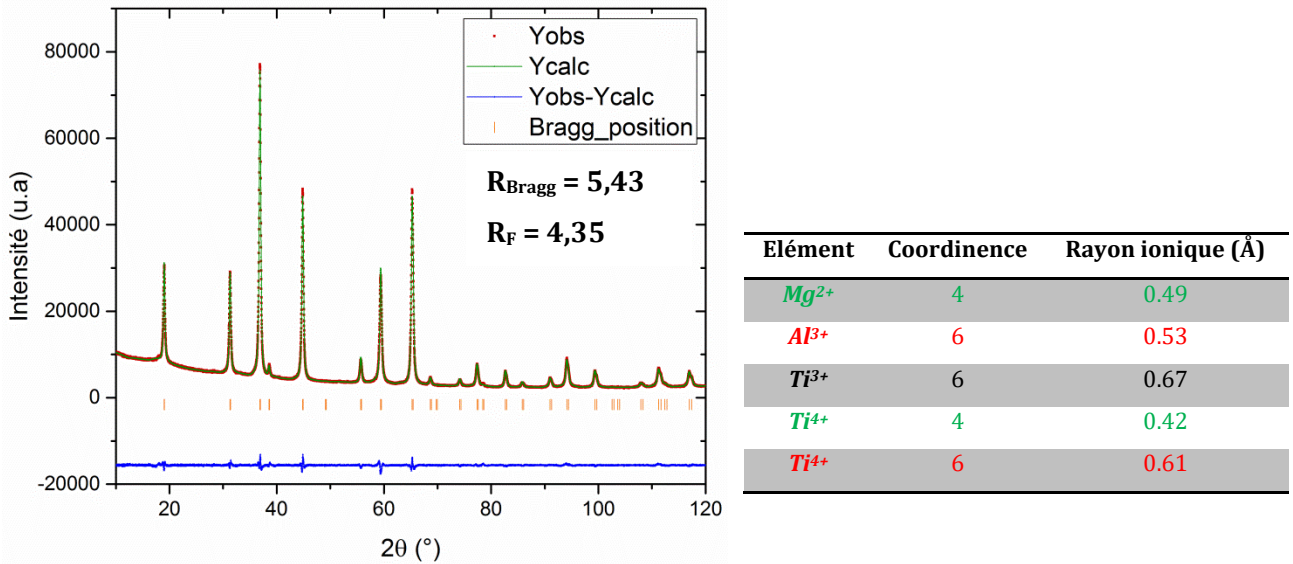
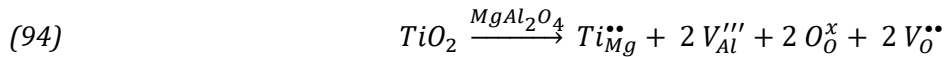
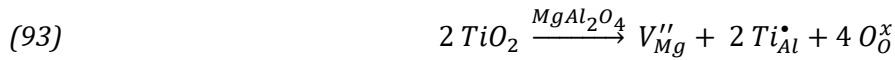
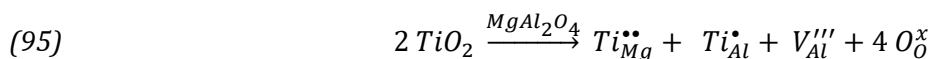


Figure 68 : Diffractogramme d'un échantillon de spinelle dopé au TiO_2 (0,25 %) (Cu) -
Tableau 16 regroupant les rayons ioniques^[2] des différents cations susceptibles d'être présents au sein de la structure spinelle

En raison d'une trop faible quantité de TiO_2 ajoutée, il n'a pas été possible de calculer le taux d'occupation des différents sites cristallographiques et donc de déterminer celui au sein duquel s'incorpore le titane. Les 2 possibilités d'incorporation du Ti^{4+} au sein de la structure spinelle, c'est-à-dire dans un site tétraédrique ou octaédrique peuvent être exprimées à l'aide des relations de Kröger et Vink suivantes :



La diminution du paramètre de maille observée et les valeurs des rayons ioniques des différents cations suggèrent une substitution du Mg^{2+} par le Ti^{4+} en coordinnence 4 (Tableau 16). Néanmoins, cette hypothèse s'accompagne simultanément de la création de lacunes cationiques V_{Al}''' et anioniques $V_O^{\bullet\bullet}$. Cette situation n'est pas très favorable énergétiquement. Une incorporation du Ti^{4+} au sein d'un site octaédrique, occupé en partie par Al^{3+} , apparaît être plus probable, bien que le rayon du $R_{Ti^{4+}}^{VI}$ (Ti^{4+}) soit supérieur à celui de $R_{Al^{3+}}^{VI}$ (Al^{3+}) en coordinnence 6 (en rouge dans le Tableau 16). La diminution du paramètre de maille du spinelle pourrait être due à une contraction de la maille liée à la création de lacunes cationiques (V_{Al}'''). Enfin, l'hypothèse d'une insertion simultanée du Ti^{4+} en site tétraédrique et octaédriques peut être également émise comme l'ont suggéré Lim et al.^[90] En effet, après avoir mis en évidence, par analyse XPS, la coexistence du Ti^{3+} et Ti^{4+} au sein du spinelle dopé avec TiO_2 , ils ont proposé le schéma suivant :



Ainsi, même si l'hypothèse émise par Lee et al. est probable, l'incorporation du Ti^{4+} exclusivement en site octaédrique constitue, du point de vue de la chimie du solide, l'hypothèse

la plus raisonnable. Le dopage du spinelle avec l'oxyde de titane génère donc des lacunes cationiques V''_{Mg} qui faciliteront la densification. Le mécanisme gouvernant cette densification diffère, néanmoins, selon la technique de frittage utilisée. Contrôlée par de la diffusion aux niveaux des joints de grains pour le frittage conventionnel, la densification est, au contraire, gouvernée par de la diffusion en volume pour le frittage micro-ondes. Une diffusion en volume prédominante par chauffage micro-ondes pourrait être donc liée à un couplage spécifique entre les dipôles ($V''_{Mg} + 2 Ti^{\bullet}_{Al}$) et le champ électrique.

c. Evolution de la porosité ouverte au cours du frittage

Afin de mesurer l'influence éventuelle du dopage avec TiO_2 sur la fermeture de la porosité du spinelle, l'évolution du taux de porosité ouverte des échantillons dopés a été tracée en fonction de la densité relative pour les deux procédés. On constate que, quel que soit le procédé utilisé, la porosité se ferme suivant la même trajectoire. La Figure 69 (à gauche) montre l'évolution de la porosité ouverte en présence ou non de TiO_2 quel que soit le procédé de frittage utilisé. Bien qu'elles paraissent relativement similaires, la fermeture de la porosité de l'échantillon dopé avec TiO_2 , observée pour des densités comprises entre 85 et 92 %, semble moins abrupte que celle de l'échantillon pur (Figure 69 - à droite). Ce résultat est néanmoins à prendre avec précaution en raison des incertitudes de mesures.

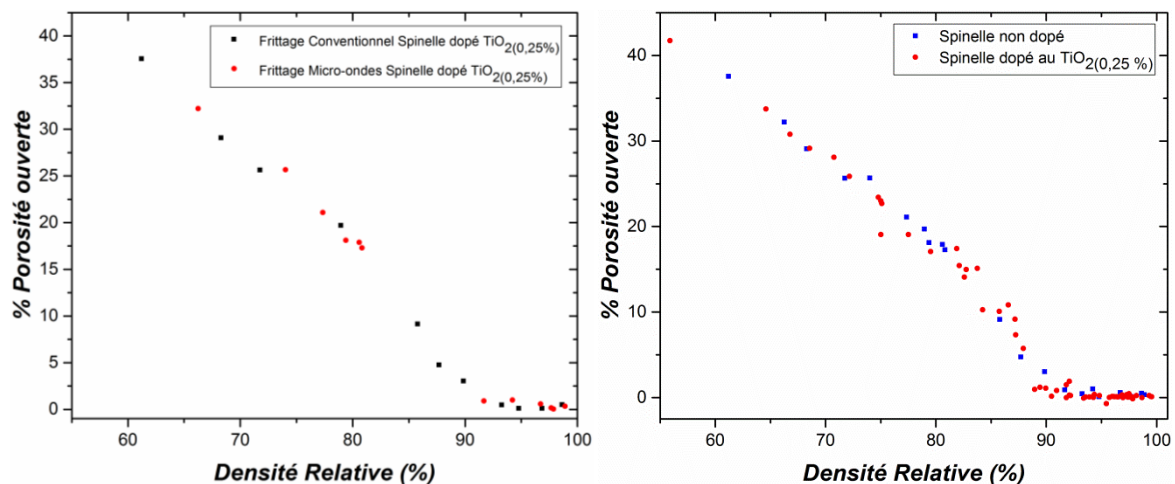


Figure 69 : Comparaison de l'évolution de la porosité du spinelle dopé en fonction du procédé de frittage (à gauche) et par rapport à celle obtenue pour le spinelle pur (à droite)

6. Echantillon dopé pré-HIP

Après avoir étudié les effets du dopage avec TiO_2 sur la densification du spinelle, il convient de s'assurer que les microstructures d'un échantillon dopé soient compatibles avec le traitement HIP en vue de produire des pièces transparentes. Il s'agit de vérifier qu'un échantillon dopé avec TiO_2 et de densité voisine à 96 %, présente une microstructure homogène, sans seconde phase et une porosité fermée intergranulaire. Différentes analyses ont donc été réalisées sur un échantillon dopé, fritté par voie conventionnelle à 1350°C sans palier avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. La densité et le taux de porosité ouverte ont été déterminés par

la méthode des 3 pesées (Archimède). Comme l'atteste le très faible taux de porosité ouverte mesuré (0,33 %), la porosité est pratiquement totalement fermée lorsque la densité est de l'ordre de 96,4 % (Tableau 17).

Cycle Thermique	Masse Volumique	Densité Relative	Porosité Totale	Porosité Fermée	Porosité Ouverte
1350°C- 10°C/min Sans palier	3,45 g/cm ³	96,4 %	3,60 %	3,27 %	0,33 %

Tableau 17 : Valeurs de densités et de taux de porosité ouverte d'un échantillon de spinelle dopé au TiO_2

La microstructure a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) (Figure 70). Les micrographies obtenues révèlent une microstructure relativement homogène, sans seconde phase et avec une porosité uniquement localisée aux niveaux des joints de grains. Concernant la taille de grains, celle-ci a été estimée, par la méthode des intercept de Mendelson, à 515 nm. Pour rappel, la taille de grains d'un échantillon de spinelle pur (Chapitre 3.2) présentant la même densité était de 450 nm. Les tailles de grains mesurées sont donc relativement voisines et le dopage avec de l'oxyde de titane ne s'accompagne pas d'une croissance granulaire exagérée.

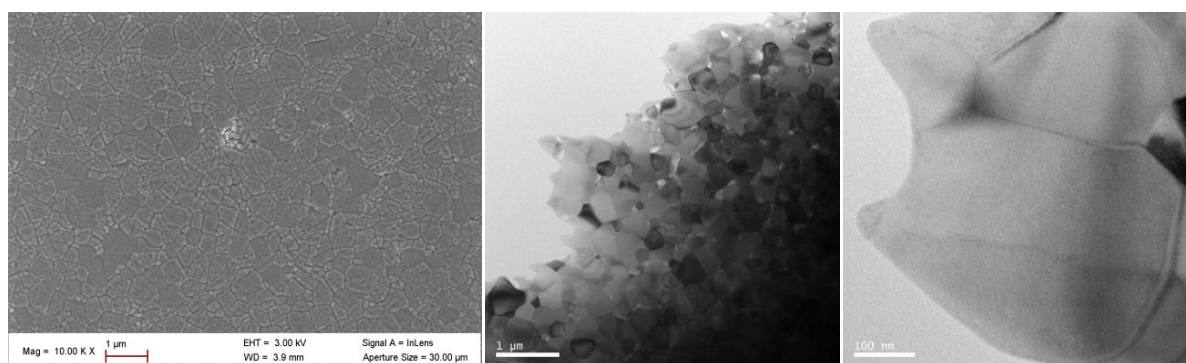
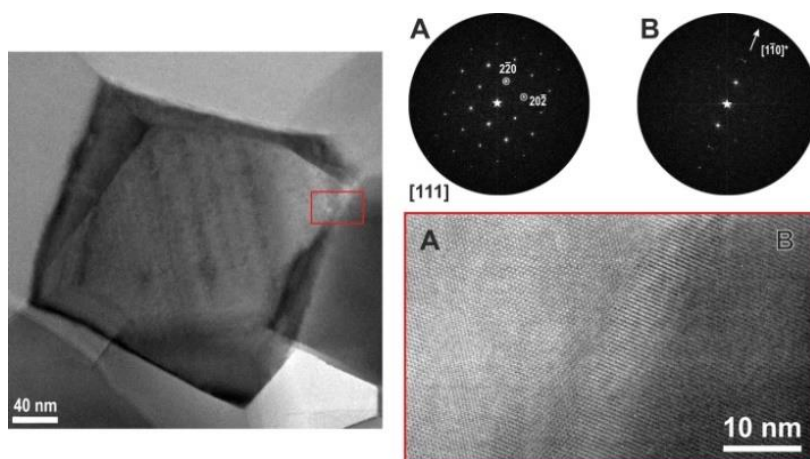


Figure 70 : Micrographies MEB et TEM de l'échantillon de spinelle dopé au TiO_2 d'une densité de 96,4 % (Analyse réalisée par Philippe Boullay (CRISMAT))

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage et l'analyse de diffraction des rayons X (5.b) n'ont pas révélé la présence de phase secondaire au sein de l'échantillon dopé au TiO_2 . La microscopie électronique à transmission a confirmé l'absence de seconde phase et a également permis de s'assurer de la « propreté » des joints de grains (Figure 71).



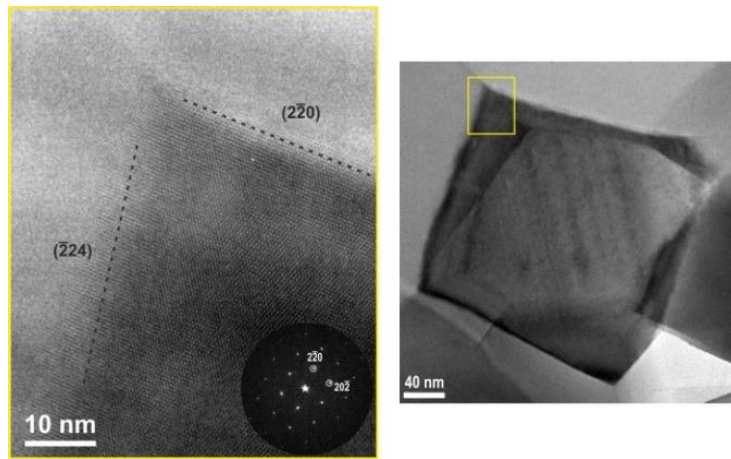


Figure 71 : Micrographies M.E.T d'un échantillon de spinelle dopé au TiO_2 (zones A et B)

Au vu des résultats des différentes analyses réalisées sur cet échantillon, le dopage avec TiO_2 permet d'obtenir des microstructures a priori compatibles avec un post-traitement HIP. Afin de mesurer l'influence de ce dopant sur les propriétés optiques et mécaniques du spinelle, un échantillon dense à 96 %, fritté par voie conventionnelle, a subi un traitement HIP (1500°C - 100 MPa - 5 heures). A l'issue de ce traitement thermique, l'échantillon, initialement blanc, est apparu opaque et totalement noir (Figure 72 -A). Afin de vérifier que l'opacité de l'échantillon n'était pas due à la formation de phases secondaires, ou la mise en place d'une porosité intragranulaire au cours du traitement HIP, la microstructure de l'échantillon a été analysée par microscopie électronique à balayage. Même si les microstructures (Figure 72) révèlent une croissance granulaire exagérée, l'absence de phase secondaire et de porosité intragranulaire démontre que la microstructure de l'échantillon n'est pas à l'origine de pertes optiques. Initialement noir et opaque, l'échantillon est d'ailleurs apparu légèrement translucide à la suite de l'attaque thermique réalisée sous air (1200°C - 5 min). (Figure 72 - B).

La coloration noire de l'échantillon pourrait être due à une réduction partielle du Ti^{4+} en Ti^{3+} , consécutive à l'atmosphère utilisée au cours du traitement HIP. Cette réduction pourrait, en effet, modifier les propriétés électriques du spinelle et induire des niveaux d'impuretés dans le gap du spinelle. Ces niveaux sont susceptibles de générer une conduction électrique partielle et donc de conférer un caractère semi-conducteur au matériau. La comparaison des valeurs de résistivité d'un échantillon dopé avec TiO_2 avant et après le traitement HIP permettrait de confirmer cette hypothèse.

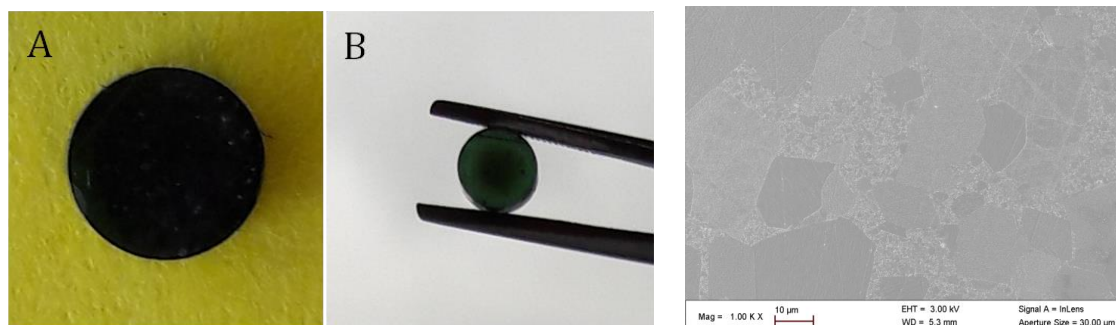


Figure 72: Aspect du cœur de l'échantillon à l'issue du traitement HIP (A) ; Aspect de l'échantillon après l'attaque thermique (B) - Micrographie MEB de l'échantillon dopé après le traitement HIP

II. Etude de l'influence de l'atmosphère de frittage

1. Etat de l'art

L'utilisation d'atmosphères de frittage particulières peut, comme l'ajout de dopant, générer des défauts qui vont promouvoir la densification du spinelle et/ou engendrer des microstructures particulières. Ainsi, Matsui et al.^[91] ont étudié le frittage du spinelle $Mg_nAl_2O_4$ légèrement sur stœchiométrique en Al_2O_3 à $1800^\circ C$ sous une atmosphère fortement réductrice (sous H_2). Leur travaux ont révélé l'existence d'une zone riche en Al_2O_3 aux abords de la surface et d'une diminution du rapport $[Al_2O_3]/[MgO]$ vers le centre de l'échantillon. Ce phénomène qu'ils attribuent à l'évaporation du MgO , est alors à l'origine d'une microstructure hétérogène composée de zones poreuses (au centre) et d'une zone totalement densifiée en surface. Pour tenter d'expliquer l'origine de ce phénomène, Ting et al.^[92] ont étudié l'influence d'une modification de la pression partielle en oxygène (sous vide et atmosphères réductrices) au cours du frittage de spinelles $MgO.nAl_2O_4$ avec n compris entre 0,9 et 1,2. Leurs travaux ont mis en évidence une amélioration de la densification du spinelle aux abords de la surface des échantillons lorsque le frittage est réalisé sous vide ou sous atmosphères réductrices à des températures supérieures à $1600^\circ C$. Au niveau des cinétiques de retrait, cela se traduit par une accélération de la densification jusqu'à ce que des taux de densification de 75 % soient atteintes. Au-delà, un ralentissement est observé et la vitesse de densification devient même inférieure à celle des échantillons frittés sous air. Cette densification hétérogène engendre alors une microstructure en « sandwich » décomposable en trois régions (I : surface, II : zone intermédiaire, III : centre) avec des tailles de grains distinctes (Figure 73).

