



HAL
open science

Frittage par micro-ondes de céramiques mises en forme par impression 3D

Tristan Garnault

► **To cite this version:**

Tristan Garnault. Frittage par micro-ondes de céramiques mises en forme par impression 3D. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALI077 . tel-03166743

HAL Id: tel-03166743

<https://theses.hal.science/tel-03166743v1>

Submitted on 11 Mar 2021

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : 2MGE

Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Électrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Tristan GARNAULT

Thèse dirigée par

Didier BOUVARD, Professeur de l'Université Grenoble Alpes, et

Codirigée par

Sylvain MARINEL, Professeur de l'Université de Caen Normandie

préparée au sein des **Laboratoires SIMaP et CRISMAT**

Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés / Cristallographie et Sciences des matériaux

dans l'**École doctorale I-MEP²**

Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés, Production

Frittage par micro-ondes de céramiques mises en forme par impression 3D

Thèse soutenue publiquement le **9 décembre 2020**,
devant le jury composé de :

M. Jean-Marc HEINTZ

Professeur, ENSCBP, Bordeaux

Rapporteur

Mme. Isabelle POLAERT

Maitre de conférences, INSA, Rouen

Rapporteur

M. Jérôme CHEVALIER

Professeur, INSA, Lyon

Président

M. Didier BOUVARD

Professeur, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

M. Sylvain MARINEL

Professeur, Université de Caen Normandie

Co-directeur de thèse

M. Jean-Marie JACOMINO

Société SAIREM, Décines-Charpieu

Invité

M. Jean-Marc CHAIX

Directeur de recherche, CNRS, Grenoble

Co-encadrant de thèse

Mme. Christelle HARNOIS

Maitre de conférences, ENSICAEN, Caen

Co-encadrante de thèse



Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier chaleureusement mes encadrants de thèse, sans qui cette thèse ne se serait certainement pas aussi bien déroulée. Mes camarades doctorants s'inquiétaient de ma situation lorsqu'ils apprenaient que je n'avais pas un, ni deux, ni trois mais bien quatre personnes pour m'encadrer ! Et pourtant, je pense pouvoir dire sans trembler des genoux que j'ai eu la chance de profiter du meilleur encadrement possible. Accessibles mais rigoureux, critiques mais à l'écoute, sérieux mais plein d'humour, me laissant une grande autonomie mais investis, de compétences variées mais complémentaires, bienveillants mais honnêtes, voilà ce qui me vient lorsque j'écris ses lignes en pensant à ce formidable quatuor. Didier Bouvard, a d'ailleurs été un parfait maître d'orchestre dans la direction de cette thèse mais aussi du projet ANR CERAPIDE dans lequel cette thèse s'inscrivait. Alors qu'il dirigeait d'autres thèses ainsi que cette ANR, et qu'il aurait pu se reposer sans mal sur mes trois autres encadrants, Didier a montré un investissement à la fois scientifique, administratif et logistique remarquable. Sylvain Marinel, ou « Le chef » comme il est appelé, a toujours fait preuve d'un grand calme et d'une patience caractéristique de ceux qui savent en toute humilité. Et oui, Sylvain, tu m'as finalement convaincu que s'acharner à tenter de mesurer une température absolue ou que se passer de suscepteurs n'était pas la bonne stratégie. Jean-Marc Chaix n'a pas cessé de m'impressionner aussi bien par sa vaste culture scientifique et son œil graphique, que par sa vivacité à trouver des jeux de mots de qualité ! J'espère que tu ne m'en voudras pas, mais je n'ai pas pu m'empêcher de partager ton talent. Ainsi, vous trouverez un aperçu de ses œuvres dans la section suivante intitulée « Les bons mots de Jean-Marc ». Christelle Harnois a été l'incarnation de la bienveillance et de la jovialité durant ces trois années. C'est simple, si vous n'entendez pas son rire transmetteur de bonne humeur, c'est que vous n'êtes pas dans le même bâtiment qu'elle. Ma fâcheuse tendance à tout remettre en question (*oui, mais...*), menant à des débats interminables, pour finalement accepter mon fourvoiement seulement le lendemain, n'est pas parvenu à bout de sa gaieté. Et voici un petit smiley pour te faire plaisir Christelle : ☺ (haha !)

Merci aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ces trois années de travail. Merci aux rapporteurs : Isabelle Polaert pour son retour critique et détaillé et Jean-Marc Heintz pour son rapport élogieux, en espérant effectivement pouvoir « *rendre le lecteur intelligent* ». Merci à Jérôme Chevalier d'avoir présidé malgré les conditions particulières d'une soutenance totalement virtuelle. Enfin, merci à Jean-Marie Jacomino d'avoir répondu présent à l'invitation et de nous avoir partagé sa grande expertise sur les dispositifs micro-ondes.

Comme signifié plus tôt, ces travaux de thèse se sont inscrits dans un projet ANR, mettant en collaboration différents laboratoires. Je tiens donc à remercier ceux qui ont été des collègues lors de cette aventure. Nos échanges ont toujours été aussi agréables qu'enrichissants. Je remercie donc François Valdivieso et Christophe Meunier de l'école des Mines de Saint-Étienne. Merci à l'équipe de fabrication additive du laboratoire MATEIS de Lyon : Jérôme Chevalier, Laurent Gremillard, Vincent Garnier et, évidemment, Mathilde Maillard, l'hyperactive enjouée ! J'espère moi aussi vous avoir fait bonne impression !

Je remercie aussi toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à ces travaux. Charles Josserond qui m'a formé à l'utilisation de la cavité micro-onde du SIMaP et avec qui j'ai passé des après-midis entières à bidouiller le programme d'automatisation. Xavier Bataillon

Remerciements

pour son aide de tous les jours et notamment sur l'ATG/ATD. Franck Pelloux de m'avoir formé à l'utilisation de différentes machine outils. Pierre Lhuissier, Alexis Burr et Stéphane Coindeau pour la tomographie à rayon X et Pauline Gravier qui m'a permis de traiter ces données grâce à son expertise d'ImageJ. Merci aussi à Guillaume Croset de m'avoir laissé utiliser sa caméra thermique toute neuve ! Christelle et Anthony Bilot pour l'initiation à l'utilisation du parc micro-onde du CRISMAT. Mention spéciale pour Christelle B. qui, en plus d'être passionnée par la plomberie inhérente aux assemblages/désassemblages de plusieurs cavités micro-ondes, est l'auteur des observations MEB présentées dans ce manuscrit. Merci à Jérôme Lecourt pour son aide en salle de manip.

Au cours de ces deux fois 1,5 années (à une vache près) respectivement passées dans les laboratoires SIMaP et CRISMAT, j'ai eu l'occasion, et la chance, de faire la rencontre de tout un tas de personnes ayant rendu cette expérience d'autant plus agréable que beaucoup sont aujourd'hui devenu des amis. Commençons par le commencement, mon arrivée dans l'équipe GPM2 du SIMaP a coïncidé avec celle de Corentin Velard, mon jumeau maléfique ; Jessica Muzy, la dessinatrice aux rubis ; Guillaume Croset, fervent défenseur de la SNCF ; Joe Glass, le bel anglais ; Alizée Thomas, la footballeuse cuivrée et bien sûr Mathilde Labonne, la gameuse râleuse, toujours là pour me tenir compagnie à la plateforme ! Cette joyeuse bande a très vite été en mesure de lancer une très bonne ambiance de groupe embarquant (souvent au bar) ses ainés. Kaoutar Radi, que je peinais à ne pas me faire distancer lors de nos retours en vélo sur Saint-Martin-d'Hères ; Zoé Roulon, la photographe au dilato ; Thibaut Dessolier, le mangeur de graines ; Alexis Burr, qui aime dessiner des phallus en nous faisant croire que « mais non ! c'est un faisceau d'électrons ! » ; Pauline Gravier, la rideuse de pores au sens affuté de l'orientation et squatteuse de buffet de gala ; Hélène Gomez, qui préfère dormir plutôt qu'assister à un concert des Bloody Beetroots. Ensuite vient le tour des cadets, Sarah Abraham, qui sait très vite comment se faire apprécier (hein le « benêt ») ; Nicolas Botter, aussi grand que râleur et le seul à envier mon déplacement à Caen ; Elliott Guérin, premier allié Polytech face l'occupation Phelma. Mention spéciale au noyau dur l'équipe Poker time, qui à défaut de m'avoir fait gagner des sous, m'a fait passer de superbes soirées : Guillaume Gaudemer, Thibault Roy, Yannick Lepout, Marine, Warren et Xavier Bataillon.

Malgré la rédaction et les confinements sanitaires successifs durant mon séjour au laboratoire CRISMAT j'ai aussi pu faire la connaissance de nombreuses personnes dont j'espère avoir de nouveau l'occasion de retrouver autour d'un verre au VnB ! Guillaume Riquet, la grand-mère avant l'heure ; Gabin Guélou, l'odieux sympathique ; Christophe Couder, alias Peepoudou (ne cherchez pas cette référence) ; Marie Dallochio, l'éternelle retardataire ; Barbara Maestracci, la géologue iodée et reine de la Beaufétie ; Justine Jean, la gentillesse incarnée ; Laura Paradis Fortin, la québécoise qui n'a pas la langue dans sa poche ; Félicien Beaubras, le barbu stylé ; mais aussi Antoine, Audric, Maryline, Abdel, Gabriel, Maxime, Brice, Paul et tous les autres !

Merci à tous et à la prochaine pour de nouvelles aventures !

Les bons mots de Jean-Marc

JMC : C'est assez gonflant cette dilatation thermique...

Trois « où » dans la même phrase, c'est fort !

JMC : Comme disait Devos, on se sait plus où est Caen...

...formée au sein d'un lit de poudre, cette technique n'est pas adaptée à la fabrication de pièces creuses sans ouverture débouchante.

JMC : Quand il y a « au sein de », on sait que c'est nourrissant, que ce n'est pas une phrase creuse, et qu'il y aura des débouchés...

La pâte est extrudée à travers une buse... L'utilisation simultanée de plusieurs seringues permettrait...

JMC : Quand il y en a 3, on parle de triple buse...

...entre la surface de la cible et son cœur.

JMC : Le cœur de cible, objectif commun des publicitaires et des tueurs à gages.

...les métaux sont très peu émissifs...

JMC : Les métaux polis, car c'est moins vrai pour les rustres...

JMC : Invitation Renavisio bien reçue. Et bien noté qu'en cas de problème, on laissera Didier, notre Jitsi King, mener le bal pour changer d'instrument et ne pas perdre le rythme.

Son cœur devient alors de plus en plus chaud...

JMC : Ça fait chaud au cœur... Je me rends compte avec le temps que les doctorants sont de grands sentimentaux...

Merci pour ton retour. J'ai intégré la plupart de tes corrections, sauf les fameux « î » dont tu es nostalgique.

JMC : Ce n'est pas sympa de mettre ainsi les points sur les i et Sylvain en boîte, d'autant que moi aussi j'aime bien travailler du chapeau... (on croit ce qu'on veut, on croît comme on peut)

La cavité ne possédant pas de cheminée sous la chambre...

JMC : Dans la chambre, il y a le chauffage électrique ?

Si la verticale est bien positionnée sur la photo, le fluage, sous l'effet de la gravité, devrait accentuer la dissymétrie plutôt que la réduire !?

JMC : Didier n'est pas facilement désorienté : il a observé la gravité de la situation...

...pour décrire grossièrement les déformations...

JMC : Restons polis, la grossièreté n'a jamais rien résolu.

Liste non-exhaustive (loin de là !)