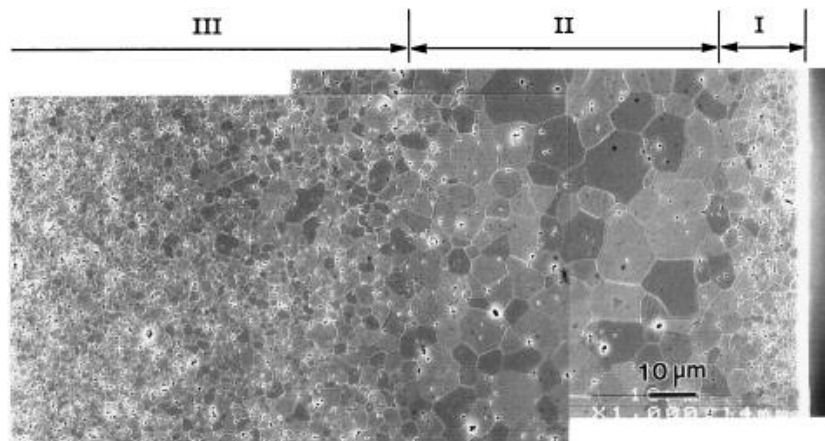
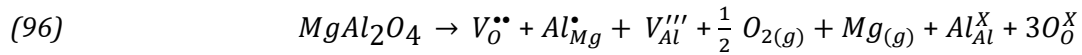


Figure 73 : Micrographies MEB illustrant la microstructure en "sandwich" d'échantillons de spinelle frittés sous vide ou sous atmosphères réductrices^[92]

L'analyse par diffraction des rayons X réalisée sur différentes parties d'un échantillon stœchiométrique fritté sous vide ($1650^\circ C - 5h$) a confirmé les résultats de Matsui et al.^[91], soit l'observation d'une diminution du rapport $[Al_2O_3]/[MgO]$ due à une évaporation du MgO . Ils

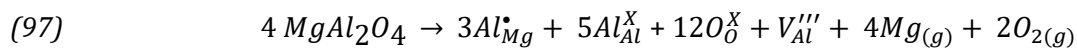
expliquent ce phénomène par la mise en place de différentes réactions que l'on peut décrire via la notation de Kroger et Vink^[92].

Tout d'abord, une première équation permet de modéliser la décomposition du MgO et la formation de défauts ponctuels engendrée au sein d'un spinelle stœchiométrique fritté sous une faible pression partielle d'oxygène :



La diffusion de l'oxygène étant considérée comme le facteur limitant la densification, le fait d'augmenter la concentration en lacunes anioniques explique naturellement l'effet positif de l'atmosphère réductrice sur cette densification.

Avec l'évaporation progressive du MgO, un excès d'alumine apparaît et les principaux défauts ponctuels sont les lacunes cationiques $V_{Al}^{\prime\prime\prime}$.



La présence unique des lacunes cationiques dans le spinelle riche en alumine serait donc à l'origine du ralentissement de la densification observé dès le stage intermédiaire du frittage ($d > 75\%$).

Ainsi, la revue bibliographique souligne les effets importants de la pression partielle en oxygène aussi bien sur la densification que sur la microstructure du spinelle. La partie suivante sera consacrée à l'étude de son influence sur le frittage du spinelle pur mais aussi dopé avec TiO₂ réalisé à des températures plus faibles.

2. Influence de la pression partielle en oxygène

a. Démarche expérimentale

L'objectif de cette étude est de mesurer l'influence de la pression partielle en oxygène sur la densification et la microstructure du spinelle MgAl₂O₄. L'ensemble des échantillons purs et dopés ont été frittés au sein d'un dilatomètre conventionnel (SETARAM) à 1450°C pendant 30 minutes avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous différentes atmosphères. Le débit de gaz a été fixé à 50 mL/min.

A l'issue de chaque frittage, l'impact de l'atmosphère sur la microstructure des échantillons purs et dopés a été analysé par microscopie électronique à balayage. Une analyse par diffraction des rayons X a également été réalisée afin de s'assurer de l'absence de phases secondaires.

b. Résultats

A l'issue des différents frittages, il convient tout d'abord de noter, que les échantillons obtenus présentent un aspect différent en fonction de l'atmosphère utilisé. Alors que les échantillons purs et dopés frittés sous air sont blancs, ceux frittés sous atmosphères réductrices

présentent une coloration grise plus ou moins prononcée. Une différence apparaît sous atmosphère réductrice entre les échantillons purs et dopés : les échantillons purs sont légèrement grisés et présentent une « couronne » plus foncée sur le bord tandis que les dopés sont gris foncés.

La Figure 74 représente les courbes de retrait obtenues sous 3 différentes atmosphères (**Flux air** : mélange à 80 % N_2 et 20 % O_2 / **H₂ (10 %)** : mélange à 90 % Ar et 10 % H_2 / **H₂ (1 %)** : mélange à 99 % Ar et 1 % H_2) pour les échantillons purs et dopés avec TiO_2 .

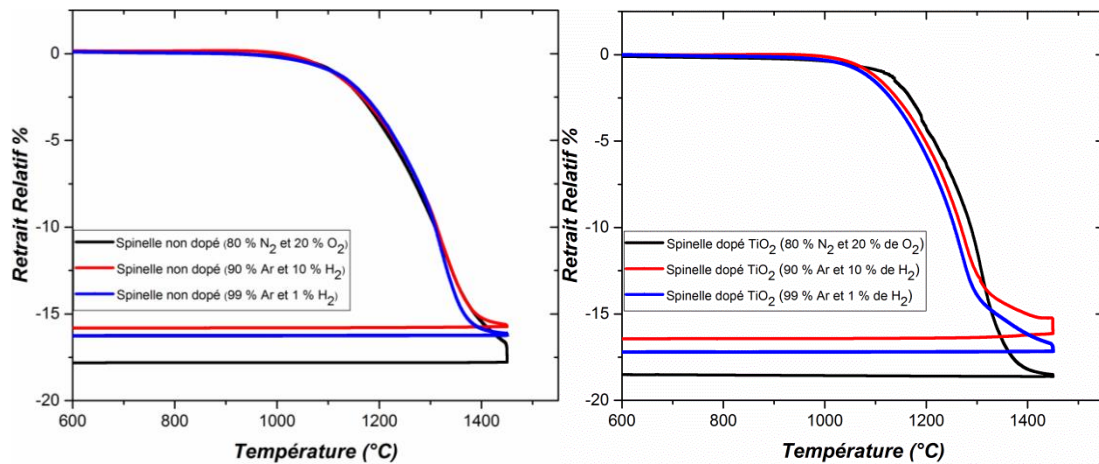


Figure 74 : Courbes de retrait obtenues sous différentes atmosphères pour les échantillons purs (à gauche) et dopés au TiO_2 (à droite)

L'utilisation d'atmosphères réductrices ne permet pas d'obtenir des valeurs de retraits et densité comparables à celles des échantillons frittés sous flux d'air (Tableau 18), mais semble tout de même avoir un effet sur la densification du spinelle pur et dopé (Figure 74). Pour l'échantillon pur, une accélération de la densification est observée entre 1300 et 1350 °C (entre 10 et 15 % de retrait), chez les échantillons frittés sous mélange Ar- H_2 . Cet effet est d'ailleurs plus marqué lorsque le taux d'hydrogène est de 1 %. Pour les échantillons dopés avec TiO_2 , l'effet de l'atmosphère se manifeste nettement plus tôt puisqu'une amélioration de la densification est observée dès 1100°C ($R \approx 0$ %) jusqu'à 1300 °C ($R \approx 15$ %). Pour des valeurs de retrait supérieures à 15 %, que ce soit pour l'échantillon pur ou celui dopé, un ralentissement est observé et la vitesse de densification devient inférieure à celles des échantillons frittés sous air.

Atmosphère	Spinelle pur			Spinelle dopé avec TiO_2 (0,25 %)		
	Flux Air	H_2 (10%)	H_2 (1%)	Flux Air	H_2 (10%)	H_2 (1%)
Retrait Relatif (%)	17,8	15,9	16,3	18,3	16,5	17,3
Densité Relative (%)	97,2	90,6	91,7	97,0	94,4	95,5

Tableau 18 : Valeurs de retrait et de densité finales des échantillons purs et dopés

Une analyse par diffraction des rayons X (anticathode en cuivre : $\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ - $\lambda_2 = 1,5443 \text{ \AA}$) a été réalisée sur chaque échantillon à l'issue des différents frittages. L'affinement structural des diffractogrammes obtenus (Figure 75), par la méthode de "Pattern Matching", a permis de confirmer l'absence de phase secondaire et n'a pas mis en évidence une modification significative du paramètre de maille en fonction des différentes atmosphères utilisées. Les affinements avec les paramètres de maille associés sont présentés en annexes (Annexe 3 et 4).

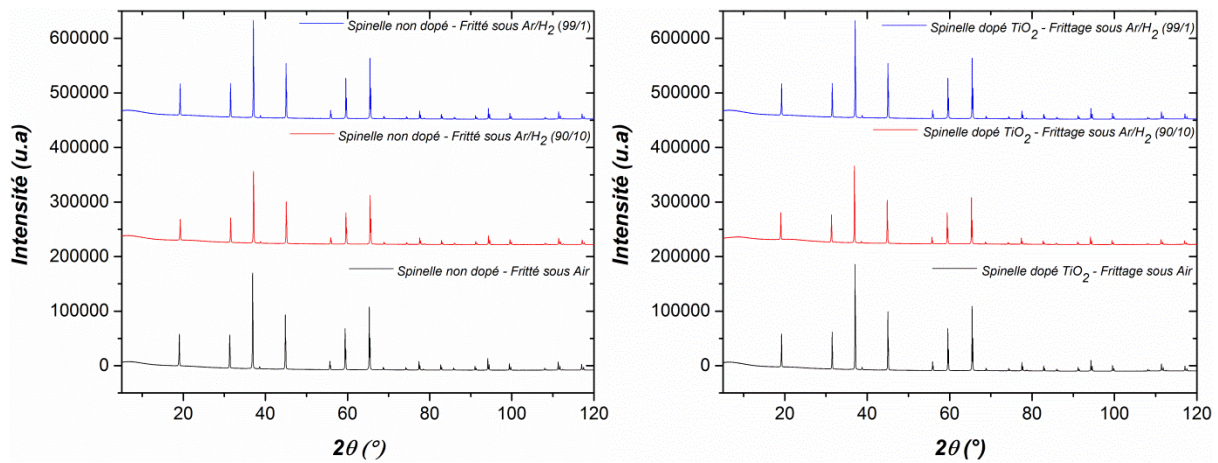


Figure 75 : Diffractogrammes obtenus pour les échantillons non dopés (à gauche) et dopés au TiO_2 (à droite) frittés sous différentes atmosphères

L'analyse par microscopie électronique à balayage a révélé pour les échantillons purs et dopés frittés sous air, une microstructure homogène sans seconde phase avec des tailles de grains respectives de 540 et 800 nm. Au contraire, l'ensemble des échantillons frittés sous atmosphères réductrices (purs et dopés) présentent des microstructures très hétérogènes. Les micrographies MEB (Figure 76) montrent les différentes microstructures observées au bord (à gauche) et au centre (à droite) des échantillons purs et dopés avec TiO_2 frittés sous un mélange Ar/H_2 (99 % / 1 %). Dans les deux cas, les échantillons présentent un bord densifié et un centre poreux composé de plus petits grains. Ce phénomène, encore plus marqué sur les échantillons frittés sous 10 % de H_2 (microstructures Annexe 5 et 6), rappelle les observations de Matsui et al^[91,92].

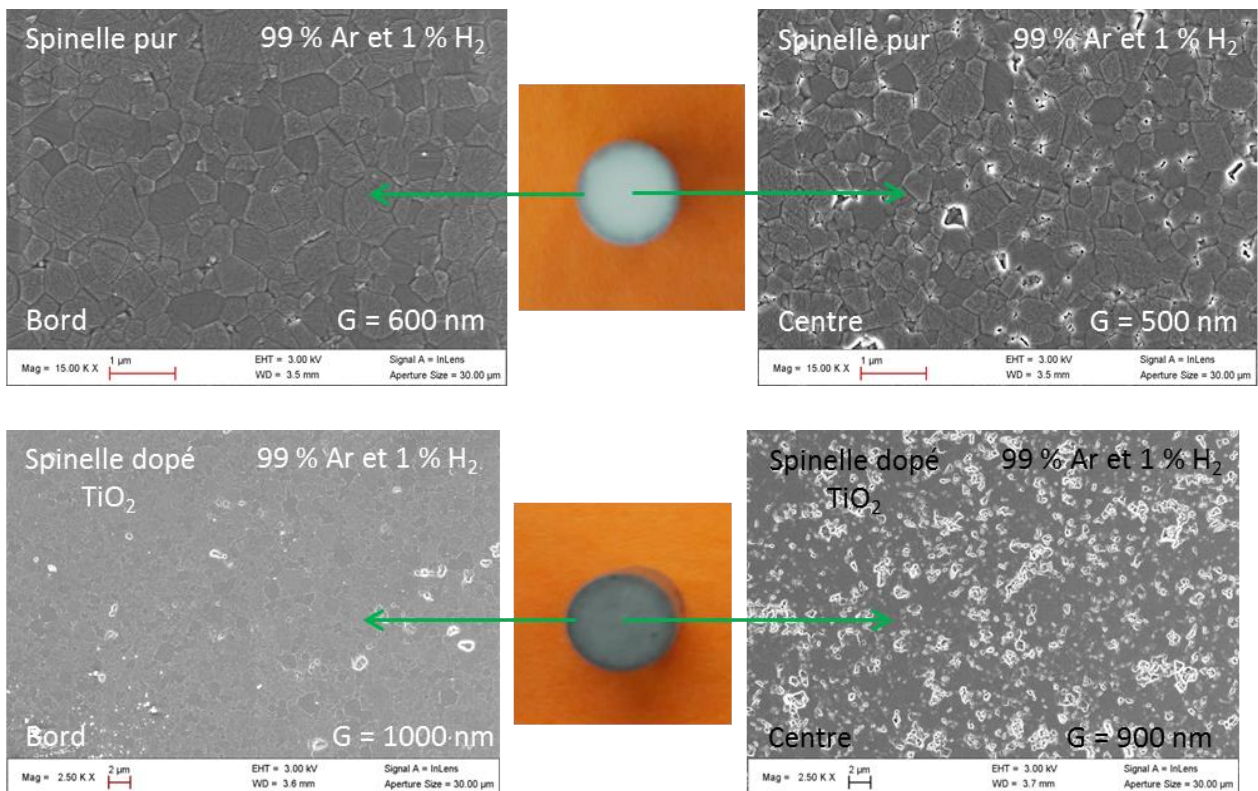


Figure 76 : Photographies et micrographies MEB observées sur le bord (à gauche) et au centre (à droite) des échantillons purs et dopés frittés sous 1 % de H_2

Ces microstructures mettent clairement en évidence une cinétique de densification différente entre le bord et le centre des échantillons frittés sous atmosphères réductrices. La réduction partielle de la surface va, en effet, promouvoir la densification du bord des échantillons *via* la création de défauts ponctuels. Cela se traduit, au niveau des cinétiques de retrait, par l'accélération de la densification observée entre 10 et 15 % pour l'échantillon pur et l'amélioration de la densification pour celui dopé avec TiO_2 (Figure 74). Au fur et à mesure que le bord se densifie, une « couronne » se forme et piège la porosité présente au centre de l'échantillon. La vitesse de densification diminue alors progressivement pour devenir inférieure, en fin de frittage, à celle des échantillons frittés sous air (Figure 74). Un phénomène de densification rapide de la couronne vient donc inhiber la densification du cœur des pièces sous atmosphères réductrices.

c. Optimisation du cycle thermique

Même si une réduction de la pression partielle influe sur la densification du spinelle pur et dopé, les microstructures obtenues au terme de ces premiers essais ne sont pas compatibles avec l'obtention de bonnes propriétés optiques. Afin d'avoir des microstructures plus homogènes, différents cycles thermiques ont été réalisés sous atmosphère réductrice Ar- H_2 (99 % - 1 %). L'influence de paliers de préfrittage (à 1000°C) de différentes durées sous Ar- H_2 (99 % - 1 %) au cours de frittages réalisés sous air a tout d'abord été investiguée. Les courbes de retrait et microstructures des échantillons purs et dopés n'ont cependant pas présentés de différences significatives avec celles obtenues avec le même cycle thermique réalisé intégralement sous air.

L'effet de l'abaissement de la vitesse de chauffe de 10 à 2 °C/min a également été étudié car celle-ci peut amplifier les hétérogénéités microstructurales lorsqu'elle est trop élevée. La Figure 77 montre les courbes de retrait de spinelle pur et dopé frittés sous Ar- H_2 (99 % - 1 %) en fonction des différentes vitesses de chauffe. On peut y remarquer logiquement que l'utilisation d'une vitesse de chauffe de 2°C/min permet d'améliorer considérablement la densification du spinelle pur et dopé. Les valeurs de retrait et de densité finales restent néanmoins relativement proches de celles obtenues lors des frittages réalisés à 10 °C/min.

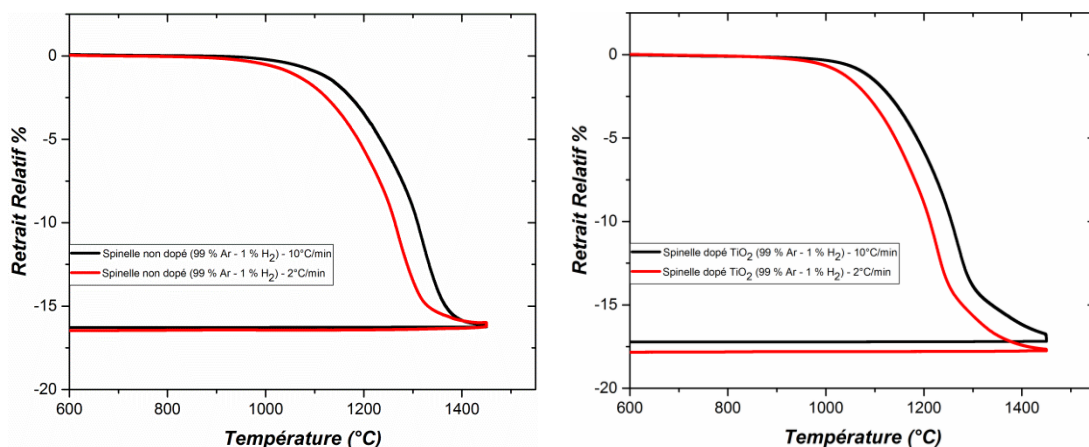


Figure 77 : Influence de la vitesse de chauffe sur les courbes de retrait d'échantillons de spinelle purs (à gauche) et dopés avec TiO_2 (à droite) frittés sous un mélange Ar- H_2 (99 % - 1 %)

L'analyse par microscopie électronique à balayage a révélé des microstructures très différentes (Figure 77). Pour le spinelle pur, l'abaissement de la vitesse de chauffe n'a pas permis d'obtenir une microstructure homogène sur l'ensemble de l'échantillon. En effet, le centre présente une porosité plus importante et un début de grossissement anormale est observé. En revanche, les micrographie MEB du bord et du centre de l'échantillon dopé avec TiO_2 révèlent une microstructure nettement plus homogène que celle observée sur ceux frittés à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Aucune phase secondaire n'est d'ailleurs observée et la porosité est essentiellement en position intergranulaire.