Merci à toi Jean-Marc d'avoir rendu la lecture des corrections du manuscrit amusante !

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale.....	5
Chapitre I : État de l'art.....	9
1. La fabrication additive de céramiques	10
1.1. Principe	10
1.2. Méthodes d'impression	10
2. Le frittage	12
2.1. Définition	12
2.2. Les étapes du frittage en phase solide	13
2.3. Les mécanismes moteurs du frittage	16
2.4. Grossissement granulaire	19
3. Le chauffage par micro-ondes	22
3.1. Spectre électromagnétique et micro-ondes.....	22
3.2. Interaction ondes-matière.....	23
3.3. Dispositifs micro-ondes.....	30
3.4. Champs disruptif, appliqué et local	39
4. Matériaux	42
4.1. Alumine.....	42
4.2. Zircone	52
5. Conclusion et orientation de l'étude.....	65
Chapitre II : Dispositifs expérimentaux.....	67
1. Matériaux et mise en forme.....	68
1.1. Poudres.....	68
1.2. Mise en forme par compaction	70
1.3. Mise en forme par Robocasting.....	70
2. Cavités micro-ondes monomodes et méthodes de régulation	73
2.1. Les cavités micro-ondes monomodes.....	73
2.2. Cavité résonante 2.45 GHz : chauffage direct.....	75
2.3. Cavité résonante 2.45 GHz : chauffage assisté.....	78
3. Instabilité associée au magnétron et régulation.....	83
3.1. Spectre d'émission des magnétrons.....	83
3.2. Conséquences de la variation de la fréquence délivrée par le magnétron	84
3.3. Stratégies expérimentales pour assurer la régulation.....	88
3.4. Perspective : les générateurs à semi-conducteurs.....	90
4. Mesure de température	91
4.1. Choix d'une méthode sans contact	91
4.2. Principe de la thermométrie par rayonnement.....	91

Table des matières

4.3.	Mesure thermométrique par rayonnement et émissivité apparente	95
4.4.	Choix de l'appareil de mesure.....	99
4.5.	Montage expérimental pour la mesure de température.....	105
5.	Méthodes de caractérisation	108
5.1.	Analyse ThermoMécanique – ATM.....	108
5.2.	Tomographie par rayons X.....	109
5.3.	Observations microstructurales des pièces frittées	110
6.	Modélisation du frittage par micro-ondes	113
6.1.	Outil numérique : COMSOL Multiphysics®	113
6.2.	Géométries des cavités 2.45 GHz.....	113
6.3.	Calculs électromagnétiques	114
6.4.	Calculs thermiques	116
6.5.	Calculs des déformations.....	118
6.6.	Calculs de la densité relative	120
6.7.	Régulation d'un cycle thermique	121
Chapitre III : Chauffage par micro-ondes direct.....		125
1.	Chauffage direct de l'alumine	126
1.1.	Cellule de frittage initiale	126
1.2.	Cellule de frittage n°2	131
1.3.	Cellule de frittage n°3	135
1.4.	Conclusion.....	136
2.	Chauffage direct de la zircone.....	137
2.1.	Instabilités du frittage direct de la zircone.....	137
2.2.	Modélisation du frittage direct de la zircone	139
2.3.	Conclusion.....	145
3.	Chauffage direct de composites alumine-zircone	146
3.1.	Essais expérimentaux	146
3.2.	Conclusion.....	150
4.	Effet de la forme des pièces	151
4.1.	Modèle	151
4.2.	Résultats	151
4.3.	Frittage 'direct' de cônes d'alumine.....	154
4.4.	Conclusion.....	155
5.	Conclusion du chauffage par micro-ondes direct.....	155
Chapitre IV : Frittage par micro-ondes assisté de céramiques imprimées		157
1.	Les pièces imprimées	158
2.	La cellule de frittage.....	160

Table des matières

2.1.	Les suscepteurs.....	160
2.2.	L'isolation	161
2.3.	Orientation de la cellule de frittage	163
3.	Frittage des pièces en alumine	165
3.1.	Essais préliminaires.....	165
3.2.	Cycle thermique	170
3.3.	Résultats	171
3.4.	Conclusion.....	174
4.	Frittage des pièces en zircone.....	174
4.1.	Ajustement de la cellule de frittage	174
4.2.	Résultats	181
4.3.	Conclusion.....	184
5.	Frittage des pièces composites alumine-zircone	185
5.1.	Augmentation de la taille des suscepteurs.....	185
5.2.	Frittage des cylindres maillés composites	186
5.3.	Frittage des pavés ajourés composites.....	190
5.4.	Conclusion.....	198
6.	Frittage de pièces de grandes dimensions en cavité résonante 915 MHz	199
1.	Description du dispositif.....	199
2.	Frittage d'un grand cylindre creux d'alumine	202
3.	Conclusion.....	205
7.	Conclusion du frittage par micro-ondes assisté.....	206
Conclusion générale		207
RÉFÉRENCES.....		211
ANNEXES.....		221
Annexe A : Contribution of Solid-State Technology to Microwave Sintering Control.....		223
	Abstract	223
	Introduction	223
1.	State of the art.....	225
2.	Experiments.....	229
3.	Results and discussion	233
4.	Conclusion.....	242
Annexe B : Données des simulations numériques		245
	Air	245
	Alumine.....	246
	Zircone	248
	Isolant.....	249



Introduction générale

Dans les applications de traitement thermique, le chauffage par micro-ondes occupe une place particulière. Il diffère fondamentalement des méthodes de chauffage dites conventionnelles, où l'énergie thermique est transmise à la surface du matériau par une source de chaleur externe. Le transfert de la chaleur dans le volume du matériau étant ensuite assuré par conduction. Le chauffage par micro-ondes, quant à lui, résulte de l'interaction directe entre une onde électromagnétique et la matière. Cette interaction, dépendante des propriétés du matériau irradié, peut conduire à un chauffage sélectif, en fonction de la capacité de ce dernier à coupler avec le rayonnement micro-onde. Une autre particularité du rayonnement micro-onde est sa capacité à pénétrer la matière en profondeur, transmettant ainsi son énergie en volume. Le caractère direct et volumique du chauffage par micro-ondes apporte des avantages significatifs à la fois en termes de coûts énergétiques et de temps de traitement. Le chauffage par micro-ondes permet aussi de réduire la masse thermique chauffée, en comparaison avec le chauffage conventionnel qui utilise des éléments chauffants et une quantité d'isolation plus importante. De plus, le caractère volumique du chauffage par micro-ondes pourrait offrir un chauffage plus homogène de la pièce, favorisant l'application de vitesses de chauffage élevées. Ces caractéristiques ont encouragé, dès la fin des années 60, l'étude du chauffage par micro-ondes pour l'appliquer au frittage de céramiques [1], [2]. En effet, conséquence du haut point de fusion et de la conductivité thermique généralement basse de cette famille de matériaux, le frittage des céramiques en four conventionnel est un procédé énergivore et chronophage. En plus de ses avantages économiques, le frittage par micro-ondes est susceptible de produire des microstructures inaccessibles au frittage conventionnel. Notamment, la réduction de la durée des cycles thermiques conduirait à des microstructures plus fines [3], favorables à l'amélioration des propriétés mécaniques. De plus, la sélectivité du chauffage par micro-ondes permet, pour les pièces constituées de parties interagissant différemment avec les ondes, de localiser avantageusement l'énergie thermique [4], [5]. Toutefois, l'utilisation des micro-ondes pour les applications de frittage reste encore marginale dans l'industrie. Actuellement, les dispositifs micro-ondes ne peuvent pas rivaliser avec les fours conventionnels capables de traiter des grands volumes de pièces simultanément. Par contre, le chauffage par micro-ondes présente des avantages significatifs pour le frittage de petites séries de pièces à forte valeur ajoutée. Les pièces issues de la fabrication additive en sont un exemple particulièrement pertinent. Bien que les méthodes d'impression 3D soient des technologies encore jeunes, elles suscitent un intérêt croissant aussi bien dans la recherche académique qu'auprès des industriels [6]. Cela est notamment dû aux géométries complexes que la fabrication additive est capable de produire, combinées à une consommation réduite de matière première. Or, la fabrication additive est particulièrement adaptée à la production de petits volumes/séries. Ainsi, la combinaison des procédés de fabrication additive et de frittage par micro-ondes devrait former un processus complet, adapté à la mise en forme et la densification de petites séries de pièces complexes, économe à la fois en matière première, en temps et en énergie.

Le couplage de ces deux procédés constitue le cœur du projet ANR CERAPIDE, qui vise à montrer la faisabilité d'associer le procédé de frittage par micro-ondes à une méthode de fabrication additive par extrusion de pâte chargée en poudre céramique, de type Robocasting. Le projet est organisé en trois axes principaux, répartis entre quatre laboratoires français (Figure

1). L'étude de la mise en forme de céramiques par fabrication additive, par la méthode de Robocasting, est assurée par le laboratoire MATEIS de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA-Lyon). L'étude expérimentale du frittage rapide par micro-ondes et sa modélisation sont confiées au laboratoire SIMaP de l'Université Grenoble-Alpes (UGA) et au laboratoire CRISMAT de l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen (ENSICAEN), tout particulièrement dans le cadre de la présente thèse. Enfin la caractérisation microstructurale des pièces frittées par micro-ondes est confiée, en plus des laboratoires SIMaP et CRISMAT, à ARMINES des Mines de Saint-Étienne.

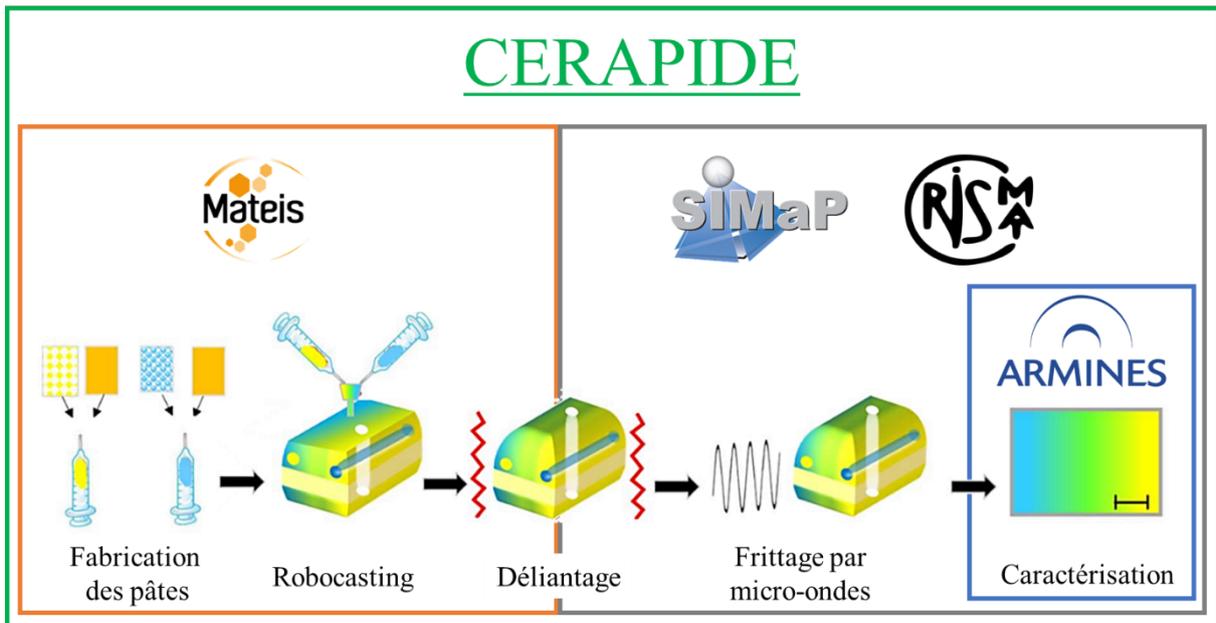


Figure 1 : Le projet CERAPIDE et la répartition de ses axes de recherche entre ses différents acteurs

Malgré ses potentialités et les nombreux travaux qui lui ont été consacrés, notamment au cours de la dernière décennie dans les laboratoires SIMaP et CRISMAT [7]–[10] le frittage par micro-ondes reste, aujourd'hui, limité par la difficulté de maîtriser les cycles thermiques. Le caractère sélectif du chauffage par micro-ondes le rend sensible à l'évolution des propriétés des matériaux au cours d'un cycle de frittage. La géométrie de la pièce à traiter est aussi un paramètre influençant les interactions ondes-matière, qui prend évidemment une importance particulière s'agissant de pièces issues de l'impression 3D. Ainsi, des phénomènes d'emballement thermique, de coupure de chauffe ou de non uniformité du chauffage peuvent être observés [11]–[13] lorsque le procédé n'est pas correctement conçu. Un travail de recherche visant à améliorer notre compréhension des interactions entre les micro-ondes et la matière, ainsi que des méthodes de régulation du chauffage par micro-ondes est donc indispensable pour appliquer efficacement le frittage par micro-ondes à des pièces de géométries et compositions variées, issues de l'impression 3D. C'est dans cette perspective que cette thèse a été réalisée. Pour cela, nous avons étudié le frittage de deux matériaux connus pour leur comportement très différents vis-à-vis des micro-ondes : l'alumine et la zircone yttrée. Cette étude s'est appuyée sur des travaux expérimentaux combinés avec des simulations numériques.

Introduction générale

Le premier chapitre présente les notions nécessaires à la compréhension de ces travaux de recherche. Après un rappel sur les principes de fabrication additive et de frittage en phase solide, nous nous intéresserons particulièrement au chauffage par micro-ondes. Nous exposerons les grandeurs physiques pertinentes, les mécanismes d'interaction onde-matière et les différentes méthodes de chauffage qui en découlent, ainsi que la propagation des ondes dans les dispositifs micro-ondes. Enfin, après un rappel des propriétés des matériaux traités dans cette étude, nous présenterons une sélection de travaux effectués sur leur frittage en cavité micro-onde résonante.

Le deuxième chapitre présente les différents dispositifs expérimentaux, méthodes d'analyses et modèles numériques utilisés au cours de cette étude. De plus, un travail sera spécialement effectué sur l'étude et le développement des méthodes de régulation automatique et de contrôle des dispositifs micro-ondes.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'évolution des interactions de nos matériaux avec le champ électromagnétique au cours d'un cycle de frittage. Cette étude permettra notamment d'évaluer la possibilité d'utiliser un chauffage par micro-ondes direct.

Le quatrième et dernier chapitre exploite les résultats des chapitres précédents, pour proposer une procédure de frittage par micro-ondes permettant de fritter des pièces, issues de l'impression 3D par l'application de cycles thermiques courts et maîtrisés.



Chapitre I : État de l'art

Ce chapitre présente les notions nécessaires à la compréhension de ces travaux de recherche. Nous commencerons par rappeler les principes de bases de la méthode de mise en forme, encore récente, de fabrication additive, ainsi que ceux du frittage en phase solide. Dans une troisième partie, nous nous intéresserons à la clef de voûte de cette étude, qu'est le chauffage par micro-ondes. Nous exposerons les mécanismes d'interaction onde-matière qui permettent la montée en température des matériaux soumis à un rayonnement micro-onde. Nous porterons une attention particulière aux dispositifs de chauffage par micro-ondes, à travers l'étude de la propagation des micro-ondes depuis leur source jusqu'à la cavité. Enfin, la dernière partie de ce chapitre présentera les matériaux sélectionnés dans cette étude : l'alumine et la zircone yttrée. Après un rappel sur les propriétés de ces matériaux, nous proposerons une revue des travaux ayant été effectués sur leur frittage en cavité micro-onde résonante.

1. La fabrication additive de céramiques

1.1. Principe

La fabrication additive (FA) regroupe les technologies permettant de fabriquer des pièces par couches successives de matière à partir d'un modèle numérique. L'objet numérique est découpé en strates, la distance entre deux strates définissant l'épaisseur de la couche. Le procédé de fabrication additive reconstruit l'objet numérique en objet physique par l'empilement successif de strates de matière (Figure 2).

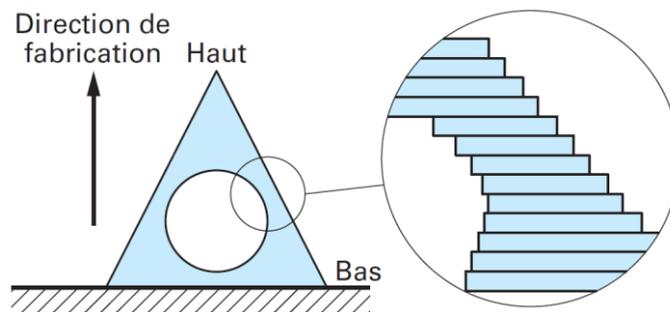


Figure 2 : Principe de la fabrication additive [6]

Les trois avantages principaux de la FA sont (i) la possibilité d'obtenir des géométries complexes, (ii) la possibilité d'obtenir des pièces multi-matériaux sans étape d'assemblage (iii) une consommation réduite de matière première. La FA est cependant destinée à la production de pièces en petites séries.

1.2. Méthodes d'impression

Les techniques de FA se différencient par leur méthode d'empilement des strates (Figure 3). Le choix du procédé se fait généralement en fonction de la géométrie et de la composition souhaitées. On peut par exemple citer :

- **La Fusion Sélective Laser (SLM)** : La consolidation des strates se fait par la fusion localisée d'un lit de poudre via l'absorption de l'énergie d'un laser. Une fois la strate consolidée, une nouvelle couche de poudre est ajoutée et le procédé est répété jusqu'à former la pièce voulue. Cette technique est mal adaptée aux céramiques du fait de leur haut point de fusion. Elle est généralement utilisée pour les métaux. De plus, la pièce étant formée dans un lit de poudre, cette technique est mal adaptée à la fabrication de pièces creuses sans ouverture débouchante et à la fabrication de pièces multi-matériaux, bien qu'il existe certaines méthodes permettant d'obtenir des pièces à gradient de composition [14]. Le procédé EBM (Electro Beam Melting) est proche du SLM avec la différence que les particules sont fondues par un faisceau d'électrons.

1. La fabrication additive de céramiques

- **La stéréolithographie (SLA)** : En place d'un lit de poudre, la SLA utilise un bain de poudre dispersée dans un solvant réactif aux UV. L'impression se fait donc par la réaction localisée de la suspension sous l'effet de la lumière. La pièce obtenue est alors un mélange composite céramique-polymère. Il est donc nécessaire d'ajouter au traitement thermique une étape de déliantage afin d'extraire le polymère, puis une étape de frittage pour consolider et densifier la pièce. À notre connaissance, cette méthode ne permet pas de fabriquer des pièces multi-matériaux.
- **L'extrusion 3D** : Le dépôt de matière se fait par extrusion d'une pâte constituée d'un solvant organique chargé en poudre. La pâte est stockée dans une seringue (ou tête de dépôt) mobile. Sous l'effet d'une pression, la pâte est extrudée à travers une buse et déposée sous forme de cordons sur un support. Le déplacement de la seringue permet de former l'objet par dépôts successifs de couches de cordons (Figure 4). L'utilisation simultanée de plusieurs seringues permettrait de fabriquer des pièces multi-matériaux. L'objet obtenu est un mélange de poudre céramique et de polymère, et comme pour la SLA un traitement thermique est nécessaire afin de le délianger puis de le consolider/densifier. C'est à partir du Robocasting, un des procédés utilisant cette méthode de fabrication additive, que les pièces frittées dans cette étude ont été obtenues.

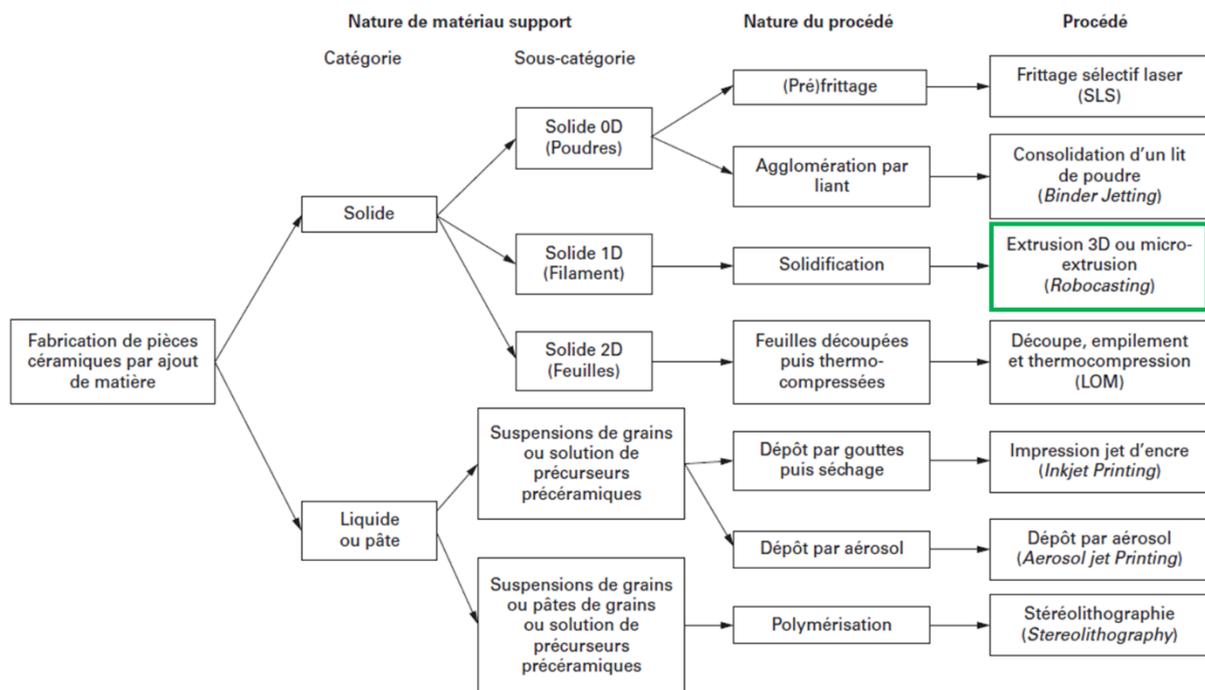


Figure 3 : Classification des différents procédés additifs d'obtention de pièces céramiques [15]