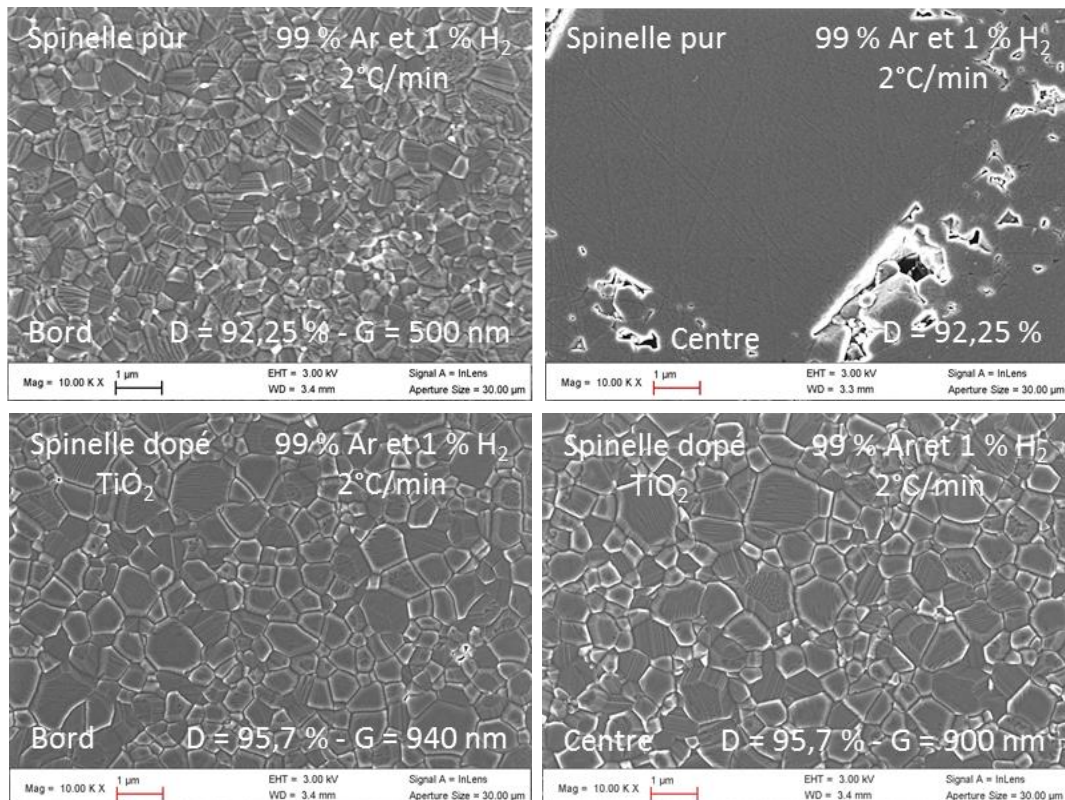


Figure 77 : Micrographies MEB d'échantillons de spinelle pur et dopé avec TiO_2 frittés à $2^\circ\text{C}/\text{mn}$ sous Ar-H_2 (99 % - 1 %)

Même si les microstructures obtenues pour l'échantillon dopé avec TiO_2 semblent compatibles avec un post traitement HIP en vue d'obtenir des céramiques transparentes, la taille de grains moyenne est supérieure à celle de l'échantillon pur. Afin de limiter ce grossissement granulaire, l'impact de l'atmosphère (Ar 99 % - H_2 1%) a également été étudiée sur un cycle thermique réalisé sans palier à 1350°C avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Il s'agit du cycle thermique, réalisé sous air, déterminé lors de l'étude (Chapitre 4 - I-6) permettant d'obtenir des échantillons dopés compatibles avec un traitement HIP.

La Figure 78 représente les courbes de retrait obtenues pour des échantillons dopés avec TiO_2 obtenues sous flux d'air à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et sous Ar-H_2 (99 % - 1 %) à 10 et $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Une nette amélioration de la densification du spinelle dopé avec TiO_2 est une nouvelle fois observée sous Ar-H_2 (99 % - 1 %). Les valeurs de retrait et de densité finales sont d'ailleurs, cette fois ci, très proches de celles obtenues pour l'échantillon dopé fritté sous air.

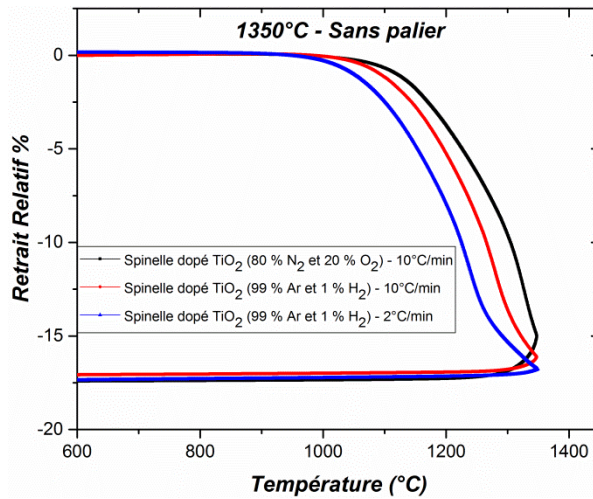


Figure 78 : Courbes de retrait obtenues pour des échantillons dopés avec TiO_2 frittés à $1350^\circ C$ sous air et sous $Ar-H_2$ (99 % - 1 %)

L'analyse par microscopie électronique à balayage des échantillons frittés sous (Ar 99 % - H_2 1%) a révélé des microstructures homogènes avec cette fois ci une taille de grains proche d'échantillons pur ou dopé frittés sous air avec le même cycle (Figure 79).

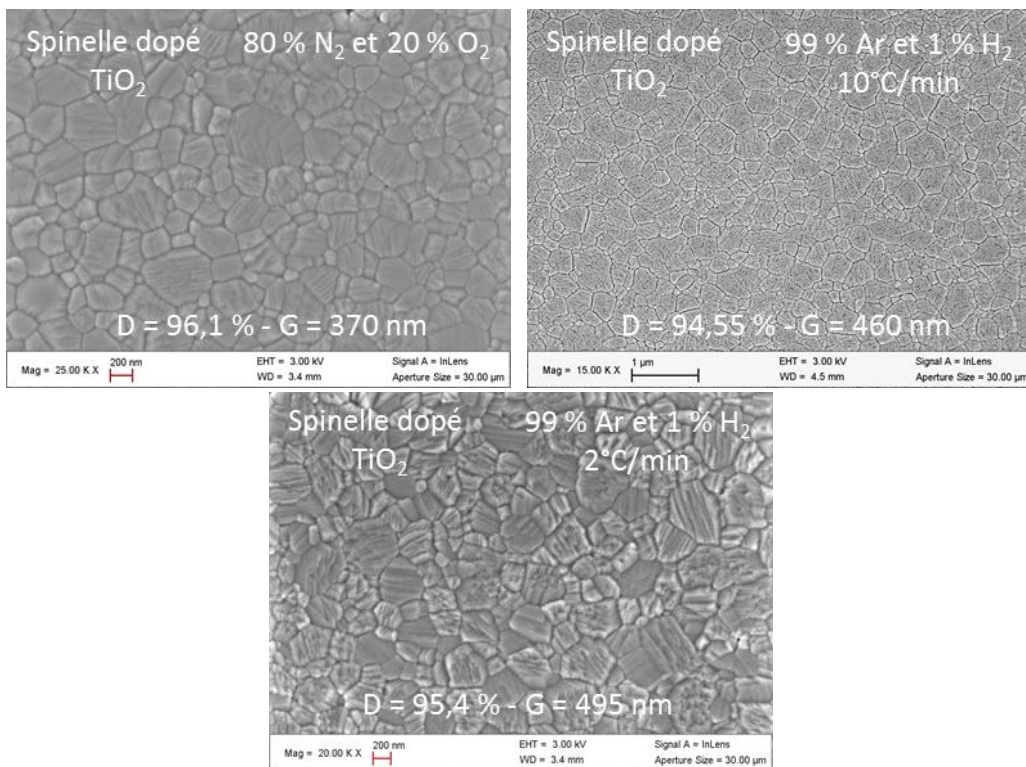


Figure 79 : Micrographies MEB d'échantillons dopés avec TiO_2 frittés à $1350^\circ C$ sous air et sous $Ar-H_2$ (99 % - 1 %)

Outre l'impact bénéfique observé sur les courbes de retrait du spinelle dopé avec TiO_2 , la réduction de la pression partielle en oxygène permet d'obtenir des microstructures fines *a priori* compatibles avec un traitement HIP en vue de produire des céramiques transparentes. Il faudra cependant veiller à supprimer, au préalable, la coloration grise observée sur les échantillons. Au vu de l'atténuation de cette coloration après les différentes trempes thermiques réalisées pour la

préparation à l'analyse MEB, la réalisation d'un recuit sous air pourrait suffire à la faire disparaître totalement.

a. Conclusions

L'étude dilatométrique comparative, décrite au sein de ce chapitre, a démontré que l'impact de certains dopants pouvait être modifié voire amplifié en présence d'un champ micro-onde. En effet, alors qu'aucun effet lié au procédé micro-onde n'a pu être mis en évidence pour le frittage du spinelle pur, un décalage des courbes de retrait vers les basses températures a été observé lors du frittage micro-ondes des échantillons dopés avec TiO_2 et MgO . Cet abaissement de la température de frittage pourrait être dû à une interaction préférentielle entre le champ électrique et les espèces chargées liées au dopage (lacunes, interstitiels, cation en substitution). En effet, cela apporterait une force motrice supplémentaire à la diffusion permettant de promouvoir la densification du spinelle. L'analyse approfondie du frittage du spinelle dopé avec TiO_2 a d'ailleurs démontré que les mécanismes gouvernant la densification diffèrent selon le procédé de frittage utilisé. Gouvernée par de la diffusion aux joints de grains lors du frittage conventionnel, la densification du spinelle dopé avec TiO_2 est, au contraire, régie par de la diffusion en volume au cours du frittage micro-ondes. Ce point peut aussi être relié au possible couplage entre les défauts ponctuels localisés au sein du cristal de MgAl_2O_4 (en volume) et du champ \vec{E} du rayonnement micro-ondes. Au niveau des microstructures des échantillons dopés avec TiO_2 , l'obtention d'une trajectoire de frittage unique relativement proche de celle déterminée pour le spinelle pur a permis de souligner l'absence de croissance exagérée liée au dopant. Des microstructures fines ($G \approx 500 \text{ nm}$) et compatibles (homogènes, sans phases secondaires) avec un traitement HIP ont pu être obtenues. Une étude complémentaire sera cependant nécessaire pour déterminer l'origine de la coloration noire observée sur l'échantillon dopé avec TiO_2 traité par HIP.

La seconde partie de ce chapitre portait sur l'influence d'une atmosphère réductrice sur le frittage conventionnel du spinelle pur et dopé avec TiO_2 . Dans le cas du spinelle pur, même si une légère amélioration de la densification est observée en cours de frittage, les microstructures obtenues ont présenté des hétérogénéités importantes entre le bord et le centre des échantillons. Pour les échantillons dopés avec TiO_2 , la diminution de la pression partielle en oxygène s'est traduite par une amélioration de la densification sous réserve de diminuer les vitesses de chauffe. Par ailleurs, même si les échantillons dopés apparaissent légèrement grisés et devront vraisemblablement subir un recuit sous air, les microstructures observées sont homogènes et semblent compatibles avec un traitement HIP en vue de produire des céramiques transparentes.

Après avoir étudié en détail l'impact du procédé micro-ondes sur la densification de spinelle pur et dopé, le chapitre suivant sera consacré à l'étude de l'homogénéité de ce chauffage dans le cadre du frittage de pièces de grandes dimensions.

Chapitre 5 :

Frittage micro-ondes de pièces de spinelle de grandes dimensions

Chapitre 5 : Frittage micro-ondes de pièces de spinelle de grandes dimensions

Les chapitres précédents se sont focalisés sur les aspects fondamentaux de la densification de l'oxyde $MgAl_2O_4$ par frittage conventionnel et micro-ondes. L'influence de différents dopants, d'atmosphères particulières mais aussi du procédé micro-ondes sur la densification et les microstructures du spinelle a ainsi été discutée. Une attention particulière a été portée sur l'homogénéité et la compatibilité des microstructures obtenues avec la réalisation d'un post-traitement HIP en vue de produire des pièces transparentes. Cependant, ces études n'ont concerné que des échantillons de petites tailles (≈ 1 cm), dont les intérêts industriels restent limités. Compte-tenu des applications visées, il est essentiel de s'intéresser à présent au frittage micro-ondes de plus grandes pièces. Ce chapitre sera donc consacré à l'étude de la faisabilité du frittage des pièces de grandes dimensions (< 65 mm à cru) par chauffage micro-ondes afin de produire des pièces pré-HIP répondant aux critères requis pour l'obtention de pièces transparentes. De même, la capacité du procédé micro-ondes ainsi développé, à produire des pièces de façon reproductible (robustesse du procédé), sera abordée au sein de ce chapitre.

La première partie de ce chapitre sera consacrée au développement d'une configuration expérimentale permettant de fritter des pièces de spinelle carrées de grandes dimensions, tout en évaluant la reproductibilité du procédé. La seconde, quant à elle, sera dédiée à la caractérisation et à la comparaison des propriétés microstructurales, optiques mais aussi mécaniques des pièces frittées par chauffage micro-ondes ou conventionnel.

I. Dispositif Expérimental

1. Four Micro-ondes monomode 915 MHz automatisé

a. Intérêt du dispositif

Le dispositif utilisé lors de cette étude est un four micro-ondes monomode 915 MHz (*Figure 80*). L'intérêt de ce dispositif est, d'une part, le volume important de sa cavité (≈ 9 litres) qui permet d'envisager le frittage de pièces de plusieurs centimètres. D'autre part, la fréquence du rayonnement micro-ondes étant plus faible que la fréquence usuelle de 2450 MHz (Cf. Relation 48 – Chapitre 1), la profondeur de pénétration du champ électrique \vec{E} au sein du matériau sera donc plus élevée, ce qui participera très probablement à un chauffage volumique et homogène de la pièce. Par conséquent, ce dispositif 915 MHz est un outil *a priori* bien adapté à notre problématique de changement d'échelle, il reste néanmoins à rendre ce système reproductible, ce qui passe par l'automatisation de ce procédé.

b. Automatisation du dispositif

Le banc micro-ondes monomode 915 MHz du laboratoire CRISMAT a été automatisé en partenariat avec l'entreprise SAIREM (Neyron-69). Les différentes modifications apportées au banc micro-ondes 915 MHz sont visibles sur la Figure 80. Comme on peut le constater, le piston de court-circuit automatisé reste mobile tandis que l'iris est à présent en position fixe, positionné selon le mode de résonance souhaité. L'adaptateur d'impédance automatisé est quant à lui maintenant composé de deux paires de stubs interdépendants.

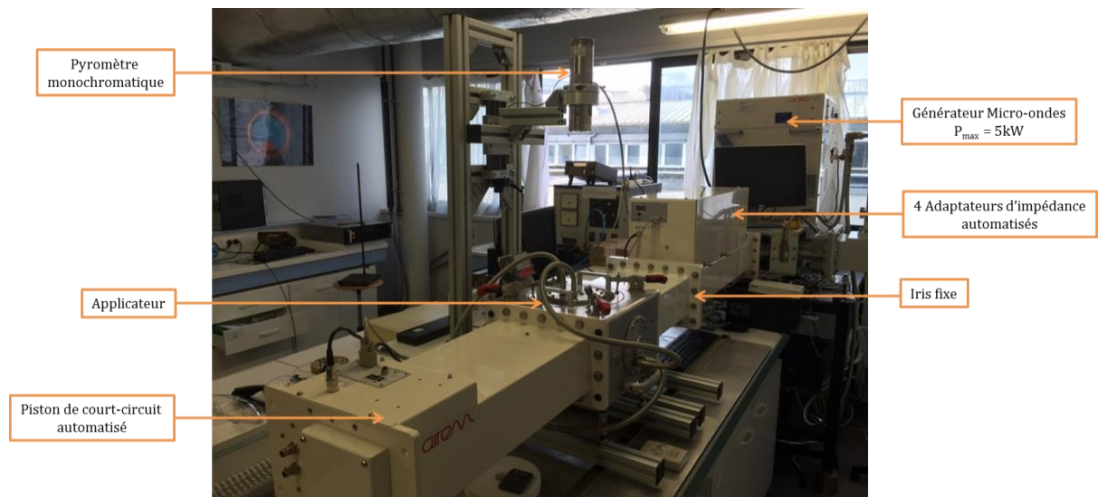


Figure 80 : Photographie du banc micro-ondes monomode 915 MHz automatisé

Avec cette automatisation, il est désormais possible de définir les différents paramètres du cycle thermique (vitesse de chauffe, durée et température de palier) comme avec un four conventionnel. La température de la pièce, mesurée par pyrométrie optique, est contrôlée, tout au long du traitement thermique, pour suivre la température de consigne grâce à l'ajustement automatique de la position du piston de court-circuit, de la puissance incidente et de l'adaptation d'impédance du système. Ainsi, en plus de conférer une meilleure reproductibilité au procédé, cette automatisation permet également de s'affranchir de la présence permanente, jusque-là nécessaire, de l'utilisateur au cours du traitement thermique.

2. Développement de la cellule de frittage

a. Simulation numérique

Les premiers essais de frittage, réalisés à l'aide de la configuration décrite dans la thèse de Romain Heuguet (CRISMAT-2014) pour le frittage de l'alumine, n'ont pas permis d'atteindre les densités visées (96 %). En effet, même si la présence autour de la pièce de deux plaques de suscepteurs en SiC perpendiculaires au champ \vec{E} a permis d'initier le chauffage, le besoin d'utiliser des puissances très élevées (> 1100 W) a systématiquement engendré l'apparition d'arc électriques et/ou plasmas. Ces phénomènes, observés à proximité des suscepteurs, ont

alors concentré toute l'énergie micro-ondes et rendu impossible l'élévation de température de la pièce.

Heuguet et al.^[93] se sont particulièrement intéressés à la distribution du champ électrique au sein d'une cavité micro-ondes 2,45 GHz en présence de suscepteurs en SiC. Leurs travaux de simulation numérique ont notamment mis en évidence l'apparition de discontinuités du champ électrique aux interfaces suscepteur-air normales au champ micro-ondes. A l'inverse, leurs travaux indiquent que le champ électrique évolue de manière continue aux interfaces tangentes au champ électrique. L'apparition de discontinuités de champ étant propice à la formation de plasma et/ou arc électriques, ces simulations montrent qu'il est préférable de disposer la plus grande surface des suscepteurs parallèlement au champ électrique. Ce résultat est d'ailleurs prévisible puisqu'il résulte directement des relations de Fresnel relatives aux conditions de continuité du champ électrique à l'interface entre deux milieux. La géométrie de notre configuration étant différente de celle étudiée par Romain Heuguet, deux nouvelles simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics® au sein de notre cavité 915 MHz, en respectant la géométrie de nos assemblages. Dans l'une des simulations, deux plaques de SiC ont été orientées parallèlement au champ et dans l'autre, elles y sont perpendiculaires.

Pour ces simulations, les dimensions rectangulaires du guide et les dimensions relatives au mode de résonance (TE₁₀₅) ont été respectées. Les parois de la cavité ont été considérées comme parfaitement conductrices et, compte-tenu du caractère transparent aux micro-ondes des pièces d'isolation thermique, ces dernières n'ont pas été introduites. Par conséquent, seules les plaques de suscepteurs et l'échantillon ont été considérés pour ces simulations. Afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux réalisés en 2,45 GHz, l'échantillon est une pièce en alumine, soit un matériau aux propriétés diélectriques très voisines du spinelle. Les propriétés diélectriques des matériaux utilisés lors de ces simulations sont regroupées au sein du Tableau 19. Les dépendances avec la température de ces propriétés diélectriques n'ont pas été prises en compte.

Matériau	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$
<i>SiC</i>	10	0,4	4 %
<i>Al₂O₃</i>	8,9	0,004	0,045 %
<i>MgAl₂O₄</i>	7,5		0,040 %

Tableau 19 : Propriétés diélectriques du suscepteur et de l'échantillon à 2,45 GHz à température ambiante

Les résultats obtenus pour la simulation des deux configurations sont présentés Figure 81. La simulation du haut représente celle avec les plaques perpendiculaires au champ tandis que celle en dessous correspond à celle où les plaques y sont parallèles. L'échelle de couleurs

indique l'intensité du champ électrique en V/m et les lignes noires symbolisent les lignes d'iso-champs.