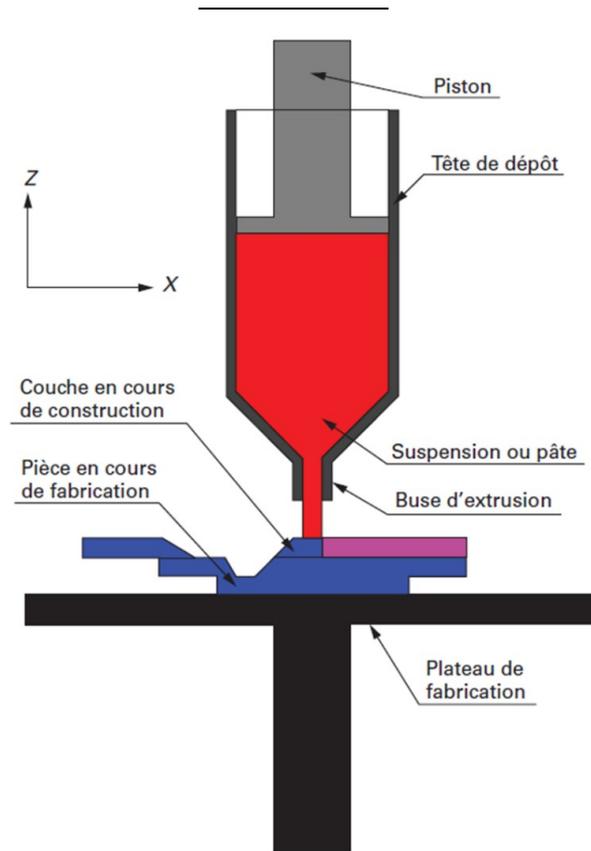


Figure 4 : Illustration du procédé d'extrusion de pâte [15]

2. Le frittage

2.1. Définition

Le frittage est un processus pendant lequel un matériau granulaire est consolidé par l'action de la chaleur, en mettant en jeu des mécanismes de transport de matière. Le frittage peut s'accompagner d'une densification du matériau. Si l'application d'une pression est ajoutée pendant le traitement thermique, on parle de frittage sous charge, par opposition au frittage naturel. Au cours du frittage, l'énergie libre du système diminue par réduction des surfaces solide-gaz, au profit de surfaces solide-solide. Une diminution des dimensions du compact est généralement observée, phénomène appelé "retrait" qui traduit la densification du matériau. La conservation d'une phase solide tout au long du traitement thermique est nécessaire afin de conserver une cohérence à l'ensemble de la pièce. Trois types de frittage existent :

- **le frittage en phase solide**, où tous les composants restent solides lors du traitement thermique,
- **le frittage avec phase liquide**, où une petite quantité de phase liquide apparaît par fusion d'au moins l'un des composants. L'apparition d'une phase liquide permet le réarrangement des particules solides et des mécanismes de dissolution-précipitation,
- **l'infiltration**, où une grande quantité de phase liquide apparaît permettant de réarranger les particules et de combler la totalité de la porosité.

2. Le frittage

Généralement, la composition du matériau après frittage est la même que celle du compact pulvérulent initial (frittage non réactif). Si la densification s'accompagne de la formation d'un nouveau composé chimique issu de la réaction des composés initiaux du matériau, on parle alors de frittage réactif.

Dans cette étude, les pièces sont frittées sans application de charge, sans apparition de phase liquide, et les compositions initiale et finale des matériaux sont identiques. Cela correspond donc au frittage naturel non réactif en phase solide.

2.2. Les étapes du frittage en phase solide

L'avancement macroscopique du frittage est déterminé par la masse volumique relative (ou densité relative) du matériau, ρ_r :

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_{théo}} \quad 1$$

où ρ est la masse volumique de la pièce. $\rho_{théo}$ est la masse volumique théorique du matériau totalement dense à la température considérée. Dans le cas du frittage non réactif, il n'y a aucune variation de masse. La densification se fait donc par élimination des pores et diminution du volume de la pièce.

Le frittage est précédé d'une étape de mise en forme. Celle-ci peut être réalisée par différentes techniques (compaction, coulage, impression 3D...). Elle fixe la géométrie de la pièce avant frittage et conditionne la forme de la pièce frittée. Cette étape permet d'assurer un premier contact entre les particules constituant la poudre. Suivant la méthode de mise en forme utilisée, la densité relative initiale, c'est-à-dire celle de la pièce crue, est généralement comprise entre 0,45 et 0,60. Le matériau est alors un empilement relativement compact de particules. Le frittage a pour objectif de consolider cet empilement par création et croissance de contacts interparticulaires et, en général, de le densifier par le rapprochement des particules et l'élimination progressive des pores. Le frittage peut être schématisé par la succession de trois étapes, représentées sur la Figure 5.

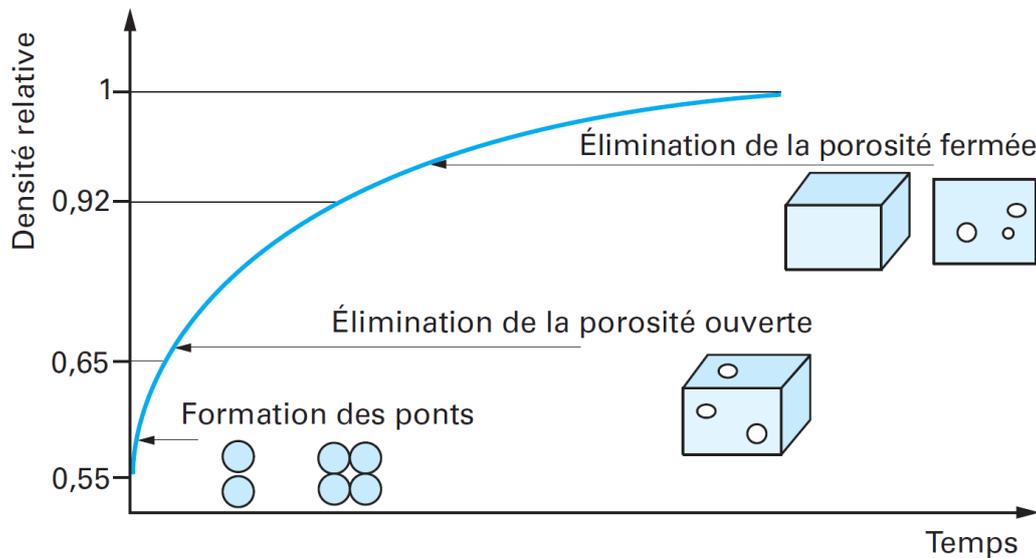


Figure 5 : Stades du frittage en fonction de la densité relative [16]

2.2.1. Stade initial : formation des ponts

La zone de contact entre les particules de matière croît rapidement par diffusion atomique, sous l'action de la chaleur, créant ainsi les ponts de frittage. Le matériau gagne en résistance mécanique (consolidation). On estime généralement que cette étape prend fin pour une densité relative aux alentours de 0,65.

2.2.2. Stade intermédiaire : élimination de la porosité ouverte

Au début de cette étape, les particules constituant le matériau, supposées initialement sphériques et monocristallines, s'apparentent, d'après le modèle de Coble (1961) [17], à des cuboctaèdres tronqués (Figure 6). Chacune des faces correspond à un joint de grains (interface reliant deux grains entre eux). Les pores sont représentés par un réseau de cylindres centrés sur les arêtes. La porosité est alors interconnectée et donne sur l'extérieur de la pièce. On parle de porosité ouverte.

2. Le frittage

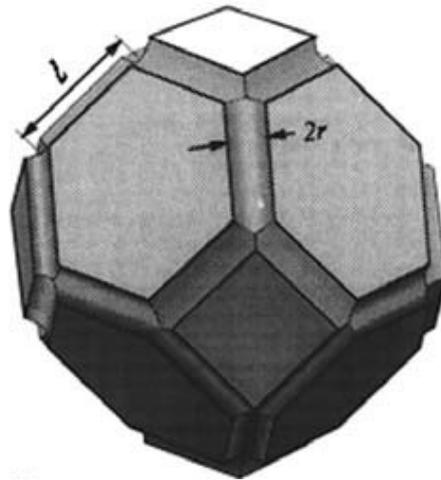


Figure 6 : Modèle géométrique de Coble d'une particule pour le stade intermédiaire [18]

Au cours de cette étape, la porosité ouverte est éliminée par la croissance des joints de grains (faces) et la diminution progressive du rayon des pores, représentés par les cylindres. Ils deviennent des pores isolés, localisés au sommet des cuboctaèdres. À la fin du stade intermédiaire, la densité relative est voisine de 92%.

2.2.3. Stade final : élimination de la porosité fermée

La porosité est alors composée de pores sphériques isolés au sommet des cuboctaèdres tronqués (Figure 7). Les pores n'étant plus connectés à l'extérieur, on parle de porosité fermée. L'étape finale consiste alors à éliminer cette porosité fermée jusqu'à atteindre la densité relative théorique, $\rho_r = 1$.

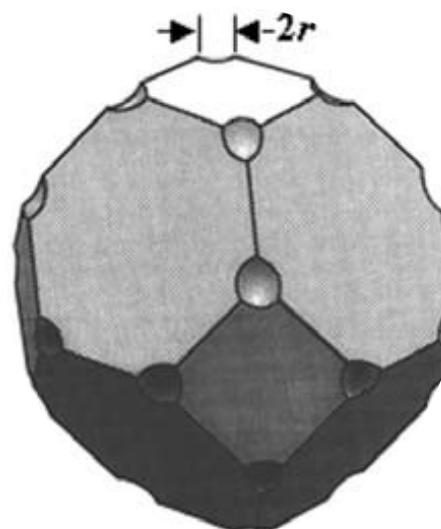


Figure 7 : Modèle géométrique de Coble d'une particule pour le stade final [18]

2.3. Les mécanismes moteurs du frittage

2.3.1. Diminution de l'énergie libre

Comme toute transformation spontanée, le frittage fait évoluer le système vers un minimum d'énergie libre. Pour un matériau homogène, en phase solide, la variation d'énergie libre du système ΔG est décrite par la relation :

$$\Delta G = \gamma_{ss}\Delta A_{ss} + \gamma_{sg}\Delta A_{sg} + P\Delta V \quad 2$$

où γ_{ss} et γ_{sg} correspondent respectivement à l'énergie interfaciale solide-solide (joints de grains) et à l'énergie interfaciale solide-gaz (pores). ΔA_{ss} et ΔA_{sg} représentent les variations des surfaces des interfaces solide-solide et solide-gaz. P est la pression appliquée et ΔV la variation de volume du compact.

Les énergies de surface solide-solide (γ_{ss}) sont en général plus faibles que les énergies de surface solide-gaz (γ_{sg}). Pour diminuer ΔG , le système peut évoluer de deux façons différentes (Figure 8) :

- en diminuant la surface totale des interfaces, ce qui augmente la taille moyenne des particules. Pour cela le système peut réduire les surfaces des interfaces solide-gaz par murissement d'Ostwald et réduire les surfaces des interfaces solide-solide par grossissement granulaire,
- en convertissant des interfaces solide-gaz en interfaces solide-solide par la formation et le développement de joints des grains entre les particules solides, ce qui mène à la consolidation et à la densification du compact.