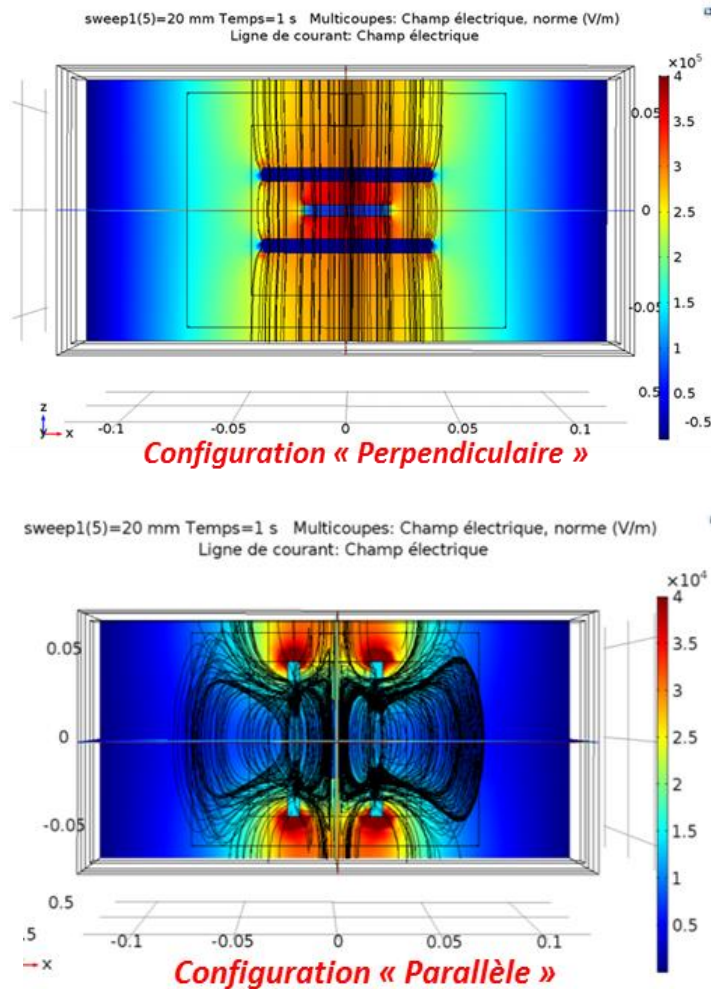


Figure 81 : Simulations des deux configurations envisageables (en haut : plaques de SiC perpendiculaires au champ – en bas : plaques de SiC parallèles au champ) au sein de la cavité 915 MHz

Ces simulations confirment les observations rapportées par Heuguet et al.^[93]. En effet, alors que le champ électrique reste continu aux abords des interfaces susceptible-air parallèles au champ micro-ondes, des discontinuités de ce champ sont clairement visibles au niveau des interfaces normales susceptible-air. Il convient, par ailleurs, de noter que les valeurs d'intensités observées pour les mêmes conditions de simulations (puissance de 500 W) sont nettement plus élevées (facteur 10) à proximité des interfaces dans la configuration dite « perpendiculaire ». Au vu de ces différents résultats, la configuration « parallèle » apparaît la plus adaptée pour notre étude, et devrait ainsi réduire les risques de formation de plasmas et d'arcs électriques

b. Cellule de frittage

Le frittage de pièces de spinelle carrées de grandes dimensions a nécessité l'élaboration d'une nouvelle cellule de frittage pouvant supporter des températures supérieures à 1500°C. Au

vu des résultats de simulations numériques, la configuration retenue pour cette étude est celle représentée Figure 82.

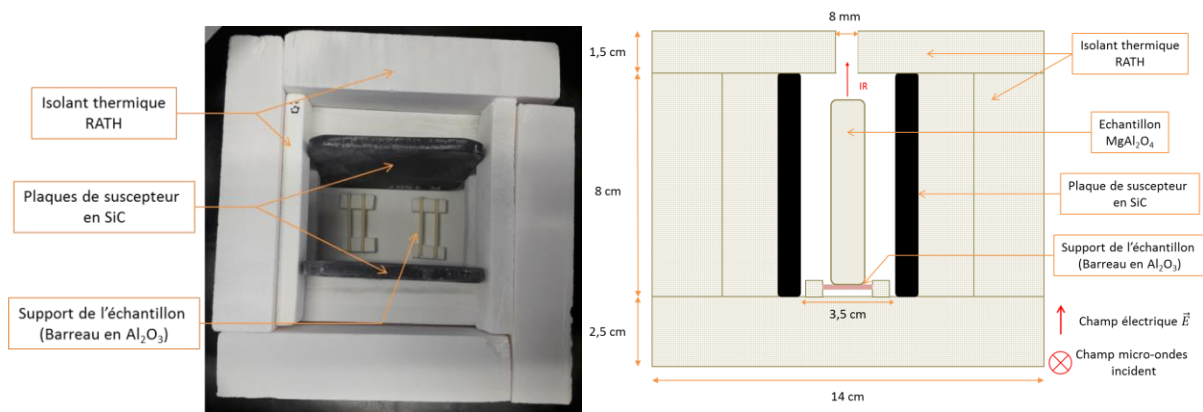


Figure 82 : Photographie (vue de dessus) et schéma (vue en coupe) de la cellule de frittage utilisée au sein du four micro-ondes monomodes 915 MHz

Au sein de cette cellule de frittage, deux plaques de suscepteur en SiC parallèles sont disposées à proximité de l'échantillon afin d'initier son chauffage. Suite aux travaux de simulation, les plaques de SiC et l'échantillon sont orientés parallèlement à la direction de propagation du rayonnement micro-ondes et au champ \vec{E} (schéma Figure 83). Par ailleurs, afin de s'affranchir de tout « effet de pointe » préjudiciable car favorisant la formation de plasma, les coins des deux plaques de SiC ont été arrondis par polissage. L'isolation thermique de cette cellule de frittage est assurée par une couche relativement épaisse de RATH, il s'agit d'un aluminosilicate fibreux poreux composé à 75 % d'alumine et présentant d'excellentes propriétés isolantes. Ce matériau commercial permet de travailler à hautes températures ($\leq 1650^\circ\text{C}$) aussi bien sous air que sous des atmosphères réductrices voire même sous vide. Etant transparent aux micro-ondes, le RATH se comporte remarquablement bien en cavité 915 MHz et 2.45 GHz et ne perturbe pas la distribution des champs. La température est mesurée par pyrométrie infrarouge au travers d'une petite ouverture creusée dans le toit de la cellule de frittage, et visant la tranche de la pièce. L'émissivité apparente de l'échantillon a été estimée à 0,7 pour une température de 1512°C ($T_{\text{F}_{\text{Nb}_2\text{O}_5}}$), température très proche de celle du frittage du spinelle (Cf. la méthode de calibration décrite chapitre 2). Il convient de préciser que la valeur de l'émissivité correspondante à la fusion de l'oxyde de germanium ($T_{\text{F}_{\text{GeO}_2}}=1115^\circ\text{C}$) n'a, en revanche, pas pu être déterminée en raison d'une trop faible luminosité. De ce fait, la dépendance en température n'a pu être prise en compte et l'émissivité a été fixée à 0,7 tout au long du cycle thermique.

II. Frittage micro-ondes de pièces de spinelle carrées

L'objectif de ce chapitre est de mettre au point un dispositif permettant de fritter par chauffage micro-ondes des pièces de spinelle carrées de grandes dimensions, présentant des microstructures compatibles avec un post traitement HIP. Les dimensions des pièces n'étant

jusqu'alors limitées à une dizaine de millimètre, une étude préliminaire a, tout d'abord, été menée sur le frittage micro-ondes d'échantillons de dimensions intermédiaires.

1. Etude préliminaire

Les échantillons crus sont des pièces carrées de 50 mm de section et 5 mm d'épaisseur mis en forme par coulage en moule poreux par Solcera. La masse de ces échantillons est légèrement supérieure à 20 grammes et leur densité relative avoisine les 52 %.

a. Détermination du cycle thermique

Différents essais ont été nécessaires pour déterminer un cycle adapté, permettant d'obtenir des échantillons denses à 96 %. Avec le cycle retenu, représenté Figure 83 (à gauche), les pièces sont portées pendant 15 minutes à 1550°C. La vitesse de chauffe est volontairement diminuée tout au long de la montée en température afin d'éviter toute fissuration de la pièce. Pour la descente en température, la puissance micro-ondes est stoppée et l'échantillon refroidit par inertie. Au final, la durée totale d'un cycle thermique avoisine les 3 heures.

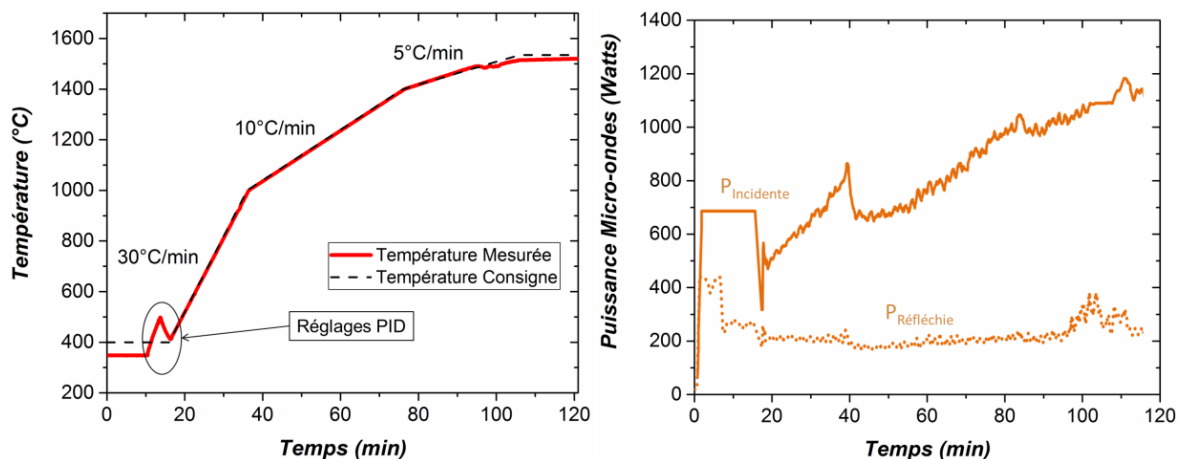


Figure 83 : Cycle thermique appliqué et évolution des puissances incidente et réfléchie

Le système de régulation mis en place permet, comme on peut le constater Figure 82 (à gauche), de suivre rigoureusement le cycle thermique programmé (en pointillé noir). La Figure 83 (à droite) représente l'évolution des puissances incidente et réfléchie nécessaires pour suivre ce cycle de température. Après une phase de réglage à 700 W, la puissance de chauffage est ajustée autour de 450 W et augmente jusqu'à environ 1100 Watts, afin d'atteindre la température de palier. Les différents réglages effectués par le système d'automatisation permettent d'avoir une très faible puissance réfléchie ($\approx 18\%$ en palier soit 200 W environ), et donc un rendement énergétique satisfaisant.

Afin d'étudier la robustesse du procédé mis en place, une série de 5 frittages a été réalisée dans des conditions strictement identiques (configuration, cycle thermique). Les échantillons frittés ont tous présenté une densité proche de 96 % et un retrait isotrope de 16 %

(Figure 84). Le premier objectif de cette étude préliminaire est donc parfaitement rempli, il convient maintenant de caractériser les microstructures des échantillons.



Figure 84 : Photographie des échantillons frittés au sein du four micro-ondes monomode 915 MHz

b. Microstructure des échantillons frittés

Les microstructures des pièces carrées frittées au sein du four micro-ondes monomode à 915 MHz ont été analysées par microscopie électronique à balayage. Afin de s'assurer de l'homogénéité du chauffage, une attention particulière a été portée sur les différences microstructurales éventuelles entre le bord et le centre de l'échantillon. Ainsi, la Figure 85 représente une micrographie prise sur le bord (à gauche) et au centre de la pièce (à droite). Les microstructures observées sont relativement homogènes et ne présentent pas de porosité intra-granulaire. La taille de grain, estimée par la méthode des intercepts, est dans les deux cas proche de 560 nm. Les microstructures obtenues sont donc compatibles avec un post-traitement HIP en vue d'obtenir des céramiques transparentes.

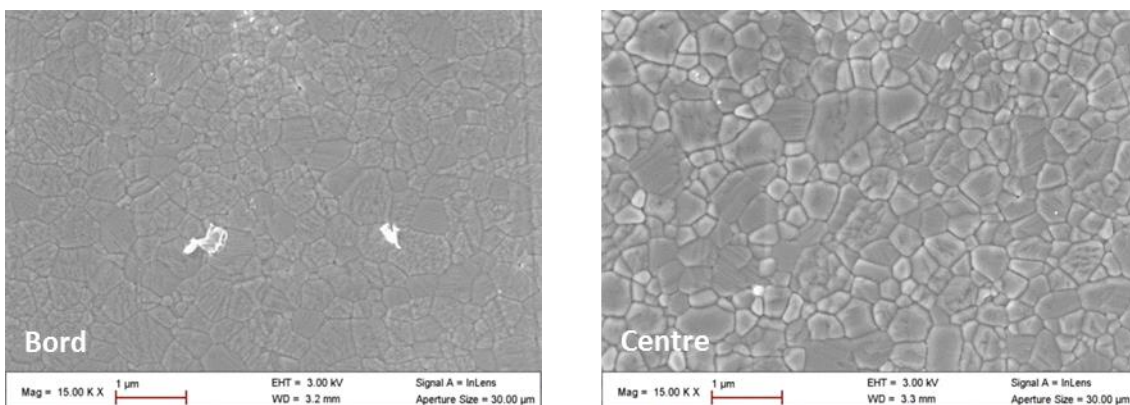


Figure 85 : Micrographies MEB prise au bord (à gauche) et centre (à droite) d'un échantillon fritté

Cette étude préliminaire a permis de démontrer la faisabilité de frittage, à l'aide d'un procédé micro-ondes robuste, des pièces de spinelle de plus de 4 cm compatibles avec un post-traitement HIP en vue de produire des céramiques transparentes. L'objectif est maintenant d'exploiter le dispositif mis en place pour frittage des pièces de plus grandes dimensions.

2. Pièces carrées de grandes dimensions

a. Frittage micro-ondes des pièces

Les crus sont des carrés de 65 mm de côté et de 13 mm d'épaisseur mis en forme par coulage en moule poreux par Solcera. La masse de ces échantillons est légèrement supérieure à 110 grammes et leur densité relative avoisine les 53 %. Le frittage de ces pièces a été réalisé avec la cellule de frittage développée en utilisant le même cycle thermique. Les puissances incidentes nécessaires pour suivre fidèlement ce cycle se sont toutefois révélées plus importantes compte tenu de la masse des pièces à traiter. A l'issue du frittage, les carrés mesurent environ 54 mm de côté et présentent des densités relativement proches de 96-97 % (Figure 88). Il convient de préciser ici que les propriétés des pièces seront systématiquement comparées à celles d'une pièce frittée par voie conventionnelle afin d'étudier les effets éventuels du procédé de frittage.

b. Caractérisations microstructurales

La microstructure des échantillons frittés par micro-ondes a été analysée par microscopie électronique à balayage (Figure 86 - à gauche), puis comparée à celle d'une pièce de densité voisine frittée par chauffage conventionnel (Figure 85 - à droite). Les microstructures observées sont relativement proches. En effet, la porosité γ est principalement localisée aux joints de grains et la taille de grain est comprise entre 550 et 600 nm.

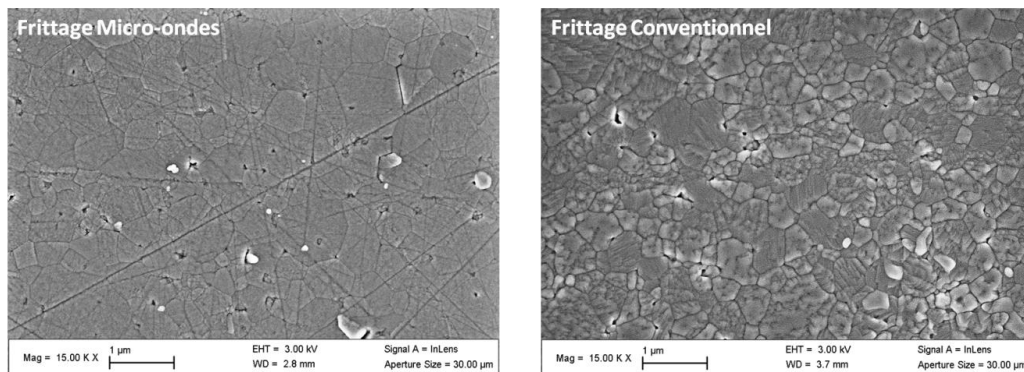


Figure 86 : Micrographies MEB d'échantillons fritté par micro-ondes (à gauche) et par voie conventionnelle (à droite) présentant une densité proche de 96-97 %

Afin d'évaluer de manière plus précise l'homogénéité des grandes pièces carrées frittées par micro-ondes et par voie conventionnelle, l'évolution de la taille de grain a été étudiée le long de leur diagonale. La taille de grain a été estimée, par la méthode des intercept, tous les 5 mm selon l'axe x et tous les mm selon l'axe y. La Figure 87 représente les cartographies obtenues pour l'échantillon fritté par micro-ondes (à gauche) et par voie conventionnelle (à droite). Au vu de ces cartographies et de faibles écarts types, les microstructures semblent relativement homogènes quel que soit le procédé de frittage utilisé. Néanmoins, deux différences

significatives peuvent tout de même être notées entre les deux échantillons. En effet, alors que les zones avec les plus gros grains se situent au centre de la pièce pour l'échantillon fritté par micro-ondes, elles sont en revanche observées sur le bord de celui fritté par voie conventionnelle. De la même manière, le phénomène inverse est observé avec les zones aux petits grains.

Ainsi, même si une contribution des infrarouges peut être attendue lors du chauffage micro-ondes de la pièce, compte tenu de l'utilisation de matériau susceptible (plaques de SiC), ces observations témoignent tout de même d'un chauffage volumique liée aux interactions avec le champ micro-ondes. Les microstructures générées par ce chauffage micro-ondes « hybride » présentent d'ailleurs un intérêt vis à vis du post-traitement HIP. Lors de ce traitement, il est, en effet, préférable d'avoir un gradient de porosité (évalué de la périphérie vers le centre de la pièce) négatif plutôt que positif pour éliminer la porosité.

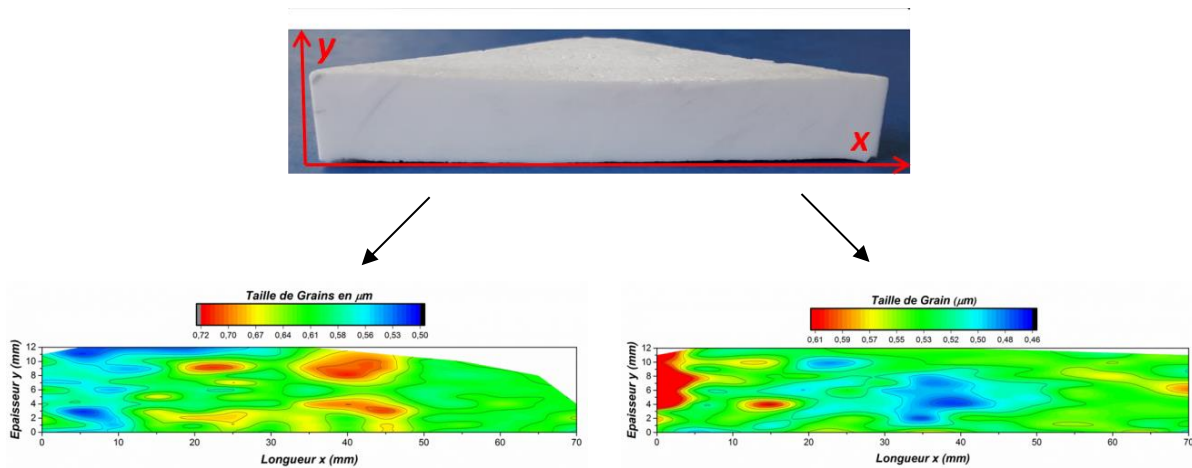


Figure 87 : Evolution de la taille de grain sur la diagonale d'un échantillon fritté par micro-ondes (à gauche) et par voie conventionnelle (à droite)

c. Traitement HIP

Afin d'achever leur densification en éliminant la porosité résiduelle, les échantillons frittés par micro-ondes ont subi un traitement HIP. Les conditions expérimentales choisies sont celles déjà utilisées par Solcera pour le traitement de leurs pièces. Les échantillons ont ainsi été portés à 1500°C pendant 5 heures sous une pression de gaz (Argon) de 100 MPa. Le four utilisé permet de traiter à chaque cycle une vingtaine d'échantillons disposés sur trois rangées. Les échantillons préfrittés par micro-ondes ont ici été disposés au sein de la rangée centrale.

A l'issue de ce traitement, des pièces carrées transparentes de plus de 52 mm de côté et de 10 mm ont pu être obtenues (Figure 88 à gauche). Toutefois, comme on peut le constater sur la Figure 88 (à droite), une coloration jaune plus ou moins marquée est observée au cœur des échantillons.