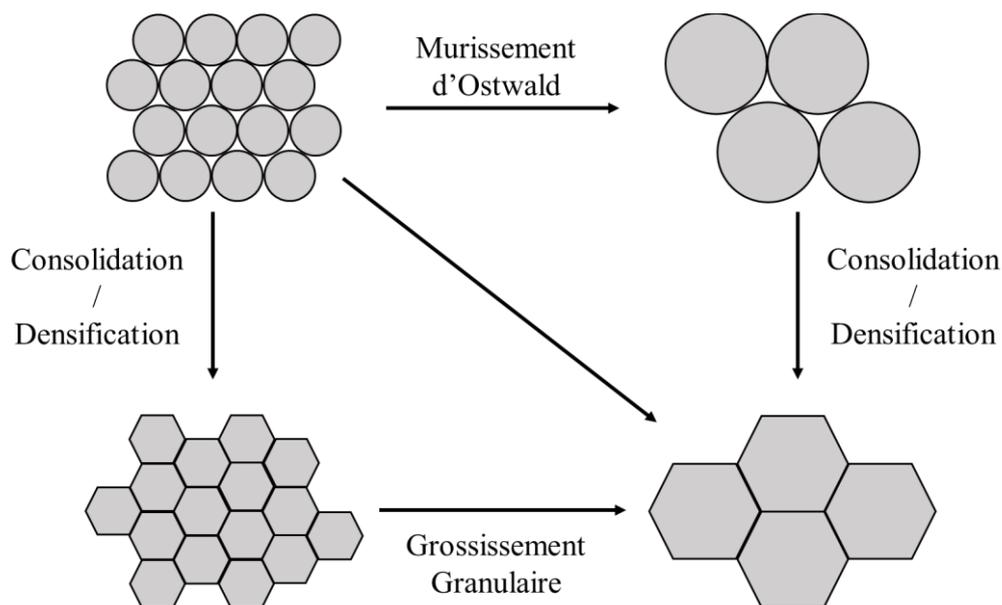


Figure 8 : Schéma des mécanismes permettant la diminution de l'énergie libre d'un compact granulaire

2. Le frittage

Les mécanismes de grossissement et de densification sont en compétition lors du frittage. L'objectif étant d'obtenir une pièce avec des propriétés mécaniques élevées, il est nécessaire de favoriser les seconds par rapport aux premiers. Ainsi, il est important de considérer la cinétique du frittage, pour déterminer quel mécanisme sera privilégié.

2.3.2. Mécanismes de transport de matière

Les forces motrices du frittage peuvent être localement déduites de la loi de Laplace qui donne la différence de pression de part et d'autre d'une interface courbe séparant deux milieux. Dans le cas d'une interface séparant un solide (grain) et un gaz (pore) elle s'écrit :

$$\Delta P = P_S - P_G = \frac{2\gamma_{sg}}{r} \quad 3$$

où P_S et P_G désignent respectivement la pression dans le solide (grain) et dans le gaz (pore), γ_{sg} l'énergie interfaciale solide-gaz et r le rayon de courbure de l'interface. Par le modèle géométrique de deux particules sphériques, de rayon R , connectées par un cou, de rayon x , on représente deux grains de surface convexe reliés par un pont (joint de grains) de surface concave. D'après la loi de Laplace (équation 3), la matière sous les surfaces convexes est en compression ($\Delta P > 0$) alors que sous les surfaces concaves elle est en tension ($\Delta P < 0$). Cette différence de pression entraîne un flux de matière vers la zone de raccordement (Figure 9).

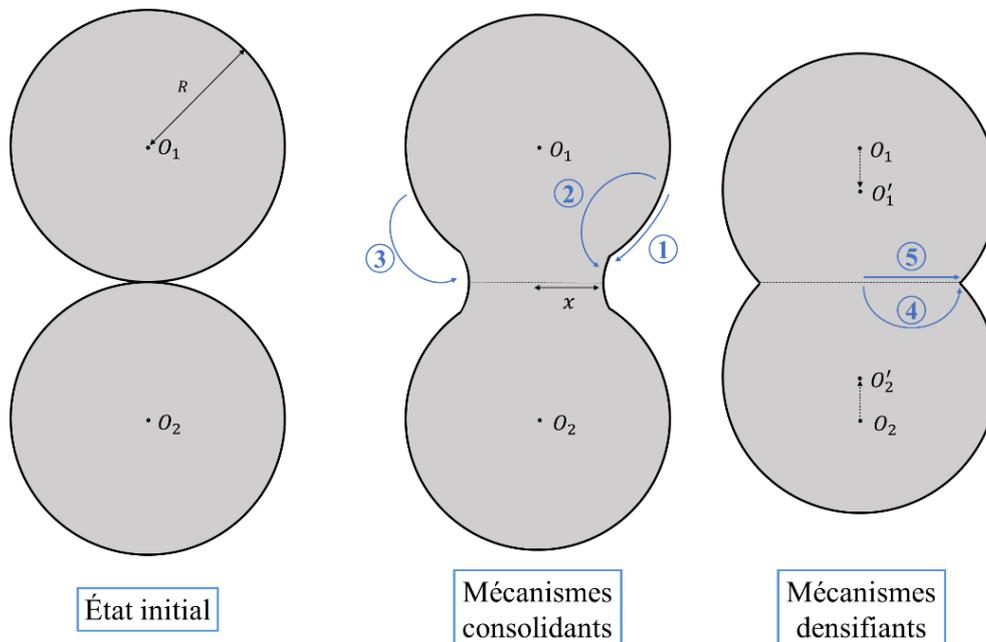


Figure 9 : Mécanismes de frittage en phase solide

Différents mécanismes de diffusion peuvent être actifs et se différencient par l'origine du trajet emprunté (Tableau 1). Ceux-ci sont séparés en deux groupes. **Les mécanismes simplement consolidants** notés 1, 2 et 3 prennent respectivement leur source à la surface des grains et alimentent le pont par de la diffusion en surface, de la diffusion en volume et par évaporation-condensation. Ces mécanismes n'induisent pas le rapprochement des grains, et sont donc non-densifiants. **Les mécanismes consolidants et densifiants** notés 4 et 5 prennent leur source au centre du joint de grains et alimentent le pont par diffusion au joint de grains et en volume respectivement. Le transfert de matière se faisant depuis le centre du joint de grains vers la surface du pont, la conservation de la continuité du matériau implique le rapprochement des centres des grains et entraîne donc une densification du matériau.

Tableau 1 : Mécanismes de transport de matière intervenant au cours du frittage en phase solide de céramiques

Mécanisme	Source	Transport	Type
1	Surface des grains	Diffusion surfacique	Consolidant
2	Surface des grains	Diffusion volumique	Consolidant
3	Surface des grains	Évaporation-Condensation	Consolidant
4	Joint de grains	Diffusion au joint de grains	Densifiant
5	Joint de grains	Diffusion en volume	Densifiant

Ces mécanismes diffusionnels sont des phénomènes thermiquement activés, caractérisés par un coefficient de diffusion :

$$D_i = D_{0i} e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad 4$$

où D_{0i} est le facteur préexponentiel, E_i l'énergie d'activation du mécanisme i , R la constante des gaz parfaits et T la température.

Localement on définit le degré d'avancement du frittage par le rapport entre le rayon du cou x , et celui du grain R . La vitesse d'avancement produite par un mécanisme i , $v_i = d(x/R)_i/dt$, est proportionnelle au coefficient de diffusion du mécanisme, D_i . Chacun des mécanismes pouvant intervenir simultanément, la vitesse d'avancement globale est donc la somme des vitesses de chaque mécanisme. Néanmoins, il y a souvent un mécanisme prépondérant, et il est possible de favoriser certains mécanismes en jouant sur le matériau et sur les conditions de frittage (granulométrie, température, atmosphère...). La Figure 10 montre l'évolution de la vitesse d'avancement des mécanismes de diffusion surfacique, au joint de grains, et en volume, pour un degré d'avancement fixé, dans un diagramme d'Arrhenius ($\ln v = f(1/T)$). Les droites obtenues sont caractérisées par leur pente $-E_i/R$. Généralement l'énergie d'activation de la diffusion surfacique est inférieure à celle des autres mécanismes. De cette observation découle l'idée que le frittage rapide pourrait être intéressant. En atteignant rapidement les températures où les mécanismes densifiants sont privilégiés, on favorise l'obtention d'une densité finale plus élevée.

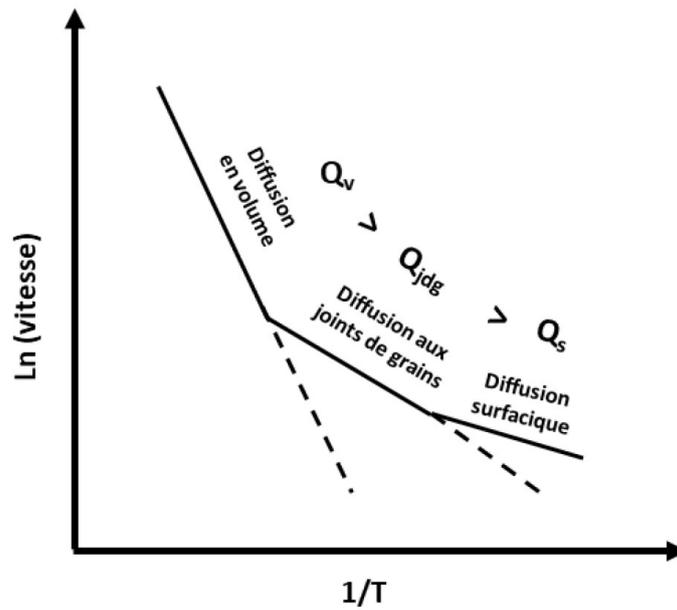


Figure 10 : Influence de la température sur les vitesses d'avancement et la prépondérance des mécanismes de frittage [19]

2.4. Grossissement granulaire

2.4.1. Évolution de la microstructure en début de frittage

À ce stade, nous avons considéré des grains de taille identique. Dans la réalité, on observe une dispersion granulométrique des particules constituant une poudre. Il en résulte l'apparition d'une courbure du joint de grain reliant deux grains de taille différente. D'après la loi de Laplace (équation 3), la courbure entraîne la mise en compression du petit grain et la mise en tension du gros grain (Figure 11). Une diffusion de matière du petit grain vers le gros grain se met alors en place et le joint de grains se déplace vers le centre de courbure du petit grain. Cette diffusion de matière du petit grain vers le gros grain peut aussi se faire à distance par transport gazeux (mûrissement d'Ostwald). Le système va donc tendre à faire croître la taille des grains par élimination des petits grains au profit des gros grains.

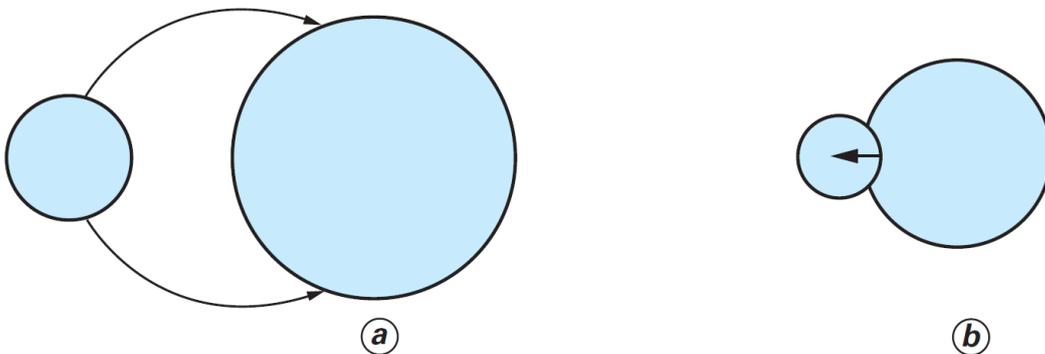


Figure 11 : Grossissement de grains a) à distance b) par déplacement du joint de grain [16]

2.4.2. Évolution de la microstructure en fin de frittage

En fin de frittage, le grossissement granulaire se fait par le déplacement des joints de grains. Les forces superficielles aux lignes triples s'équilibrent en formant un angle de 120° . Si les grains ne sont pas de la même taille, la courbure des joints de grains induit le transfert de matière des petits grains (nombre de côtés inférieur à 6 en dimension 2) vers les gros grains (Figure 12). Les joints de grains se déplacent vers le centre de courbure des petits grains, menant au grossissement des gros grains au détriment des plus petits.

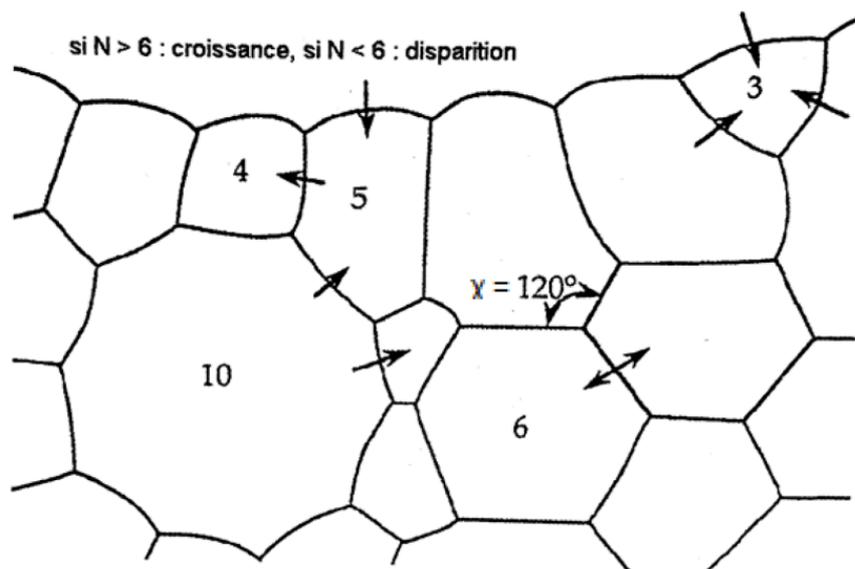


Figure 12 : Grossissement des grains en fin de frittage par déplacement des joints de grains courbes [10]

2.4.2.1. Influence de la porosité

La vitesse de déplacement du joint de grains est le produit de la force motrice, de la différence de pression entre les deux grains et de la mobilité des atomes à travers le joint de grains. Lorsqu'un pore se trouve au joint de grains, il exerce une force de freinage sur celui-ci, le ralentissant (Figure 13). La force de freinage du pore est proportionnelle à sa taille. Plus un pore est petit, plus il sera mobile et moins il ralentira le déplacement du joint de grains.

2. Le frittage

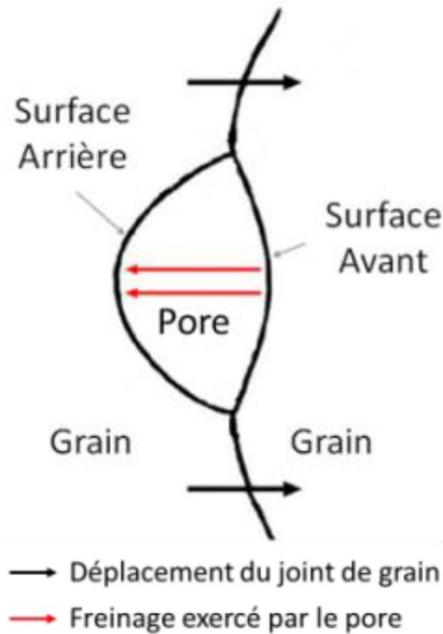


Figure 13 : Schéma d'un pore exerçant une force de freinage sur un joint de grains [9]

Lorsque la vitesse de déplacement des joints de grains est plus élevée que celle des pores, ces derniers se désolidarisent des joints pour se retrouver en position intragranulaire. Le joint de grains n'étant plus soumis à la force de freinage du pore, voit sa vitesse augmenter. Ce mécanisme s'accompagne d'un arrêt de la densification, car l'élimination des pores en zone intra granulaire n'est pas aisée, surtout en l'absence d'une pression extérieure (frittage naturel).

2.4.2.2. Influence des dopants et impuretés

Il est possible de modifier les cinétiques de frittage par l'ajout volontaire d'éléments (appelés dopants) ou la présence d'impuretés introduites lors de la synthèse et/ou la mise en forme des poudres. L'utilisation de dopants vise à favoriser la densification et/ou limiter la croissance granulaire lors du frittage. Suivant la solubilité de l'ajout dans le matériau, ils prendront la forme de précipités ou formeront une solution solide avec la matrice. Tout comme les pores, les inclusions et les précipités aux joints de grains auront tendance à ralentir ces derniers, limitant la croissance granulaire. Dans le cas d'une solution solide, la stœchiométrie du composé est modifiée, générant des défauts ponctuels. De cette façon, les coefficients de diffusion peuvent être modifiés. Le choix de dopants appropriés permet de favoriser les mécanismes densifiants et de limiter la croissance granulaire.

Suivant leur nature, les impuretés peuvent agir de façon similaire aux dopants. Néanmoins, elles peuvent aussi former une solution solide favorisant les mécanismes de diffusion non-densifiants et le grossissement granulaire.

3. Le chauffage par micro-ondes

3.1. Spectre électromagnétique et micro-ondes

Une onde électromagnétique est caractérisée par la propagation d'un champ électrique \vec{E} et d'un champ magnétique \vec{H} orthogonaux. Ces deux champs oscillent et se propagent selon une direction représentée par le vecteur d'onde \vec{k} . Lorsque l'onde se propage librement dans un milieu sans perte, les champs \vec{E} et \vec{H} sont en phase, comme illustré sur la Figure 14.

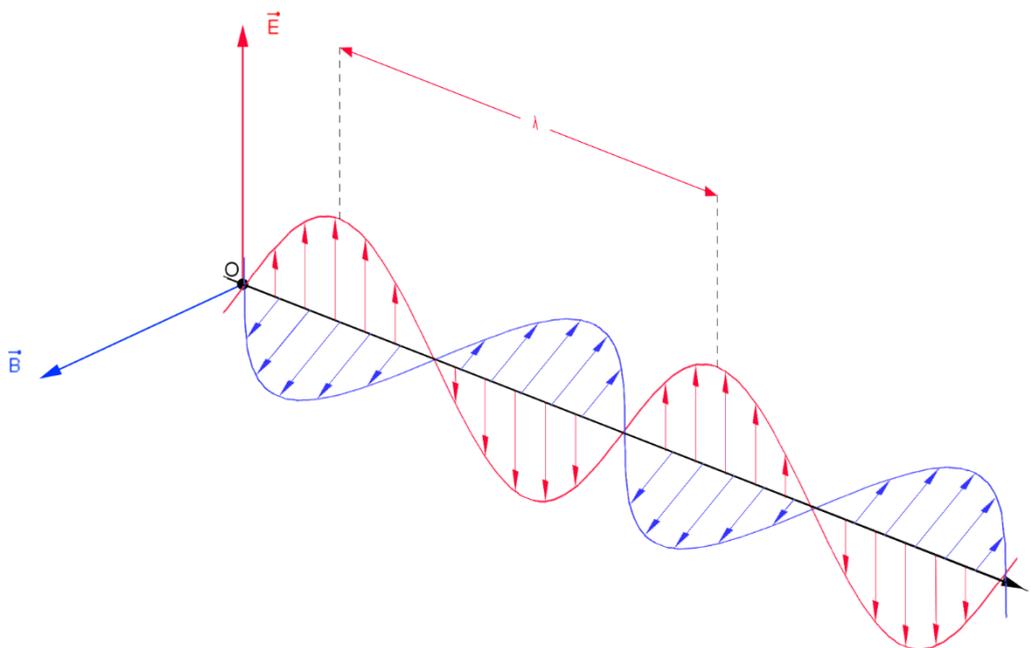


Figure 14 : Propagation libre d'une onde électromagnétique

Une onde électromagnétique se propage dans le vide à la vitesse de la lumière, c , et est définie par sa longueur d'onde (λ) ou sa fréquence (f) reliées par :

$$c = \lambda f$$

5

Comme les rayons X, la lumière, ou les ondes radio FM, les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques (Figure 15). Elles couvrent la gamme de longueur d'onde allant de 1 mm à 1 m , soit une gamme de fréquences comprise entre 300 GHz et 300 MHz . Cette gamme inclut une grande partie des fréquences utilisées en communication (wifi, radar, Bluetooth, GSM, GPS, etc.). En France, la répartition des bandes de fréquences est assurée par l'Agence Nationale des Fréquences (ANFR). Certaines plages de fréquence sont réservées pour une utilisation en espace réduit comme les applications industrielles, scientifiques, médicales ou

3. Le chauffage par micro-ondes

domestiques. C'est donc dans ces bandes de fréquences dites ISM (Industrielle, Scientifique, Médicale) que l'utilisation des micro-ondes pour les traitements thermiques est permise. La plus répandue est la bande de fréquence centrée à 2 450 MHz ; c'est notamment celle utilisée par les fours micro-ondes domestiques. D'autres bandes de fréquences peuvent être utilisées pour les procédés de chauffage par micro-ondes, comme par exemple la bande 915 MHz [20], ou les bandes 30 GHz et 83 GHz [21]. Le choix de la bande de fréquence peut être orienté par la dimension de la cavité, des contraintes d'homogénéité du champ électromagnétique, des propriétés du matériau, et naturellement du coût du générateur de micro-ondes.

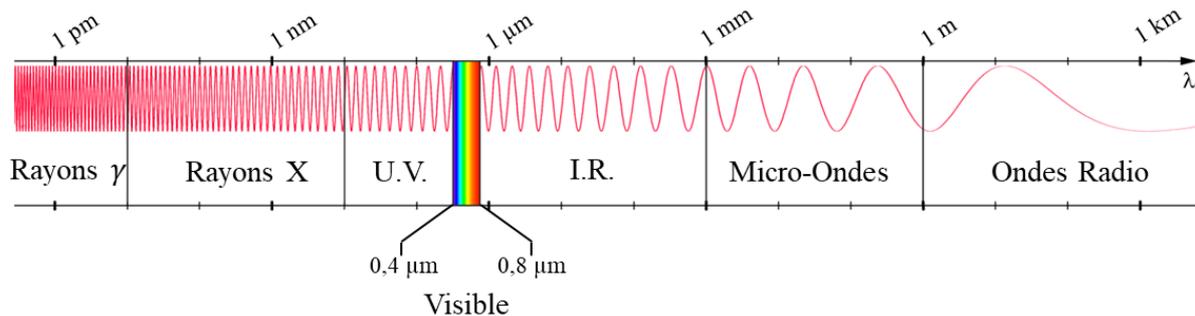


Figure 15 : Classification conventionnelle des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde.

3.2. Interaction ondes-matière

3.2.1. Aspects pratiques

3.2.1.1. Pénétration des ondes et couplage micro-onde

L'interaction entre un matériau et un rayonnement micro-onde dépend des propriétés du matériau. Comme pour la lumière, lorsque qu'un rayonnement micro-onde se propage d'un milieu à un autre, il est transmis, réfléchi, et/ou absorbé. Il est possible de séparer les matériaux selon trois catégories en fonction de leur comportement (Figure 16) :

- Les matériaux **transparents** sont traversés par le rayonnement micro-onde sans l'absorber. Le rayonnement est totalement transmis. C'est généralement le cas des matériaux diélectriques à faibles pertes diélectriques et à température ambiante.
- Les matériaux **réfléchissants** réfléchissent totalement l'onde. C'est le cas des matériaux très conducteurs comme les métaux.
- Enfin, les matériaux **absorbants** absorbent l'énergie électromagnétique et la convertissent en chaleur. Ce mécanisme explique l'échauffement du matériau. On dit d'un matériau absorbant le rayonnement micro-onde qu'il couple avec les micro-ondes. Les matériaux semi-conducteurs sont généralement de très bons absorbants du rayonnement micro-onde.