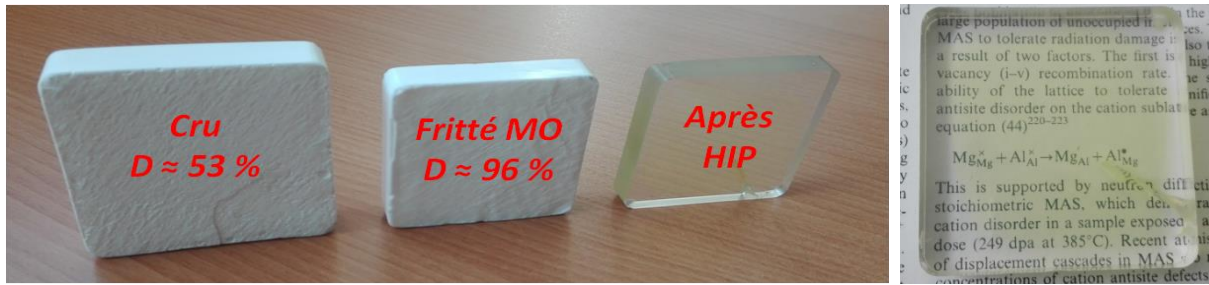


Figure 88 : Aspect des pièces au cours des différentes étapes d'élaboration (à gauche) - Coloration observée au cœur des échantillons frittés par micro-ondes (à droite)

Cette couleur jaune localisée au centre de la pièce est une caractéristique déjà observée par Solcera sur des pièces frittées de manière conventionnelle mais, en règle générale, cette coloration est bien moins prononcée voire absente. L'impureté majoritaire au sein de la poudre de départ étant le soufre (cf Tableau 8 (Chap 4.2.b)), cette coloration jaune pourrait provenir de la présence de cet élément au sein du matériau. Le soufre natif est en effet de couleur jaune pâle. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer cette coloration jaune qui est plus marquée sur les pièces frittées par chauffage micro-ondes et ensuite traitées par HIP.

- (i) La microstructure de la pièce frittée par micro-ondes étant légèrement différente de celle des échantillons frittés conventionnellement, la présence exacerbée de cette coloration pourrait provenir de la nécessité d'adapter le cycle de HIP (P,T) à cette nouvelle microstructure (le cycle HIP utilisé pour les échantillons micro-ondes est celui utilisé classiquement par SOLCERA pour ses pièces)
- (ii) En fonction du positionnement de la pièce au sein de la chambre HIP, des gradients de température, même minime, d'une pièce à une autre, sont toujours possibles. De même, le confinement plus ou moins important des pièces peut impacter la nature du gaz directement localisé en regard des pièces (convection, taux de renouvellement du gaz au voisinage des pièces, caractère plus ou moins réducteur du gaz etc.). Cette hypothèse a été formulée en constatant lors d'un cycle HIP que les pièces les plus confinées présentaient cette coloration jaune de manière plus marquée.

Afin de vérifier si le confinement des échantillons n'était pas à l'origine de la coloration observée (hypothèse ii), un nouveau traitement HIP a été réalisé, dans les mêmes conditions, sur une seule rangée de pièces bien espacées (Figure 89 - à gauche), en cherchant à éloigner au maximum les pièces de manière à favoriser les échanges avec le flux gazeux. Le lot d'échantillons est composé à la fois de nouvelles pièces pré frittées par micro-ondes et de pièces ayant déjà subi le premier traitement HIP (et jaunes). A l'issue de cette seconde étape de HIP, une coloration jaune, plus ou moins marquée, a de nouveau été observée sur les échantillons frittés initialement par micro-ondes. En revanche, ceux pour lesquels il s'agissait du deuxième traitement HIP, la coloration jaune s'est atténuée voire a totalement disparu (Figure 89 - à droite). Le confinement des pièces ne semble donc pas être à l'origine de cette coloration. Il

semblerait plutôt que les conditions expérimentales utilisées (durée et température de palier, pression) ne soient pas adaptées aux microstructures, légèrement différentes, des pièces pré frittées par micro-ondes (hypothèse i). Une optimisation de ces paramètres est donc nécessaire si l'on souhaite s'affranchir de la coloration sur ces échantillons.

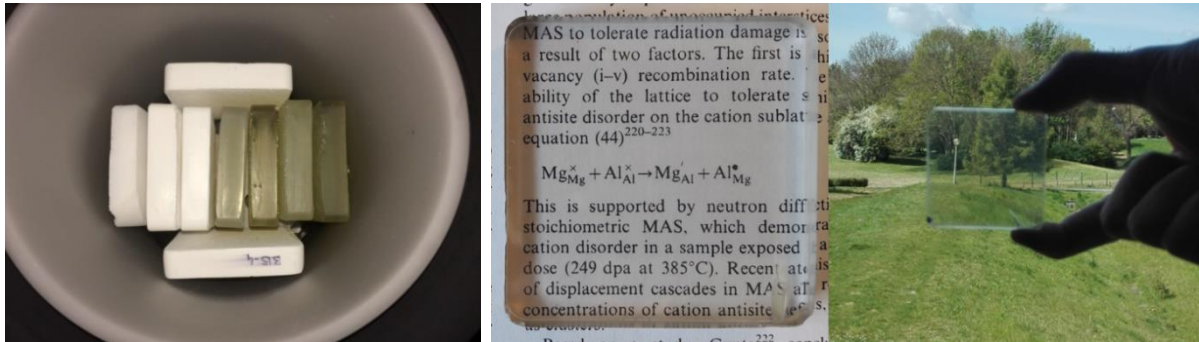


Figure 89 : Disposition des échantillons lors du deuxième traitement HIP (à gauche) - Echantillon sans coloration obtenu après 2 traitements HIP

3. Caractérisation des pièces de spinelle carrées

a. Etude de l'homogénéité des microstructures

L'analyse par microscopie électronique à balayage des pièces transparentes a révélé, quel que soit le procédé de frittage utilisé, des microstructures totalement denses (Figure 90). La taille de grains estimée à 550 nm avant l'étape de HIP, est comprise à présent entre 1 et 2 μm . En raison des conditions extrêmes du frittage HIP (5h à 1500 °C sous 100 MPa), un début de croissance granulaire exagérée des grains est observé dans les deux cas.

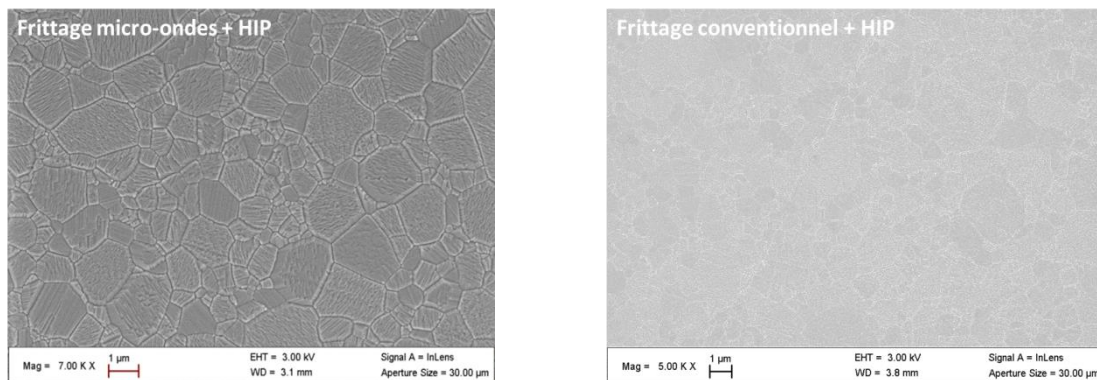


Figure 90 : Micrographies MEB des échantillons frittés par micro-ondes (à gauche) et par voie conventionnelle (à droite) après un traitement HIP

L'homogénéité de la microstructure a été de nouveau étudiée sur la diagonale des pièces carrées transparentes en suivant la même méthodologie que pour les pièces pré-HIP (Figure 91). Que ce soit sur la pièce 'micro-ondes' ou 'conventionnelle', les gradients de microstructure au niveau de la taille des grains, entre le cœur et la périphérie des pièces, sont moins visibles. Le frittage HIP se traduit de manière attendue par un nivellement des microstructures. La taille des

grains est légèrement supérieure pour la pièce frittée initialement par micro-ondes, ce qui s'explique par une microstructure pré-HIP initiale légèrement plus grossière.

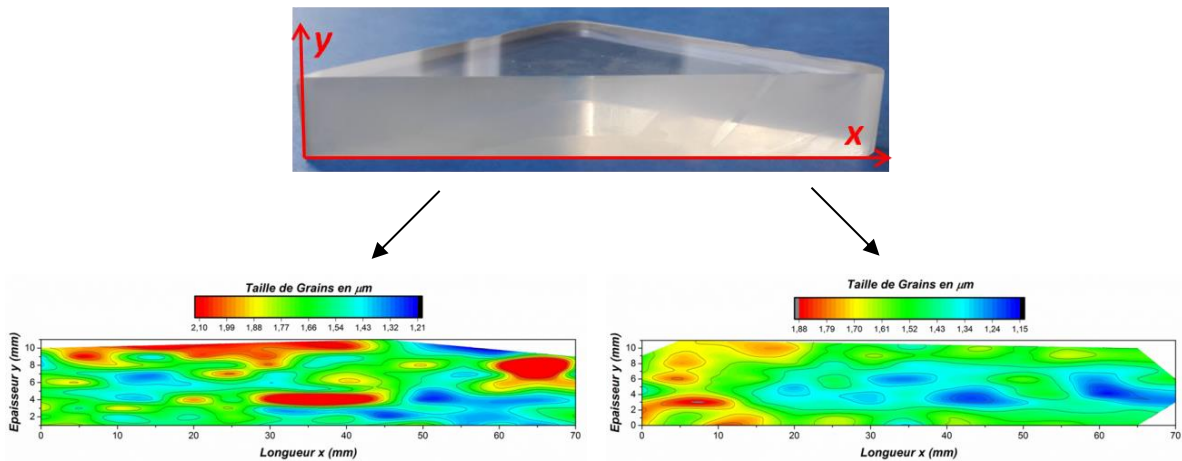


Figure 91 : Evolution de la taille de grain sur la diagonale d'un échantillon fritté par micro-ondes (à gauche) et par voie conventionnelle (à droite) après un traitement HIP

b. Mesures des propriétés optiques

La transmission en ligne des pièces carrées a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre commercial (Perkin Elmer 1050 Lambda) sur une gamme de longueur d'onde comprise entre 300 et 1700 nm. Afin de limiter au maximum les pertes par réflexion, les deux surfaces des échantillons ont été polies miroir. Les évolutions de la transmittance des deux échantillons (pré fritté micro-ondes en noir ; pré fritté par voie conventionnelle en rouge) sur la gamme de la longueur d'onde considérée sont représentées Figure 92.

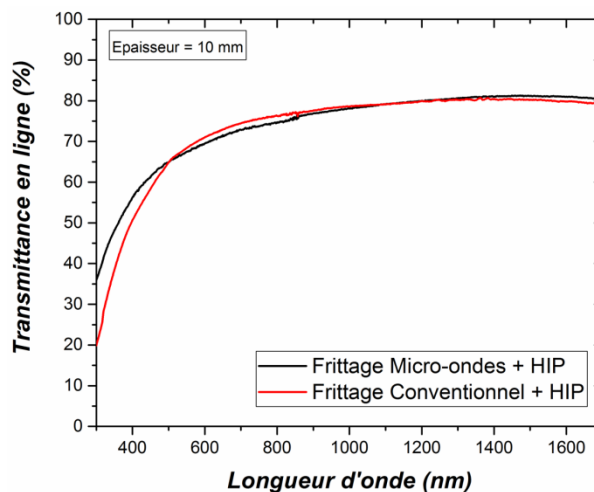


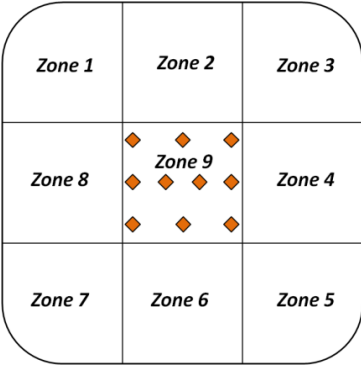
Figure 92 : Evolutions de la transmission en ligne en fonction de la longueur d'onde des échantillons frittés par chauffage micro-ondes (en noir) et par voie conventionnelle (en rouge)

Les évolutions de transmittance en ligne observées pour les deux échantillons sont similaires sur la gamme de longueur d'onde considérée. Quel que soit le procédé de frittage utilisé, la transmittance en ligne est comprise entre 75 et 80 % dans le proche infra-rouge (entre 800 et 1700 nm), et avoisine les 70 % à $\lambda = 640$ nm, généralement prise comme référence dans le domaine du visible.

c. Mesures des propriétés mécaniques

i. Dureté des pièces

La dureté Vickers des pièces carrées a été mesurée à l'aide d'un microduromètre (Clemex ST 2000). Pour ces mesures, une charge de 100g a été appliquée à l'aide d'une pointe Vickers de forme pyramidale à base carrée pendant 13 secondes sur des faces planes préalablement polies miroir. Afin d'étudier l'homogénéité des pièces, une dizaine de mesures a été réalisée au sein des 9 zones comme illustré sur le schéma du Tableau 20. L'ensemble des valeurs de duretés obtenues sont regroupées au sein du Tableau 20.



Zone	Frittage micro-ondes + HIP		Frittage conventionnel + HIP	
	Dureté (GPa)	Ecart type (GPa)	Dureté (GPa)	Ecart type (GPa)
1	16,28	0,64	16,25	1,01
2	15,84	0,51	16,55	0,48
3	16,43	0,63	16,48	1,19
4	15,98	0,49	16,12	0,73
5	15,62	0,66	15,93	0,32
6	16,43	0,85	16,64	0,58
7	16,13	0,75	15,87	0,5
8	15,52	0,51	16,8	1,04
9	16,05	0,50	16,72	0,75
Moyenne	16,03	0,30	16,37	0,30

Tableau 20 : Valeurs de dureté mesurées sur les pièces carrées après HIP

Les valeurs mesurées au sein des différentes zones sont très proches, cela confirme la bonne homogénéité des pièces. Les duretés moyennes s'élèvent environ à 16 GPa quel que soit le procédé de frittage utilisé, ces valeurs sont donc en adéquation avec celles rapportées dans la littérature.

ii. Ténacité des pièces

Au vu des applications militaires visées, il apparaît également important de mesurer sa capacité à résister à la propagation de fissure en évaluant sa ténacité. Les mesures de ténacités des deux pièces (pré frittée micro-ondes et voie conventionnelle) ont été réalisées à l'aide d'un microduromètre Clemex ST 2000. La ténacité se détermine à partir de la longueur des fissures générées à chaque extrémités des empreintes (Figure 92), une charge de 1 Kg a donc été appliquée à l'aide d'une pointe Vickers pyramidale à base carrée pendant 13 secondes. Les valeurs de ténacités sont ensuite calculées à partir de la relation suivante :

$$(98) \quad K_{1C} = 0,024 * \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} * \frac{F}{(a+L)^{3/2}}$$

Où E désigne le module d'Young considéré ici égale à 275 GPa, H la dureté (16 GPa), F la force appliquée (9,807 N), a la longueur d'une moitié d'empreinte et L la longueur de la fissure (Figure 93).

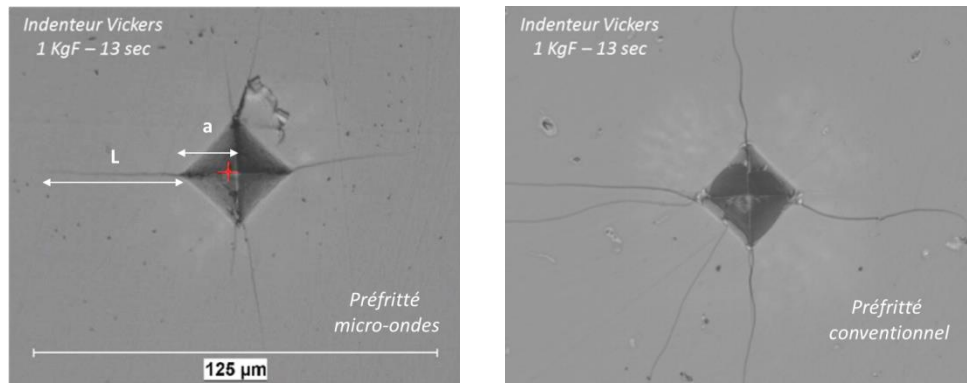


Figure 93 : Empreintes observées lors des mesures de ténacité réalisées sur un échantillon préfritté par micro-ondes (à gauche) et voie conventionnelle (à droite)

La ténacité de la pièce préfritté par micro-ondes a été estimée à $2,16 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, valeur relativement proches de celles rapportées dans la littérature. La ténacité de l'échantillon préfritté par voie conventionnelle n'a, en revanche, pas pu être déterminée à cause de la forme des fissures. Néanmoins, les mesures réalisées par Solcera sur des échantillons préfrittés par voie conventionnelle ont fourni des valeurs de ténacité comparables ($2,18 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$).

4. Conclusions

Dans ce chapitre, un procédé micro-ondes performant et robuste a été développé pour fritter des pièces carrées de spinelle de plus de 65 mm de côté à cru. Pour cela, le four micro-ondes monomode 915 MHz a été automatisé et un système de régulation de la température, permettant de configurer des cycles thermiques précis, a été mis en place. Une nouvelle cellule de frittage adaptée aux hautes températures et aux puissances micro-ondes relativement importantes a également été développée. Les pièces de spinelle frittées au sein de ce dispositif ont présenté des microstructures homogènes avec un gradient de porosité négatif (évalué de la périphérie vers le centre de la pièce), plus favorable à l'élimination de la porosité lors du post-traitement HIP. Même si une coloration jaune était observée sur ces pièces à l'issue d'un premier traitement HIP, des taux de transmission optiques comparables à ceux des pièces préfrittées conventionnellement ont pu être obtenues à la suite d'un second. Enfin, les caractérisations mécaniques ont révélées des valeurs de dureté (16 GPa) et de ténacité élevées quel que soit le procédé de frittage utilisé.

Conclusion Générale

L'objet de ce travail de thèse a été d'évaluer la capacité du procédé de frittage micro-ondes à améliorer la robustesse du processus d'élaboration de spinelle transparents, mais aussi, de façon plus large, d'évaluer l'apport possible de cette technologie dans le domaine des céramiques transparentes. L'obtention de hauts taux de transmission nécessite des pièces 100 % denses avec une densité de défauts (secondes phases, pores, etc..) la plus faible possible, ce qui nécessite une compréhension des mécanismes mis en jeu et une très bonne maîtrise, entre autre, de l'étape de frittage. Ces travaux de thèse se sont donc décomposés en 3 volets. Un premier volet « procédé » a consisté au développement du procédé micro-ondes afin d'avoir un meilleur contrôle et une meilleure reproductibilité des cycles thermiques de frittage. Le deuxième volet, plus fondamental, s'est attaché à approfondir nos connaissances sur la densification du spinelle. En particulier, l'influence du procédé micro-ondes, de différents dopants mais également de l'atmosphère de frittage sur la densification et les microstructures a été étudiées. Enfin, un dernier volet à finalité plus applicative s'est focalisé sur la mise en place d'un procédé micro-ondes robuste permettant de fritter des pièces de spinelle de grandes dimensions compatibles avec un post-traitement HIP, en vue d'obtenir des céramiques transparentes.

Même si de nombreux travaux se sont intéressés au procédé de frittage micro-ondes de céramiques, peu rapportent un suivi complet du processus de frittage. Les contraintes liées à la présence du rayonnement micro-ondes rendent, en effet, difficile la mesure de l'évolution dimensionnelle des pièces avec la température. Afin de s'affranchir de ces problèmes et de permettre le suivi *in situ* d'un frittage micro-ondes, différentes améliorations ont été apportées au four micro-ondes monomode 2,45 GHz. La mesure de la température par pyrométrie a notamment été calibrée. En effet, une technique de calibration originale, basée sur la fusion de différents oxydes, a permis d'affiner les mesures en prenant en compte la dépendance en température de l'émissivité. De même, un dispositif de dilatométrie optique, basé sur celui développée par Zymelka et al.^[71] (Ecole des Mines de Saint-Etienne), a également été mis en place. Ce dispositif a permis de suivre, via un algorithme de détection de contour, le retrait des échantillons tout au long des frittages micro-ondes. Ainsi, l'amélioration portée à la mesure de la température, et l'exploitation du dispositif de dilatométrie, a permis d'étudier avec confiance l'influence du chauffage micro-ondes sur la densification de l'oxyde $MgAl_2O_4$.

L'analyse approfondie de la densification du spinelle pur, rapportée dans le chapitre 3 de ce manuscrit, a permis de caractériser les frittages micro-ondes et conventionnel du spinelle. Le mécanisme gouvernant la densification, qui a notamment pu être déterminé via un modèle mathématique exploitant les données dilatométriques, s'est révélé être de la diffusion aux joints de grains pour les deux types de frittages. L'obtention d'une trajectoire de frittage unique, quel que soit le procédé de frittage utilisé, a permis de démontrer que la taille de grain ne dépendait que de la densité et que le procédé micro-onde ne permettait pas, dans nos conditions expérimentales, d'affiner la microstructure des échantillons. Considérée comme la principale

source de pertes optiques dans le cas du spinelle, la porosité a également été étudiée au cours de ce travail de thèse. Différentes analyses ont ainsi permis de constater que la porosité se ferme brutalement au cours du frittage du spinelle entre 86 et 88 %, pour l'être totalement pour des densités voisines de 96 %, et ce, indépendamment, de la technique de frittage.