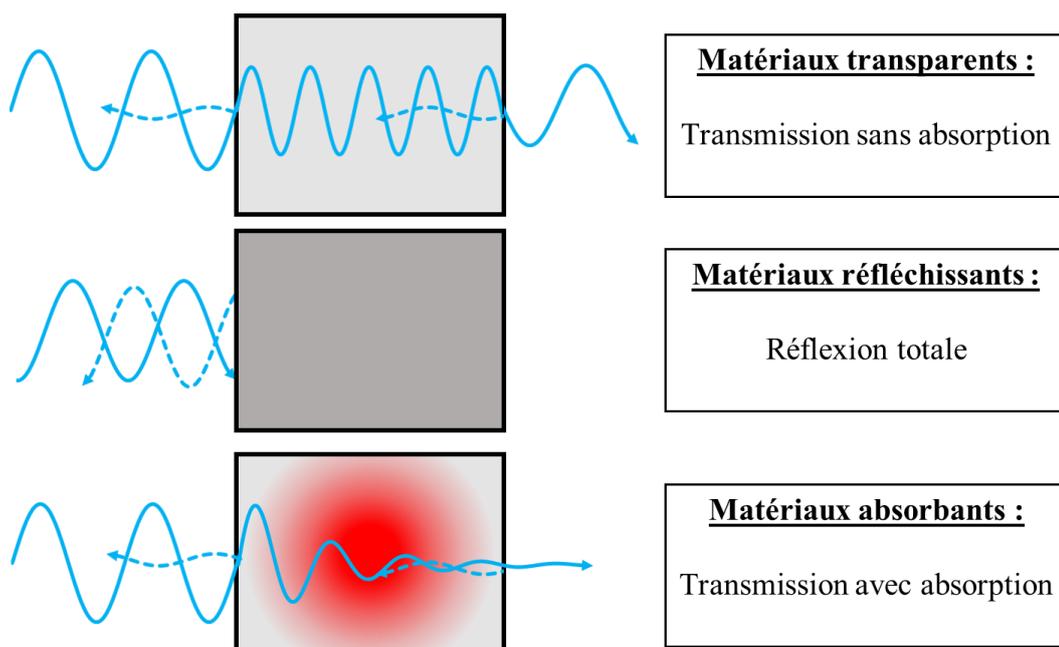


Figure 16 : Interactions du rayonnement micro-onde en fonction du type de matériau

La capacité de couplage intrinsèque d'un matériau est décrite par la tangente des pertes, $\tan(\delta)$:

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad 6$$

où ϵ' et ϵ'' sont respectivement les parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe du matériau. Ces grandeurs seront explicitées par la suite (partie 3.2.2). Empiriquement, on observe qu'un matériau couple efficacement lorsque la tangente des pertes est proche de l'unité. En pratique, la nature des interactions micro-ondes/matière évolue en fonction de la température du matériau. Bien que les semi-conducteurs couplent efficacement avec les micro-ondes, si la conductivité électrique augmente trop avec la température, leur comportement peut tendre vers celui des métaux. Ils deviennent alors réfléchissants et leur échauffement est interrompu. Au contraire, même si les oxydes diélectriques sont pour la plupart transparents à température ambiante, leur capacité à absorber le rayonnement micro-onde augmente avec la température. Ainsi après une étape de préchauffage, il sera possible d'observer une augmentation de leur capacité de couplage avec les micro-ondes.

3. Le chauffage par micro-ondes

3.2.1.1. Méthodes de chauffage par micro-ondes

En fonction de la capacité du matériau à être chauffé par rayonnement micro-onde, différentes méthodes de chauffage peuvent être envisagées (Figure 17) :

- Si le matériau ne couple pas avec les micro-ondes, il est possible de le chauffer indirectement par l'utilisation de **suscepteurs**. L'un des matériaux suscepteurs les plus utilisés est le carbure de silicium (*SiC*). Son caractère semi-conducteur lui confère une capacité de couplage très élevée. Les suscepteurs absorbent l'énergie des micro-ondes et s'échauffent. Ils transmettent leur énergie thermique au matériau cible par conduction, convection et surtout rayonnement infrarouge à haute température. On se retrouve alors dans le cas du chauffage conventionnel où le matériau cible est chauffé par son environnement. Dans les procédés micro-ondes, on parle alors de **chauffage indirect**. Il est possible d'observer un gradient de température, plus ou moins élevé en fonction de la vitesse de chauffage et de la conductivité thermique du matériau, entre la surface de la cible et son cœur.
- Si le matériau cible couple efficacement avec les micro-ondes, le **chauffage direct** est possible. Ce mode de chauffage peut conduire à un gradient de température inversé par rapport au chauffage dans un four conventionnel. Le volume du matériau est chauffé par dissipation du rayonnement micro-onde alors que sa surface est soumise à un environnement froid induisant des pertes thermiques (conduction, convection et rayonnement infrarouge).
- Enfin, il est possible de combiner les deux méthodes. Si un matériau couple avec les micro-ondes et que des suscepteurs se trouvent dans son environnement proche, une irradiation micro-onde permet de chauffer le matériau cible à la fois par dissipation volumique (interaction directe) et par chauffage surfacique (contribution des suscepteurs). On nomme cette méthode **chauffage hybride**. En combinant chauffage volumique et surfacique, il est alors possible d'améliorer l'homogénéité du chauffage dans le matériau cible.

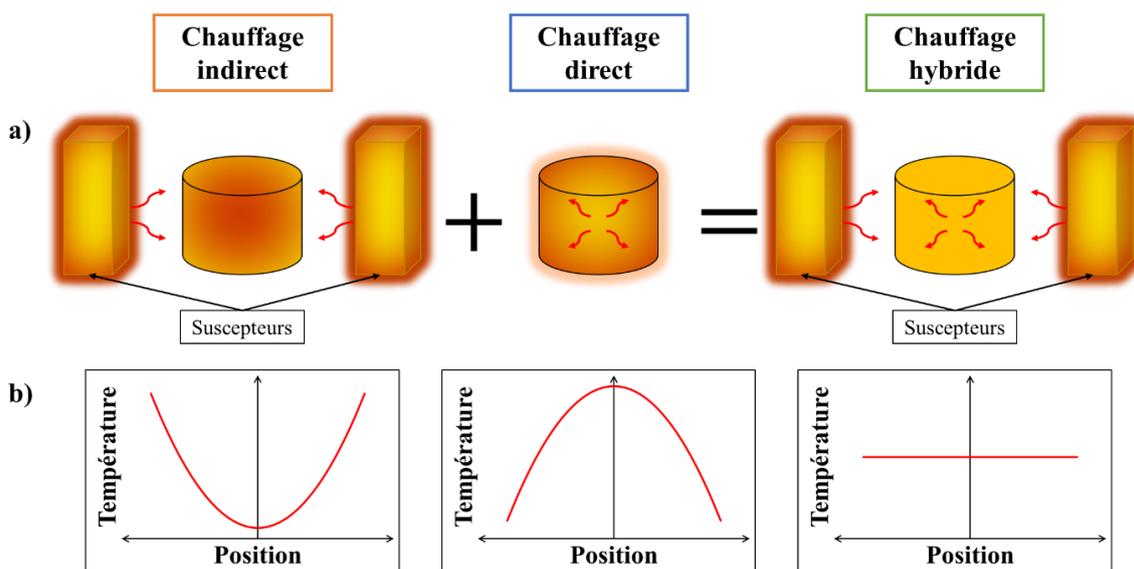


Figure 17 : a) Représentation des différentes méthodes de chauffage par micro-ondes et b) des profils de température schématisés dans le matériau cible

Le chauffage indirect peut être utilisé comme étape de **préchauffage** des matériaux transparents aux micro-ondes à température ambiante. L'augmentation de la capacité de couplage avec la température peut permettre de tendre vers un chauffage hybride à plus haute température (Figure 18).

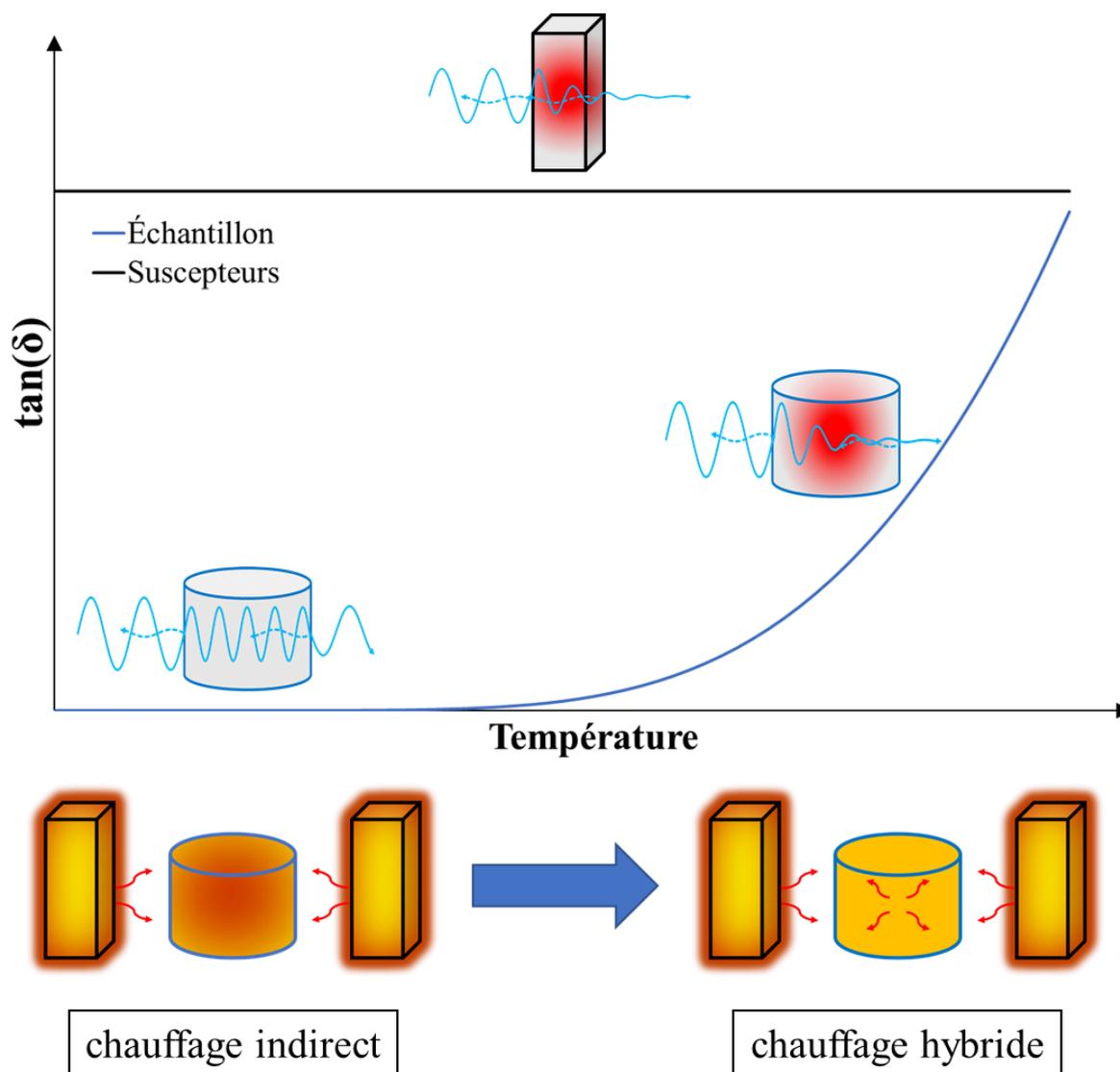


Figure 18 : Transition d'un mode de chauffage indirect à hybride par l'augmentation de la capacité de couplage, $\tan(\delta)$, avec la température d'un matériau initialement transparent aux micro-ondes