L'influence de différents dopants (LiF, CaO, Sm₂O₃, TiO₂, NaF et MgO) ou d'atmosphères sur le comportement au frittage du spinelle mais aussi sur la microstructure du spinelle, a été étudiée au sein du chapitre 4 de ce manuscrit. Une première étude préliminaire, réalisée par voie conventionnelle, a permis de mettre en évidence une amélioration de la densification du spinelle avec l'ajout d'oxyde de titane ou de magnésie. L'influence de ces deux dopants a donc été également étudiée lors du frittage micro-ondes. L'analyse des courbes de retrait et des microstructures des échantillons dopés et frittés par micro-ondes a alors permis de constater que l'effet de dopants pouvait être amplifié sous champ micro-ondes. En effet, alors qu'aucun effet lié au procédé micro-onde n'a pu être mis en évidence pour le frittage du spinelle pur (courbes de retrait, trajectoires de frittage et mécanismes de densification identiques), un décalage des courbes de retrait vers les basses températures a été observé lors du frittage micro-ondes des échantillons dopés avec TiO₂ et MgO. Cet abaissement de la température de frittage pourrait être dû à un couplage spécifique entre le champ électrique et les espèces chargées générées par le dopage (lacunes, cations en position interstitielle) au sein du matériau. Cette interaction pourrait, en effet, constituer une force motrice supplémentaire à la diffusion qui permettrait d'améliorer la densification du spinelle. Les microstructures de ces échantillons dopés obtenues à l'issue des frittages micro-ondes et conventionnel, se sont révélées homogènes, sans phase secondaire et avec une porosité essentiellement intergranulaire.

De même, une étude approfondie a également été menée sur la densification du spinelle dopé au TiO₂. Cette étude a permis de constater que même si les trajectoires de frittage obtenues en micro-ondes et conventionnel sont une nouvelle fois identiques, le mécanisme gouvernant la densification pouvait être modifié en présence du champ micro-ondes. En effet, il a été montré que la densification est régie par de la diffusion en volume lors du frittage micro-ondes du spinelle dopé au TiO₂. Ce résultat a également été interprété par un couplage spécifique entre le champ \vec{E} et les espèces chargées localisées dans le volume du solide. Au cours de cette étude, il a d'ailleurs été démontré qu'il était possible d'obtenir des échantillons de spinelle dopés au TiO₂ présentant des microstructures compatibles avec un traitement HIP en vue d'obtenir des céramiques transparentes. Néanmoins, une étude complémentaire pourrait être menée afin d'éliminer la coloration noire apparue à l'issue de ce traitement.

L'influence d'atmosphères réductrices a également été étudiée sur le frittage conventionnel du spinelle pur et dopé. Même si une légère amélioration de la densification est observée en cours de frittage, les microstructures obtenues ont présenté des hétérogénéités importantes entre le bord et le centre des échantillons. En revanche, la diminution de la pression

partielle en oxygène a permis d'améliorer la densification du spinelle dopé au TiO_2 tout en générant des microstructures compatibles avec un traitement HIP. La réalisation d'un recuit sous air semble néanmoins nécessaire afin d'éliminer la coloration grise engendrée par la réduction partielle du spinelle. En perspective, il serait intéressant de réaliser une étude similaire pour le frittage micro-ondes afin de vérifier l'existence ou non d'effets spécifiques liés au champ micro-ondes.

Enfin, ces travaux de thèse ont également démontré la faisabilité de fritter de manière reproductible des pièces de spinelle de grandes dimensions compatibles avec un post-traitement HIP. Pour cela, le banc micro-ondes monomode 915 MHz a été automatisé et un système de régulation de température a été mis en place afin d'améliorer le contrôle des cycles thermiques. Les conditions expérimentales adaptées (cellule de frittage, cycle thermique), déterminées lors d'une étude préliminaire, ont ensuite permis de fritter des pièces carrées de 65 mm de côté (épaisseur \approx 13 mm) à cru en moins de 3 heures et répondant aux exigences d'un post-traitement HIP. L'analyse microstructurale de ces pièces a d'ailleurs révélé des microstructures homogènes avec un gradient de porosité négatif (évalué de la périphérie vers le centre de la pièce), plus favorable à l'élimination de la porosité lors du post-traitement HIP. Même si les conditions expérimentales (pression, temps et température de palier) utilisées lors du traitement HIP sont encore à optimiser, les pièces pré frittées par micro-ondes ont présenté des taux de transmission optique identiques à ceux mesurés sur des pièces frittées par voie conventionnelle. De la même manière, les caractérisations mécaniques des pièces ont révélé des valeurs de dureté et de ténacité élevées comparables quel que soit le procédé.

L'ensemble des travaux réalisés au cours de cette thèse montre que le procédé micro-ondes ne permet pas de modifier de manière claire le comportement au frittage de MgAl_2O_4 . Des différences entre le procédé micro-ondes et conventionnel ont été néanmoins observées sur le matériau dopé avec TiO_2 et MgO , notamment avec un décalage significatif des courbes de retrait vers les basses températures en présence du champ micro-ondes. Ce résultat est important car il souligne un couplage particulier du matériau avec le champ micro-ondes en présence de défauts ponctuels chargés. Du point de vue du procédé, ce travail a aussi permis d'atteindre un degré de maturité de la technologie micro-ondes suffisant pour obtenir, de manière reproductible, des microstructures pré - HIP, compatibles avec l'obtention de céramiques transparentes comparables avec les pièces élaborées de manière conventionnelle.

A l'issue de ces travaux, différentes perspectives peuvent être envisagées :

- une étude approfondie de l'influence d'une surstœchiométrie en MgO sur le frittage micro-ondes du spinelle pourrait être menée. En effet, même si l'effet du MgO se traduit, dans notre cas, par une courbe de retrait très abrupte qui rend difficile le

contrôle des microstructures finales, l'utilisation de ce dopant dans des moindres taux pourrait s'avérer intéressante.

- La réalisation de frittage réactifs par voie micro-ondes entre des poudres d'alumine et de magnésie pourrait également être une voie à étudier. En effet, même si les propriétés diélectriques de ces matériaux sont voisines, des différences de couplages, mêmes minimes, peuvent éventuellement se traduire par des processus diffusionnels particuliers. En effet, à l'image de ce qui a été observé dans le cas du dopage (TiO_2 et MgO), des modifications mineures de composition peuvent impacter les courbes de retrait de manière significative.
- l'application d'une pression au cours du frittage micro-ondes est également possible grâce à un procédé micro-onde sous charge monomode à 2,45GHz présent au laboratoire CRISMAT. En effet, même s'il est encore aujourd'hui difficilement envisageable d'obtenir des pièces translucides voire transparentes en raison des problèmes liés à la matrice (chocs thermiques, couplage avec les micro-ondes), ce procédé pourrait en revanche permettre d'affiner les microstructures des pièces avant un traitement HIP.
- le post traitement HIP n'est pas encore totalement maîtrisé, il mériterait donc de faire l'objet d'une étude approfondie. Il faudrait s'intéresser notamment à la relation entre les microstructures pré-HIP et le procédé HIP. Cela permettrait alors de pouvoir optimiser les conditions expérimentales (pression du gaz, temps et température de palier) afin d'améliorer la robustesse du procédé.

Références Bibliographiques

- [1] C.B. Carter, M.G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*, Springer Science & Business Media, 2007.
- [2] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751–767.
- [3] D. de Faoite, D.J. Browne, F.R. Chang-Díaz, K.T. Stanton, A review of the processing, composition, and temperature-dependent mechanical and thermal properties of dielectric technical ceramics, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 4211–4235.
- [4] G. Fantozzi, Sophie Le Gallet, Jean-Claude Nièpce, *Science & Technologies Céramiques*, EDP Sciences, 2009.
- [5] Alumine - Cerafast, (n.d.). <http://www.cerafast.fr>
- [6] G. Fantozzi, J.-C. Niepce, G. Bonnefont, *Les céramiques industrielles: Propriétés, mise en forme et applications*, Dunod, 2013.
- [7] N. Roussel, *Optimisation du dopage d'alumines nanométriques et frittage par SPS : application aux céramiques transparentes*, phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2013.
- [8] *Céramiques techniques, usinage des céramiques, Alumine, Macor, Zircone, Nitrure de bore*, <http://www.sceram.com>
- [9] M. Gábor, *Étude du rôle des défauts ponctuels dans la thermoluminescence de monocristaux d'alumine-alpha. Effets des traitements thermiques*, phdthesis, Université de Nice Sophia-Antipolis ; Université Eötvös Loránd de Budapest, 2000
- [10] I. Ganesh, A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: synthesis, processing and applications, *Int. Mater. Rev.* 58 (2013) 63–112.
- [11] N. Benameur, *Élaboration et caractérisations d'un spinelle polycristallin à grains fins transparent dans le visible et l'infrarouge*, Lille 1, 2009.
- [12] C. Warner, T. Hartnett, D. Fisher, *SPIE Proceedings "Window and Dome Technologies and Materials IX"* Vol 5786, (2005).
- [13] N-D. Corbin, Aluminium Oxynitride Spinel : A review, *J. Eur. Ceram. Soc* 5 (1989) 143-154
- [14] X-J. Liu, F. Chen, F. Zhang, Hard Transparent ALON Ceramic for visible/IR windows, *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials* 39 (2013) 38-43.
- [15] D-C. Harris, *Materials for Infrared Windows and Domes : Properties and Performance*, (1999).

- [16] <http://fr.meta-laser.com/optical-crystals/mgf2-optical-crystals.html>
- [17] Yttrium Aluminium Garnet (YAG) Optical Material, (n.d.). <https://www.crystran.co.uk>
- [18] A. Ikesue, I. Furusato, K. Kamata, Fabrication of Polycrystal line, Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 225–228.
- [19] S.F. Wang, J. Zhang, D.W. Luo, F. Gu, D.Y. Tang, Z.L. Dong, G.E.B. Tan, W.X. Que, T.S. Zhang, S. Li, L.B. Kong, Transparent ceramics: Processing, materials and applications, *Prog. Solid State Chem.* 41 (2013) 20–54.
- [20] Saphir - Cristaux - Céramique industriels et Verre - Goodfellow-Ceramics, <http://www.goodfellow-ceramics.com>
- [21] A. Goldstein, Correlation between $MgAl_2O_4$ -spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review), *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 2869–2886.
- [22] F.A. Kröger, H.J. Vink, Relations between the concentrations of imperfections in solids, *J. Phys. Chem. Solids.* 5 (1958) 208–223.
- [23] C.-J. Ting, H.-Y. Lu, Defect Reactions and the Controlling Mechanism in the Sintering of Magnesium Aluminate Spinel, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 841–848.
- [24] J.A. Ball, S.T. Murphy, R.W. Grimes, D. Bacorisen, R. Smith, B.P. Uberuaga, K.E. Sickafus, Defect processes in $MgAl_2O_4$ spinel, *Solid State Sci.* 10 (2008) 717–724.
- [25] R. Apetz, M.P.B. van Bruggen, Transparent Alumina: A Light-Scattering Model, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 480–486.
- [26] A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler, Transparent compact ceramics: Inherent physical issues, *Opt. Mater.* 31 (2009) 1144–1150
- [27] G. Bonnefont, G. Fantozzi, S. Trombert, L. Bonneau, Fine-grained transparent $MgAl_2O_4$ spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders, *Ceram. Int.* 38 (2012) 131–140.
- [28] G. Cizéron, Le frittage sous son aspect physico-chimique, *Ind. Céramique.* (1968).
- [29] D. Bernache-Assollant, *Chimie-physique du frittage*, Hermès, 1993.
- [30] Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 2 : frittage en phase liquide - Les différentes étapes du frittage en phase liquide, <http://www.techniques-ingenieur.fr>
- [31] J.-M. Haussonne, *Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration*, PPUR presses polytechniques, 2005.

- [32] Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 301–303.
- [33] C.. Smith, C. Zener, Grains, phases and interfaces : an interpretation of microstructure, *Trans. Metall. Soc. AIME.* (1948) 15–51.
- [34] D. Agrawal, J. Cheng, R. Roy, Microwave reactive sintering to fully transparent aluminum oxynitride (ALON) ceramics, *Ceram. Trans.* 134 (2002) 587–593.
- [35] Y. Fang, R. Roy, D.K. Agrawal, D.M. Roy, Transparent mullite ceramics from diphasic aerogels by microwave and conventional processings, *Mater. Lett.* 28 (1996) 11–15.
- [36] D. Huo, Y. Zheng, X. Sun, X. Li, S. Liu, Preparation of transparent Y_2O_3 ceramic by slip casting and vacuum sintering, *J. Rare Earths.* 30 (2012) 57–62.
- [37] L. Ge, J. Li, Z. Zhou, B. Liu, T. Xie, J. Liu, H. Kou, Y. Shi, Y. Pan, J. Guo, Nd:YAG transparent ceramics fabricated by direct cold isostatic pressing and vacuum sintering, *Opt. Mater.* 50, Part A (2015) 25–31.
- [38] R.J. Bratton, Translucent Sintered $MgAl_2O_4$, *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (1974) 283–286.
- [39] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, Fabrication of Translucent Magnesium Aluminum Spinel Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2866–2868.
- [40] K. Hamano, S. Kanzaki, Fabrication of Transparent Spinel Ceramics by Reactive Hot-pressing, *J. Ceram. Assoc. Jpn.* 85 (1977) 225–230.
- [41] L. Esposito, A. Piancastelli, S. Martelli, Production and characterization of transparent $MgAl_2O_4$ prepared by hot pressing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 737–747.
- [42] S.S. Balabanov, R.P. Yavetskiy, A.V. Belyaev, E.M. Gavrishchuk, V.V. Drobotenko, I.I. Evdokimov, A.V. Novikova, O.V. Palashov, D.A. Permin, V.G. Pimenov, Fabrication of transparent $MgAl_2O_4$ ceramics by hot-pressing of sol-gel-derived nanopowders, *Ceram. Int.* 41 (2015) 13366–13371.
- [43] A. Goldstein, J. Raethel, M. Katz, M. Berlin, E. Galun, Transparent $MgAl_2O_4/LiF$ ceramics by hot-pressing: Host–additive interaction mechanisms issue revisited, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1731–1742.
- [44] K. Waetzig, T. Hutzler, Highest UV–vis transparency of $MgAl_2O_4$ spinel ceramics prepared by hot pressing with LiF, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 2259–2263.
- [45] D.. Tsai, C.. Wang, S.. Yang, S.. Hsu, Hot isostatic pressing of $MgAl_2O_4$ spinel infrared windows, (1994) 709–719.

- [46] G. Gilde, P. Patel, J. Sands, P. Patterson, D. Blodgett, D. Duncan, D. Hahn, Evaluation of Hot Isostatic Pressing Parameters on the Optical and Ballistic Properties of Spinel for Transparent Armor, ARMY RESEARCH LAB ABERDEEN PROVING GROUND MD, ARMY RESEARCH LAB ABERDEEN PROVING GROUND MD, 2006. <http://www.dtic.mil>
- [47] K. Tsukuma, Transparent MgAl_2O_4 spinel ceramics produced by HIP post-sintering, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 114 (2006) 802–806.
- [48] A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke, et al, Fine-grained transparent spinel windows by the processing of different nanopowders, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2656–2666.
- [49] A. Goldstein, A. Goldenberg, M. Hefetz, Transparent polycrystalline MgAl_2O_4 spinel with submicron grains, by low temperature sintering, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1371 (2009) 1281~1283.
- [50] N. Frage, S. Cohen, S. Meir, S. Kalabukhov, M.P. Dariel, Spark plasma sintering (SPS) of transparent magnesium-aluminate spinel, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3273–3275.
- [51] K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, H. Yoshida, Fabrication of transparent MgAl_2O_4 spinel polycrystal by spark plasma sintering processing, *Scr. Mater.* 58 (2008) 1114–1117.
- [52] K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka, Influence of pre- and post-annealing on discoloration of MgAl_2O_4 spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS), *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 2961–2968.
- [53] M. Sokol, M. Halabi, S. Kalabukhov, N. Frage, Nano-structured MgAl_2O_4 spinel consolidated by high pressure spark plasma sintering (HPSPS), *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 755–762.
- [54] A. Goldstein, L. Giefman, S.B. Ziv, Susceptor Assisted Microwave Sintering of MgAlO Powder at 2.45 Ghz, *J. Mater. Sci. Lett.* 17 (1998) 977–979.
- [55] J. Thuéry, Les micro-ondes et leurs effets sur la matière, Technique et Documentation - Lavoisier, 1989.
- [56] Chauffage Dielectrique, Ed. Techniques Ingénieur
- [57] https://www.garmanage.com/atelier/index.cgi?path=public/Teaching/EPFL/4_Dielectrique
Chapitre 4: Propriétés diélectriques des matériaux pour l'électrotechnique: ferroélectricité, isolateur
- [58] D. Agrawal, Microwave sintering of metal powders, in: *Adv. Powder Metall.*, Elsevier, 2013: pp. 361–379.
- [59] P.-L. Chen, I.-W. Chen, Sintering of Fine Oxide Powders: II, Sintering Mechanisms, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 637–645.

- [60] J. Prado-Gonjal, R. Schmidt, E. Morán, Microwave-Assisted Routes for the Synthesis of Complex Functional Oxides, *Inorganics*. 3 (2015) 101–117.
- [61] E. Savary, F. Gascoin, S. Marinel, Fast synthesis of nanocrystalline Mg_2Si by microwave heating: a new route to nano-structured thermoelectric materials, *Dalton Trans.* 39 (2010) 11074–11080.
- [62] F. Molinari, A. Maignan, S. Marinel, E. Savary, Fast synthesis of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite in a single-mode microwave cavity, *Ceram. Int.* 43 (2017) 4229–4234.
- [63] D. Agrawal, Microwave Sintering of Ceramics, Composites and Metallic Materials, and Melting of Glasses, *Trans. Indian Ceram. Soc.* 65 (2006) 129–144.
- [64] P. Colomban, J.C. Badot, Elaboration de ceramiques superconductrices anisotropes ($\text{Na}^+ \beta \text{Al}_2\text{O}_3$) par chauffage microondes, *Mater. Res. Bull.* 13 (1978) 135–139
- [65] J. Croquesel, D. Bouvard, J.-M. Chaix, C.P. Carry, S. Saunier, S. Marinel, Direct microwave sintering of pure alumina in a single mode cavity: Grain size and phase transformation effects, *Acta Mater.* 116 (2016) 53–62.
- [66] F. Zuo, A. Badev, S. Saunier, D. Goeuriot, R. Heuguet, S. Marinel, Microwave versus conventional sintering: Estimate of the apparent activation energy for densification of α -alumina and zinc oxide, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3103–3110.
- [67] C.E. Holcombe, T.T. Meek, N.L. Dykes, Unusual properties of microwave-sintered yttria-2wt% zirconia, *J. Mater. Sci. Lett.* 7 (1988) 881–884.
- [68] J. Wilson, S.M. Kunz, Microwave Sintering of Partially Stabilized Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) C-40.
- [69] H.D. Kimrey, J.O. Kiggans, M.A. Janney, R.L. Beatty, Microwave Sintering of Zirconia-Toughened Alumina Composites, Oak Ridge National Lab., TN (USA), 1990. <https://www.osti.gov>
- [70] M.A. Janney, H.D. Kimrey, Microwave sintering of alumina at 28 GHz, (1988). <http://inis.iaea.org>
- [71] D. Zymelka, S. Saunier, J. Molimard, D. Goeuriot, Contactless Monitoring of Shrinkage and Temperature Distribution during Hybrid Microwave Sintering, *Adv. Eng. Mater.* 13 (2011) 901–905.
- [72] J. Croquesel, Etude des spécificités du frittage par micro-ondes de poudres d'alumine alpha et gamma, Grenoble Alpes, 2015.

- [73] F. Zuo, Etude thermodynamique et cinétique du frittage par micro-ondes de l'alumine: influence des paramètres de la poudre, Thèse de doctorat, École nationale supérieure des mines,(2014)
- [74] S. Marinel, E. Savary, M. Gomina, Sintering of CuO and ZnO in a single mode microwave cavity with shrinkage control., *J. Microw. Power Electromagn. Energy Publ. Int. Microw. Power Inst.* 44 (2010) 57–63.
- [75] W.D. Wood, H.W. Deem, C.F. Lucks, Thermal radiative properties, Plenum Press, New York, 1964.
- [76] D. Zymelka, Suivi par methode optique du frittage micro-ondes d'oxydes ceramiques., Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012.
- [77] J. Croquesel, D. Bouvard, J.-M. Chaix, C.P. Carry, S. Saunier, Development of an instrumented and automated single mode cavity for ceramic microwave sintering: Application to an alpha pure alumina powder, *Mater. Des.* 88 (2015) 98–105.
- [78] D. Demirskyi, D. Agrawal, A. Ragulya, Comparisons of grain size-density trajectory during microwave and conventional sintering of titanium nitride, *J. Alloys Compd.* 581 (2013) 498–501
- [79] G. Bernard-Granger, C. Guizard, New relationships between relative density and grain size during solid-state sintering of ceramic powders, *Acta Mater.* 56 (2008) 6273–6282.
- [80] T. Kim, D. Kim, S. Kang, Effect of additives on the sintering of $MgAl_2O_4$, *J. Alloys Compd.* 587 (2014) 594–599
- [81] K. Rozenburg, I.E. Reimanis, H.-J. Kleebe, R.L. Cook, Chemical Interaction Between LiF and $MgAl_2O_4$ Spinel During Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 2038–2042.
- [82] K. Rozenburg, I.E. Reimanis, H.-J. Kleebe, R.L. Cook, Sintering Kinetics of a $MgAl_2O_4$ Spinel Doped with LiF, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 444–450.
- [83] I. Reimanis, H.-J. Kleebe, A Review on the Sintering and Microstructure Development of Transparent Spinel ($MgAl_2O_4$), *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1472–1480.
- [84] A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke, Defect strategies for an improved optical quality of transparent ceramics, *Opt. Mater.* 38 (2014) 61–74.
- [85] L. Skomorovskaya, Magnesia spinel ceramics alloyed with rare earth oxides, *Sci. Ceram. Ind.* (1993).
- [86] J.M. Perkins, G.D. West, M.H. Lewis, Analysis and spectroscopy of rare earth doped magnesium aluminate spinel, *Adv. Appl. Ceram.* 104 (2005) 131–134.

- [87] A. Krell, K. Waetzig, J. Klimke, Influence of the structure of MgO·nAl₂O₃ spinel lattices on transparent ceramics processing and properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 2887–2898.
- [88] M. Shimada, T. Endo, T. Saito, T. Sato, Fabrication of transparent spinel polycrystalline materials, *Mater. Lett.* 28 (1996) 413–415
- [89] B. Meng, B.D.B. Klein, J.H. Booske, R.F. Cooper, Microwave absorption in insulating dielectric ionic crystals including the role of point defects, *Phys. Rev. B.* 53 (1996) 12777–12785
- [90] J.H. Lim, B.N. Kim, Y. Kim, S. Kang, R.J. Xie, I.S. Chong, K. Morita, H. Yoshida, K. Hiraga, Non-rare earth white emission phosphor: Ti-doped MgAl₂O₄, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013)
- [91] M. Matsui, T. Takahashi, I. Oda, Influence of MgO vaporization on the final-stage sintering of MgO-Al₂O₃ spinel, *Adv. Ceram.* (1984).
- [92] C.-J. Ting, H.-Y. Lu, Deterioration in the Final-Stage Sintering of Magnesium Aluminate Spinel, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 1592–1598
- [93] R. Heuguet, S. Marinell, A. Thuault, A. Badev, Effects of the Susceptor Dielectric Properties on the Microwave Sintering of Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3728–3736.

Annexes

Annexe 1 : Préparation des échantillons pour analyse par microscopie électronique à balayage

1^{ère} Etape : Polissage des échantillons

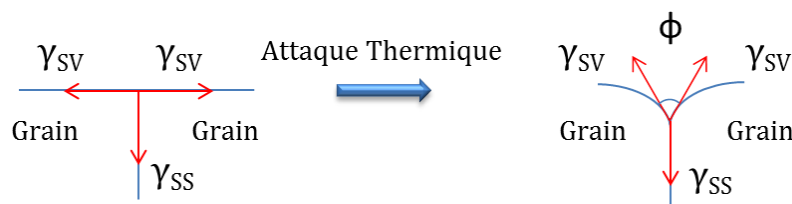
Le polissage des échantillons est réalisé à l'aide d'une polisseuse automatique Tegrapol - 31 de la marque Struers. Les premiers polissages sont effectués à l'eau à l'aide de disques abrasifs contenant des grains de carbure de silicium de plus en plus fin (220 ; 500 ; 1200). Le polissage de finition est ensuite réalisé avec des disques spécifiques (Largo ; Dac ; Nap) imprégnés d'abrasifs (suspension aqueuse à base de grains de carbure de silicium compris entre 9 et 1 μm). Les conditions de polissage utilisées sont indiquées au sein du tableau ci-dessous.

Disque	Lubrifiant	Vitesse (trs/min)	Temps (min)	Force Appliquée (N)
220	eau	300	5	15
500	eau	300	4	15
1200	eau	300	4	15
Largo	Suspension aqueuse de SiC (9 μm)	150	3	10
Dac	Suspension aqueuse de SiC (3 μm)	150	3	10
Nap	Suspension aqueuse de SiC (1 μm)	150	3	10

2^{ème} Etape : Révélation des microstructures

A l'issue de l'étape de polissage, la surface de l'échantillon est lisse et uniforme. L'angle dièdre formé par l'intersection entre celui-ci et les deux interfaces solide/vapeur ne respecte pas l'équilibre des énergies de surface. Comme l'atteste le schéma ci-dessous, la réalisation d'un traitement thermique à hautes températures permet d'amener le système à l'équilibre et de révéler les joints de grains.

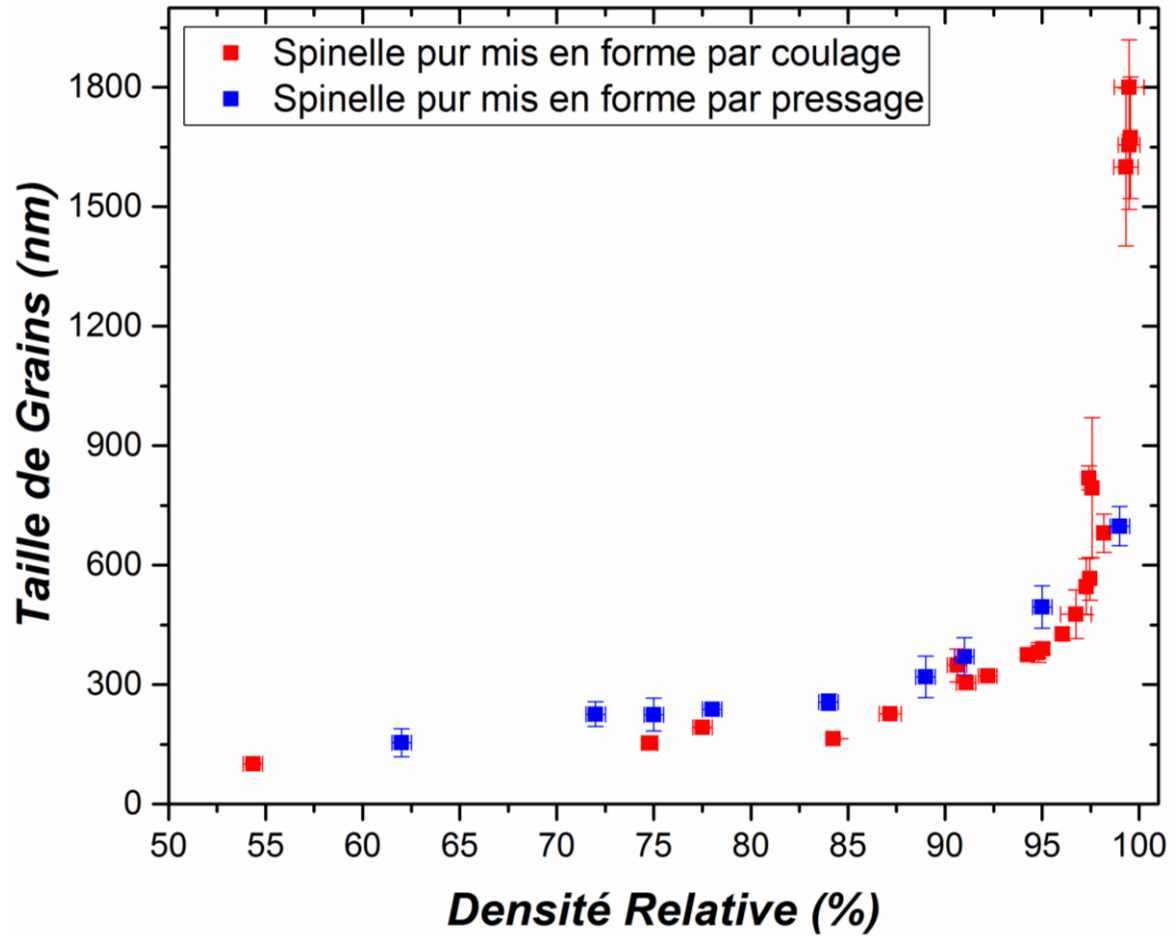
Les trempes ont été réalisées à une température inférieure de 150°C à celle du frittage afin d'éviter de provoquer un grossissement granulaire et donc de modifier la microstructure des échantillons.



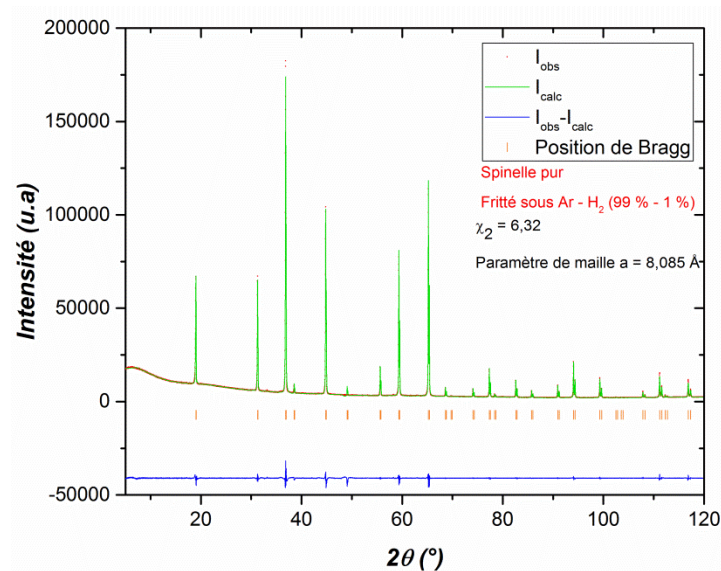
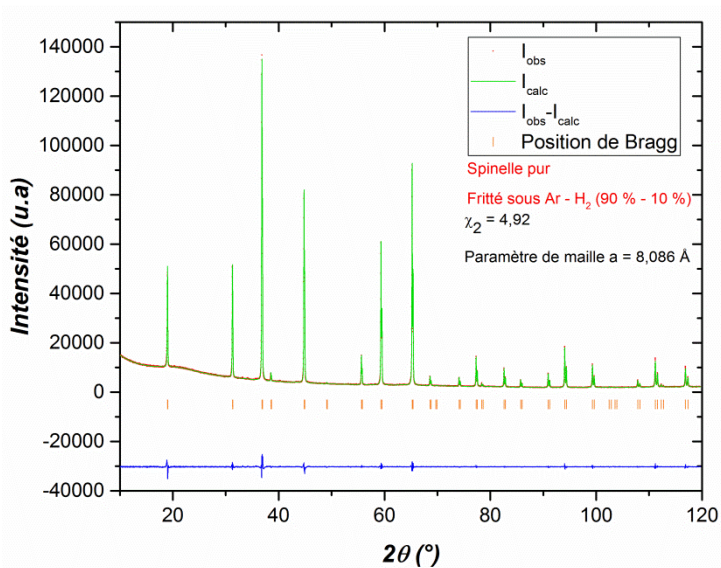
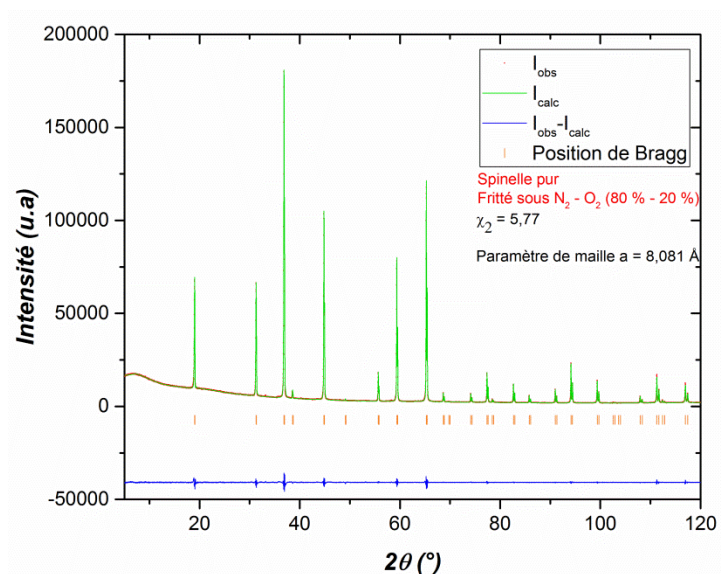
3^{ème} étape : Métallisation des échantillons

Les échantillons de spinelle n'étant pas conducteurs, ils doivent obligatoirement être métallisés afin d'éviter tout phénomènes de charge lors de l'observation. Une fine couche de carbone (quelques nm) est donc systématiquement déposée à la surface de l'échantillon et un scotch relie cette dernière au porte échantillon afin d'assurer l'évacuation des électrons.

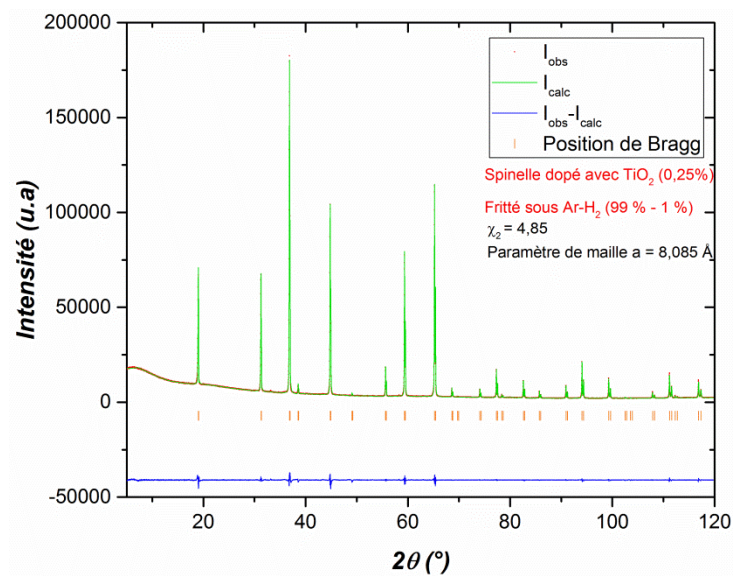
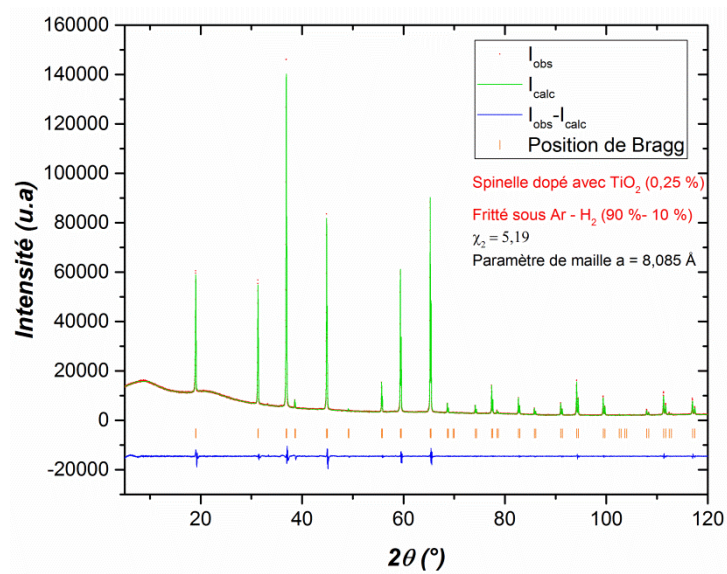
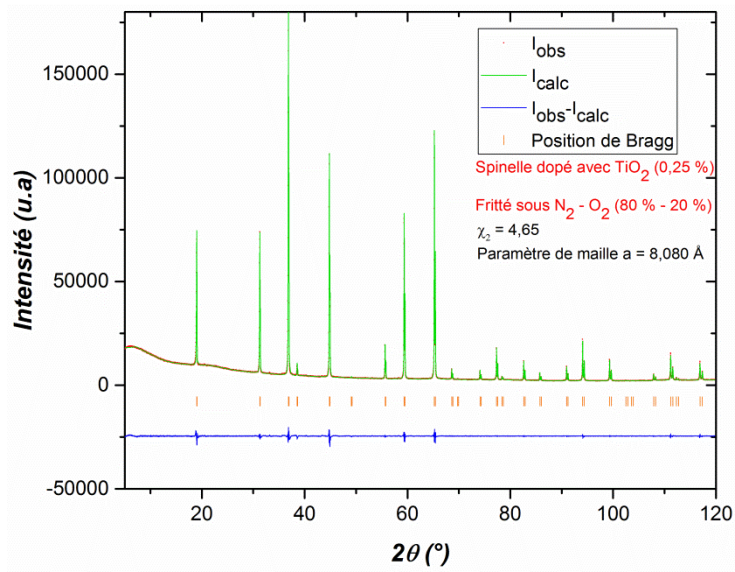
Annexe 2 : Trajectoires de frittage du spinelle pur mis en forme par coulage et pressage



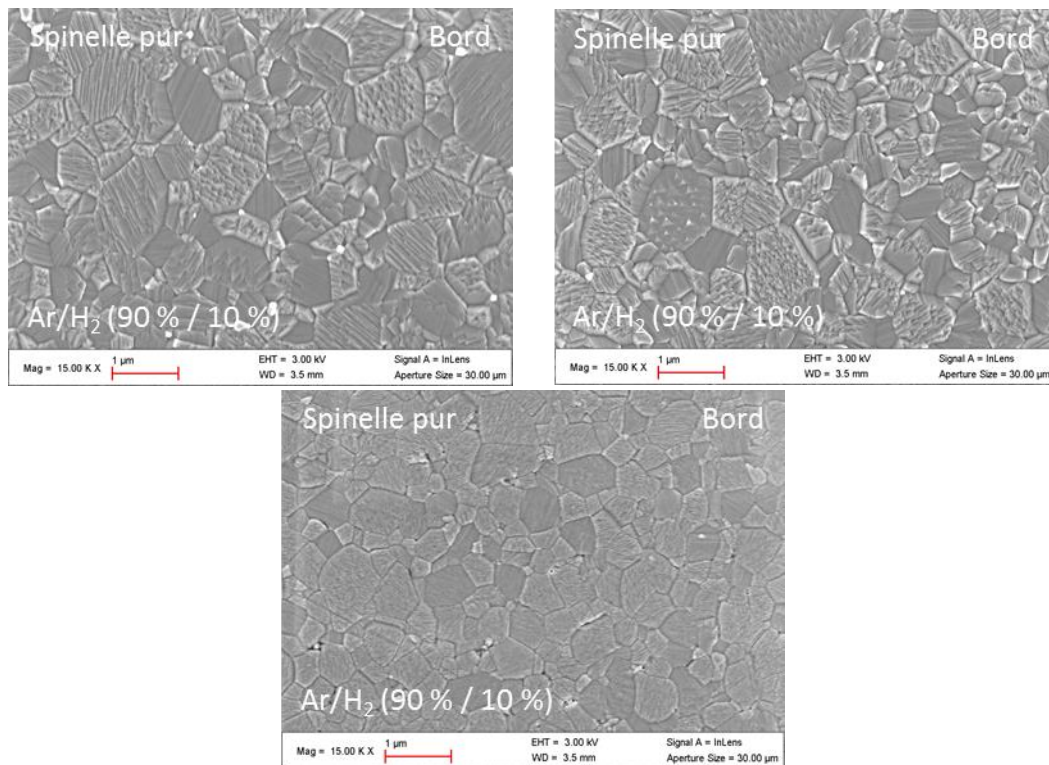
Annexe 3 : Diffractogrammes d'échantillons de spinelle purs frittés sous différentes atmosphères



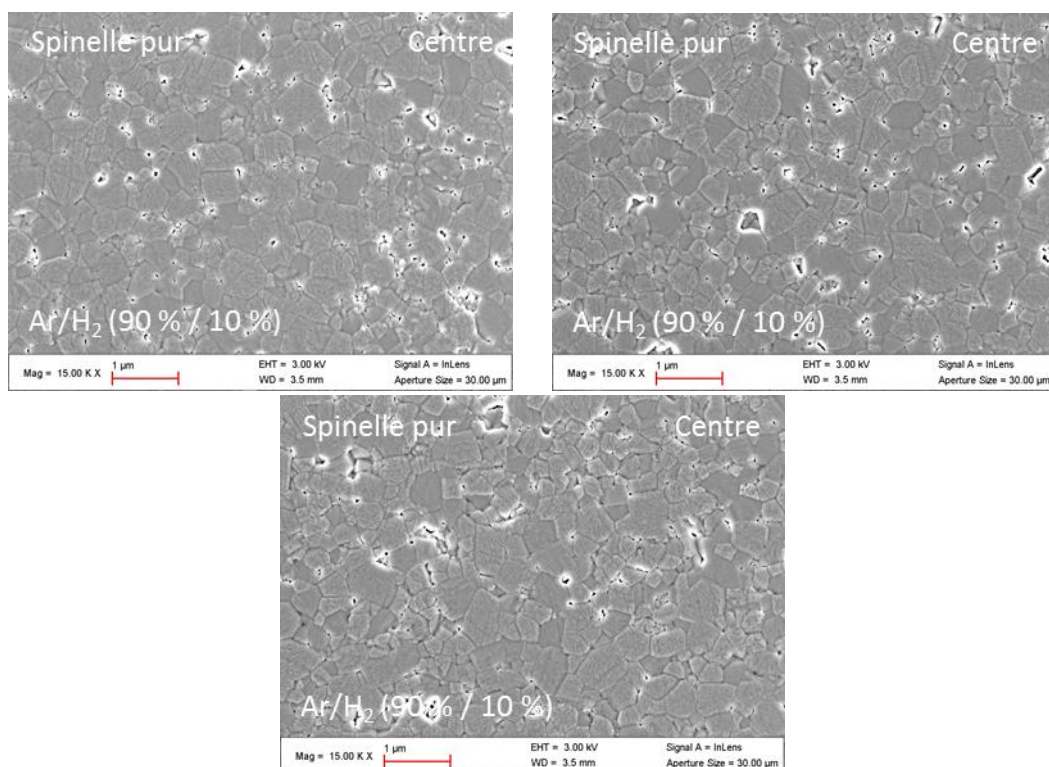
Annexe 4 : Diffractogrammes d'échantillons de spinelle dopés avec TiO_2 frittés sous différentes atmosphères



Annexe 5 : Microstructures de l'échantillon de spinelle pur fritté sous Ar/H₂ (90 % / 10 %)

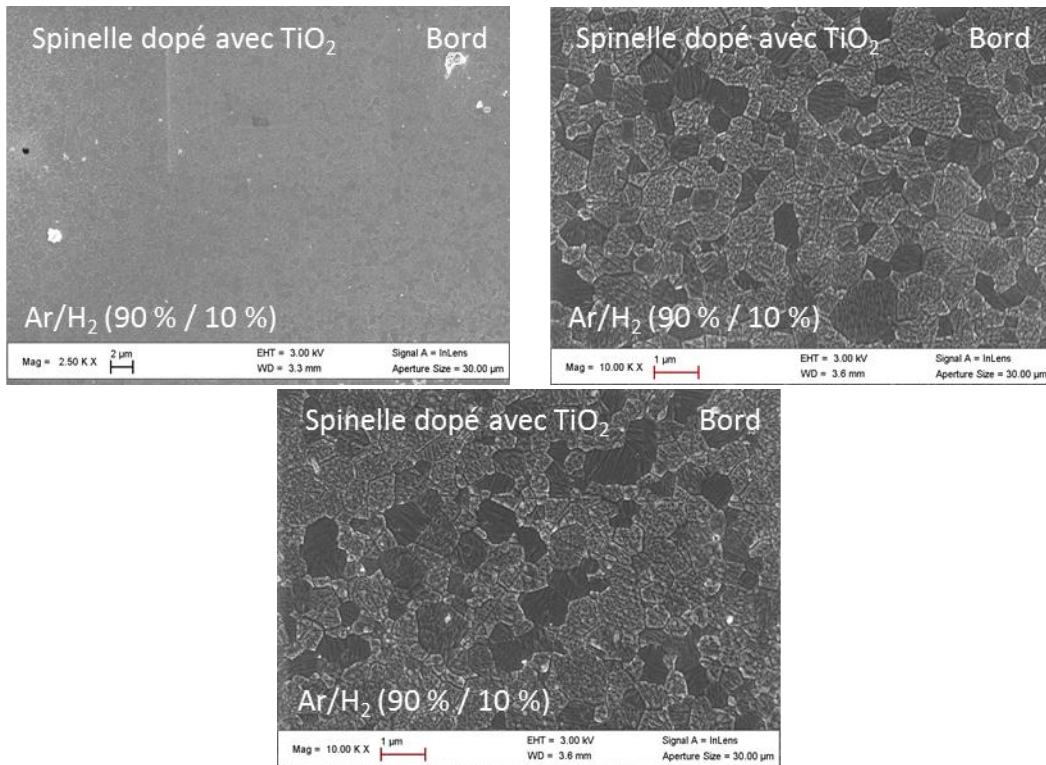


Annexe 3-a) : Microstructures observées au bord de l'échantillon pur fritté sous Ar/H₂ (90 % / 10%)

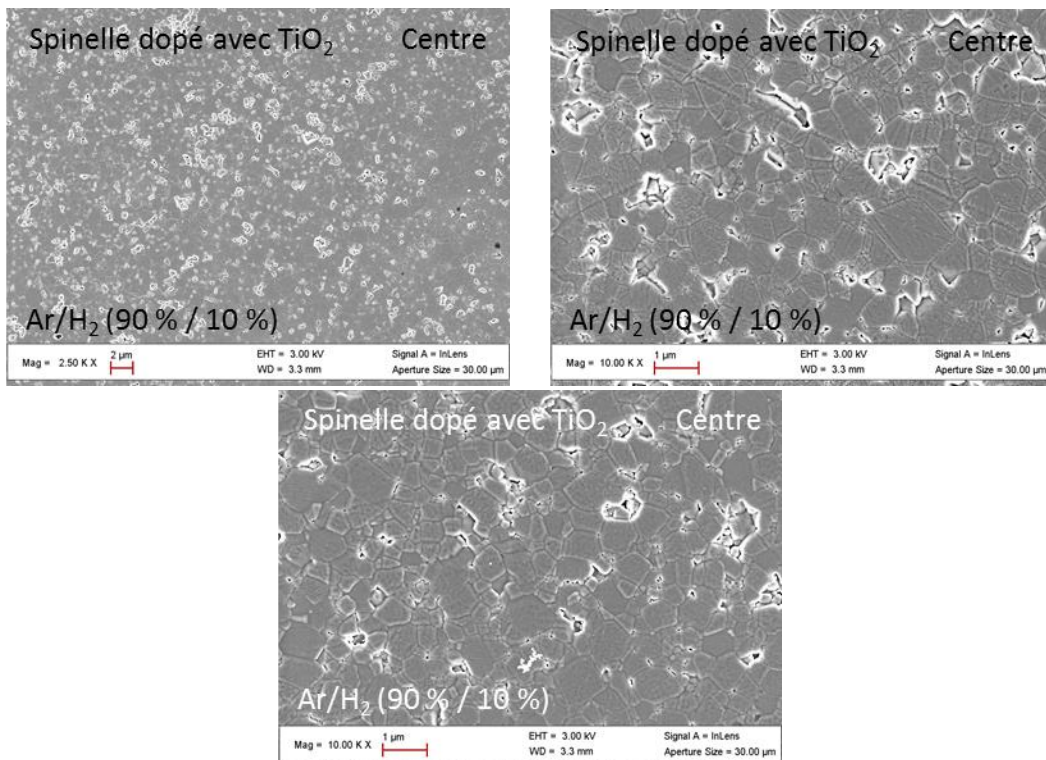


Annexe 3-b) : Microstructures observées au centre de l'échantillon pur fritté sous Ar/H₂ (90 % / 10%)

Annexe 6 : Microstructures de l'échantillon de spinelle dopé avec TiO_2 fritté sous Ar/H_2 (90 % / 10 %)

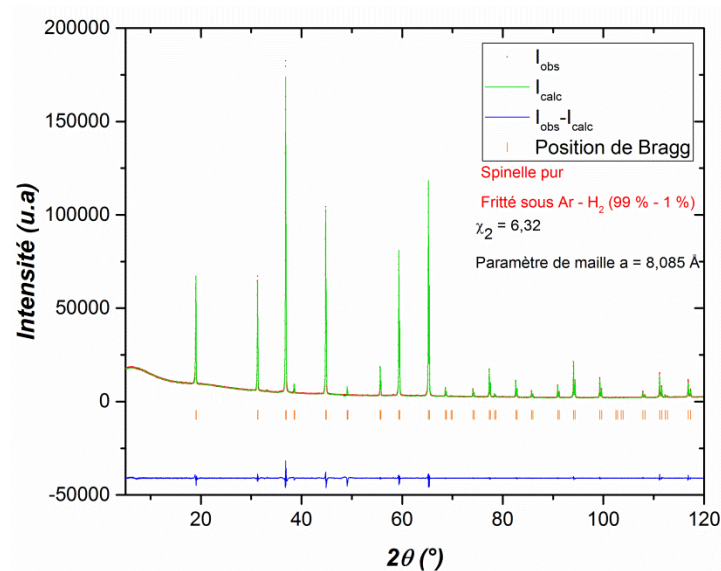
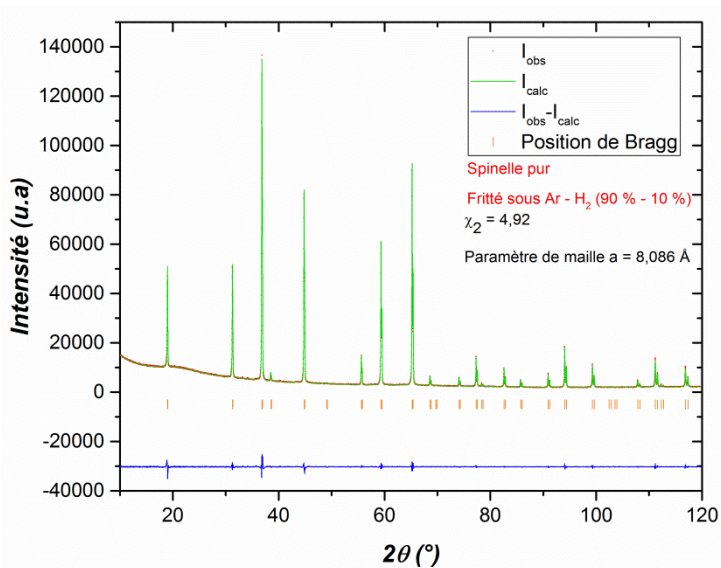
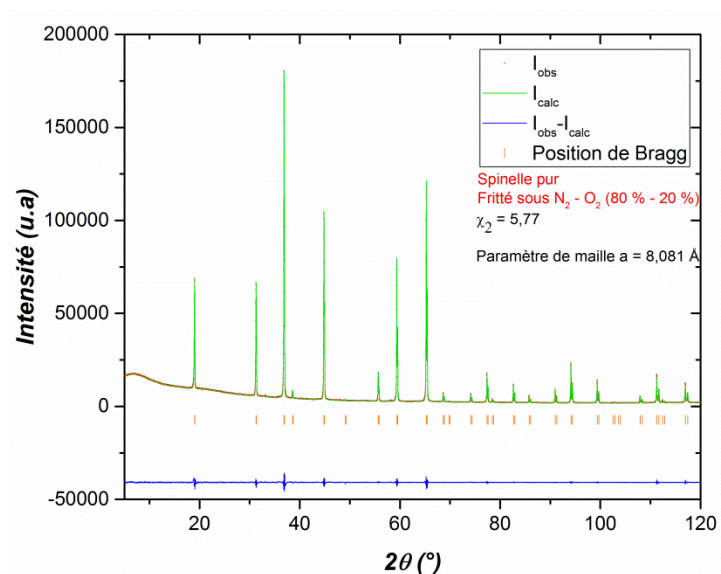


Annexe 4-a) : Microstructures observées au bord de l'échantillon dopé fritté sous Ar/H_2 (90 % / 10%)

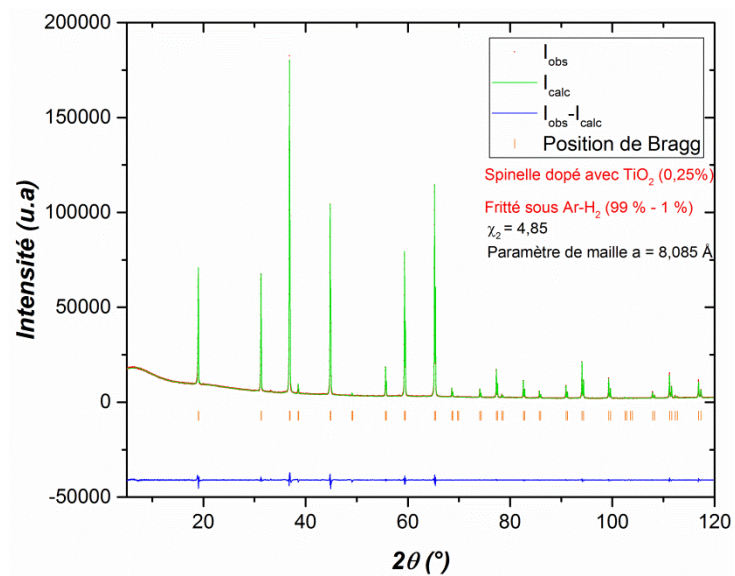
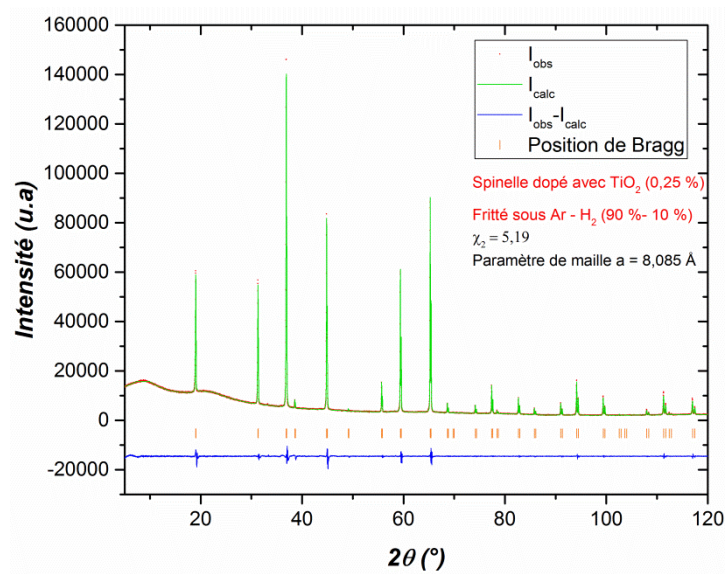
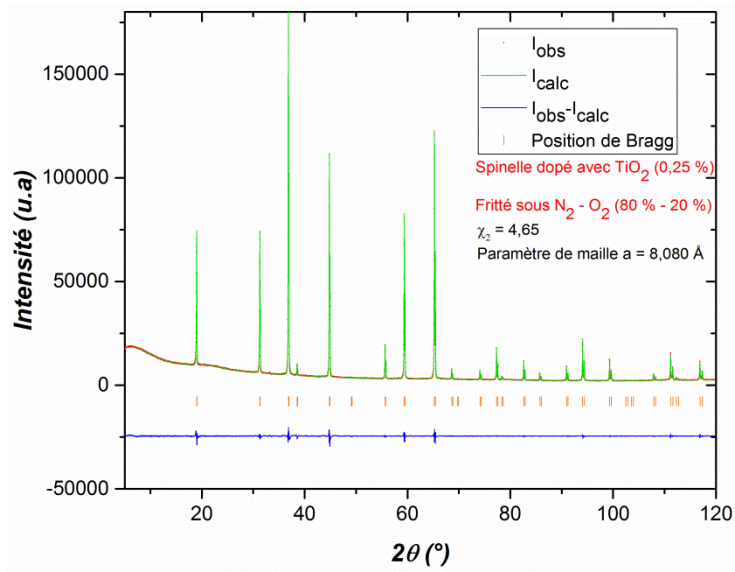


Annexe 4-a) : Microstructures observées au centre de l'échantillon dopé fritté sous Ar/H_2 (90 % / 10%)

Annexe 5 : Diffractogrammes d'échantillons de spinelle purs frittés sous différentes atmosphères



Annexe 6 : Diffractogrammes d'échantillons de spinelle dopés avec TiO_2 frittés sous différentes atmosphères



Frittage micro-ondes du matériau spinelle $MgAl_2O_4$: vers des céramiques transparentes

Les conditions nécessaires pour obtenir des céramiques transparentes (absence de porosité, absence de seconde phase) requièrent une totale maîtrise de chacune des étapes (synthèse, mise en forme, frittage) intervenant dans le processus, ce qui rend encore difficile l'industrialisation d'un procédé d'élaboration reproductible. Dans ce contexte, ce travail de thèse s'est focalisé à développer et évaluer la capacité du procédé de frittage micro-ondes à améliorer la robustesse du processus d'élaboration de spinelle transparent.

La mise en place d'un dispositif de dilatométrie optique et une nouvelle technique de calibration originale, basée sur la fusion d'oxyde, ont permis de caractériser le frittage micro-ondes du spinelle pur avec une plus grande confiance. Même si aucun effet lié au procédé micro-onde n'a pu être mis en évidence pour le frittage du spinelle pur (trajectoire de frittage, mécanisme de densification et évolution de la porosité identiques), ces travaux ont démontré que l'impact de dopants pouvait être amplifié en présence du rayonnement micro-ondes. Ainsi, un décalage des courbes de retrait vers les basses températures a été observé lors du frittage micro-ondes du spinelle dopé avec TiO_2 et MgO . L'existence d'un couplage particulier entre les défauts ponctuels chargés (lacunes, cations interstitiels) et le champ électrique pourrait être à l'origine de ce phénomène.

Ces travaux de thèse ont également démontré la faisabilité de fritter des pièces de spinelle carrées de grandes dimensions (< 65 mm) compatibles avec un post-traitement HIP, en vue d'obtenir des pièces transparentes. Pour cela, un four micro-ondes monomode 915 MHz a été automatisé et une cellule de frittage adaptée a été développée. A l'issue du traitement HIP, les pièces ont présenté une transparence et des propriétés mécaniques (dureté; ténacité) comparables à celles des pièces pré frittées par voie conventionnelle.

Mots clés : *Spinelle $MgAl_2O_4$; Céramique Transparente; Chauffage Micro-ondes; Frittage; Dilatométrie*

Microwave sintering of spinel $MgAl_2O_4$: towards transparent ceramics

The elaboration of transparent ceramics (no porosity, no second phase) requires a strict control of all steps of the process (synthesis, shaping, sintering). As a result, the industrialization of a reproducible process is still difficult to achieve. In this context, this thesis has focused on developing and evaluating the ability of the microwave sintering process to improve the robustness of the transparent spinel elaboration process.

The set-up of an optical dilatometer and a new original calibration method, based of melting of different oxides, allowed to characterize the microwave sintering with a greater confidence. Even if no microwave effect has been observed on the sintering of pure spinel (identical sintering trajectory, densification mechanism and porosity evolution), this work has shown an amplification of the impact of dopants during microwave sintering. A shift of the shrinkage curves towards the low temperatures was observed during the microwave sintering of the spinel doped with TiO_2 and MgO . The existence of a particular interaction between charged point defects (vacancies, interstitial cations) and the electric field could explain this phenomenon.

This work thesis has shown also the feasibility of sintering of large square spinel pieces (< 65 mm) compatible with post treatment HIP in order to produce transparent ceramics. For this purpose, the microwave system working at 915 MHz was automatized and a new sintering configuration was developed. After a post-treatment, the transparency and mechanical properties (hardness; tenacity) of microwave pre-sintered samples were comparable with those of samples sintered by conventional heating.

Keywords : *Spinel $MgAl_2O_4$; Transparent Ceramics; Microwave process; Sintering; Dilatometry*