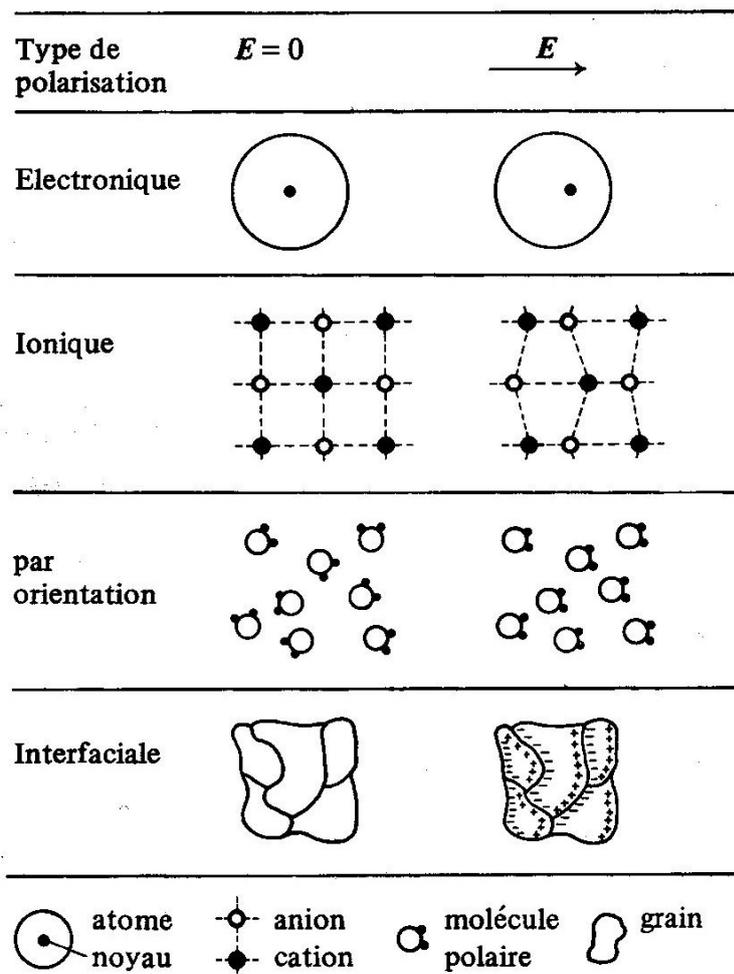
Le chauffage direct, si les propriétés du matériau le permettent, offre la meilleure efficacité énergétique. L'énergie du rayonnement micro-onde est uniquement consommée par la cible à chauffer. L'étude du chauffage direct d'un matériau est très utile pour comprendre sa capacité de couplage avec les micro-ondes en fonction de la température.

3.2.2. Phénomènes et grandeurs physiques

3.2.2.1. Polarisation diélectrique

Les matériaux diélectriques possèdent des charges liées susceptibles de se déplacer sous l'effet d'un champ électrique. Ce phénomène est appelé polarisation. Quatre types de polarisations peuvent être distingués (Figure 19) :

- **La polarisation électronique** correspond au déplacement du nuage électronique d'un atome par rapport à son noyau.
- **La polarisation ionique** correspond au déplacement opposé des anions et cations dans le réseau cristallin
- **La polarisation par orientation dipolaire** correspond à l'orientation de dipôles électriques (dipôles permanents ou induits) sous l'effet du champ électrique.
- **La polarisation par charge d'espace (ou interfaciale)** correspond au déplacement de charges liées à des défauts microstructuraux (souvent localisés aux joints de grains pour les céramiques) sous l'action du champ électrique. L'échelle de déplacement de ces charges est relativement grande puisqu'elle peut être de l'ordre de la taille des grains.



Les déplacements des charges sont très fortement exagérés.

Figure 19 : Types de polarisation [22]

La permittivité ϵ , quantifie la capacité du matériau à se polariser sous l'action un champ électrique \vec{E} , en reliant le vecteur induction électrique \vec{D} à \vec{E} :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad 7$$

Le mouvement oscillatoire des charges imposé par le champ alternatif micro-onde entraine le chauffage du matériau par des phénomènes dissipatifs (frictions, collisions...). Ces pertes sont appelées pertes par polarisation. Pour rendre compte des mécanismes de polarisation et des pertes induites, la permittivité diélectrique relative du matériau, soumis à un champ oscillant de pulsation ω , est la grandeur physique la plus pertinente. Elle s'exprime par :

$$\epsilon_r^*(\omega) = \frac{\epsilon^*(\omega)}{\epsilon_0} = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad 8$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0 \approx 8,8.10^{-12} F/m$), ϵ' est la permittivité réelle, correspondant à la capacité du matériau à se polariser. ϵ'' est la permittivité imaginaire, qui traduit la capacité du matériau à convertir l'énergie électromagnétique en chaleur.

3.2.2.2. Conduction électrique

En plus des pertes par polarisation, il existe un autre mécanisme de dissipation pour un matériau soumis à un champ électrique. Sous l'effet du champ \vec{E} , les charges libres (électrons et ions) se déplacent et génèrent un courant électrique. Ce courant électrique est à l'origine d'une dissipation par effet Joule. Pour les matériaux diélectriques et semi-conducteurs, la conductivité électrique σ augmente avec la température (T) selon l'expression suivante [23] :

$$\sigma = \sigma_0 \times e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad 9$$

où ΔE est une énergie d'activation. Les pertes par conduction sous l'effet d'un champ électrique oscillant de pulsation ω , peuvent être prises en compte en définissant une permittivité imaginaire de conduction ϵ_c'' :

$$\epsilon_c''(\omega) = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \quad 10$$

3. Le chauffage par micro-ondes

C'est donc en partie grâce à ce phénomène qu'il est possible d'observer la transition d'un diélectrique transparent vers un comportement absorbant quand la température augmente. En conséquence, par praticité, on considère une permittivité complexe effective, en prenant compte les pertes par polarisation et par conduction dans l'expression de la permittivité complexe (équation 8) :

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \epsilon'(\omega) - i(\epsilon_p'' + \epsilon_c'') \quad 11$$

3.2.3. Puissance dissipée et profondeur de pénétration

3.2.3.1. Puissance dissipée, P_d

La puissance dissipée en chaleur P_d dans un volume V , en fonction du champ électrique appliqué \vec{E} est [24] :

$$\frac{P_d}{V} = 2\pi f \epsilon'' E^2 \quad 12$$

Pour une intensité de champ \vec{E} donnée dans le matériau, le chauffage maximal est donc obtenu lorsque ϵ'' est maximal. L'augmentation de l'intensité du champ \vec{E} accroît naturellement la puissance dissipée dans le matériau et ainsi son chauffage. Si deux matériaux présentent des capacités dissipatives différentes ϵ'' , il est nécessaire d'appliquer un champ \vec{E} plus intense au matériau peu dissipatif pour les chauffer à la même température.

3.2.3.2. Profondeur de pénétration D_p

Lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un milieu dissipatif ($\epsilon'' > 0$), le module du champ électrique est atténué exponentiellement, selon la relation :

$$E(z) = E_0 e^{-z/D_E} \quad 13$$

où $E(z)$ est l'intensité du champ électrique à la position z , E_0 l'intensité du champ électrique à la position $z = 0$ et D_E la distance caractéristique d'atténuation du champ qui s'exprime selon la relation :

$$D_E = \omega \frac{\sqrt{2}}{2\pi f \sqrt{\mu \epsilon_0 \epsilon'}} \times \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'}\right)^2} - 1 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad 14$$

où μ est la perméabilité magnétique du matériau, qui, pour les matériaux diélectriques, est assimilable à celle du vide ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ m.kg.s}^{-2} \cdot \text{A}^{-2}$). À partir de l'expression de la puissance dissipée (équation 12) et en tenant compte de l'atténuation du champ électrique (équation 13), on déduit l'atténuation de la puissance dissipée :

$$P_d(z) = P_o e^{-\frac{2z}{D_E}} = P_o e^{-\frac{z}{D_p}} \quad 15$$

La profondeur de pénétration D_p est la distance z pour laquelle l'intensité de la grandeur considérée est multipliée par e^{-1} (environ 0,37). Pour la puissance dissipée P_d on a donc :

$$D_p = \frac{D_E}{2} = \frac{\sqrt{2}}{4\pi f \sqrt{\mu \epsilon_0 \epsilon'}} \times \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'}\right)^2} - 1 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad 16$$

Cette relation exprime le fait que plus un matériau est dissipatif (ϵ'' grand), plus l'énergie est dissipée en surface. Pour les matériaux diélectriques à faibles pertes, la profondeur de pénétration D_p est de l'ordre de plusieurs centimètres, favorable à un chauffage volumique de la pièce. Pour les matériaux avec des pertes élevées, la profondeur de pénétration peut diminuer de façon à être inférieure à l'épaisseur de la pièce. La puissance micro-onde est alors majoritairement dissipée à sa surface. Dans le cas des matériaux conducteurs, présentant un ϵ'' très élevé en raison de la contribution de σ , la profondeur de pénétration peut être réduite à quelques micromètres.

3.3. Dispositifs micro-ondes

Les équipements de chauffage par micro-ondes sont composés d'un générateur hyperfréquence relié à un applicateur (ou cavité) par un guide d'onde. Ce dernier permet de canaliser l'onde par réflexions multiples sur ses parois conductrices et de la transmettre à la cavité où est disposée la charge à chauffer. On différencie les cavités multimodes et les cavités résonantes en fonction de leurs dimensions. Deux types de générateurs d'hyperfréquences existent : les générateurs à semi-conducteurs (« Solid-State ») et les générateurs utilisant la technologie du tube à vide. Bien que le premier ait été breveté par Mcavoy en 1971 [25], son incapacité à délivrer de fortes puissances micro-ondes et son coût élevé ont favorisé l'utilisation des tubes à vide. Néanmoins, nous verrons (*cf.* Annexe A) que les fabricants de générateurs

3. Le chauffage par micro-ondes

hyperfréquences proposent aujourd'hui des sources micro-ondes à semi-conducteurs suffisamment puissantes pour être utilisées dans les procédés de chauffage par micro-ondes. Concernant les générateurs à tubes à vide nous pouvons citer le klystron, le gyrotron et le magnétron. Ce dernier s'est imposé pour les procédés de chauffage par micro-ondes grâce à sa capacité à produire des puissances élevées (plusieurs kilowatts) pour un coût avantageux.

3.3.1. Magnétron

Un magnétron est un tube circulaire symétrique sous vide composé d'une cathode axiale entourée d'une anode cylindrique massive (Figure 20). Cette anode est creusée de plusieurs cavités résonantes faisant face à la cathode. Des aimants sont placés à chaque extrémité du tube pour créer un champ magnétique parallèle à l'axe du tube. Les électrons émis par la cathode, par effet thermoélectronique, sont accélérés par le champ électrique vers l'anode. Le champ magnétique courbe ces trajectoires, qui forment des cycloïdes. La trajectoire des électrons, accordée à la géométrie des cavités anodiques, génère l'onde électromagnétique [26]. C'est la géométrie et le nombre des cavités anodiques qui définissent la fréquence de l'onde produite. Le rayonnement micro-onde produit est ensuite capté par une sonde qui le transmet vers le guide d'onde. Le guide d'onde est un câble coaxial ou un conducteur métallique creux qui peut être de différentes formes, elliptique, circulaire ou rectangulaire. Dans cette étude, seul ce dernier type (rectangulaire) a été utilisé. Seule la propagation d'onde dans un guide d'onde rectangulaire sera donc présentée.

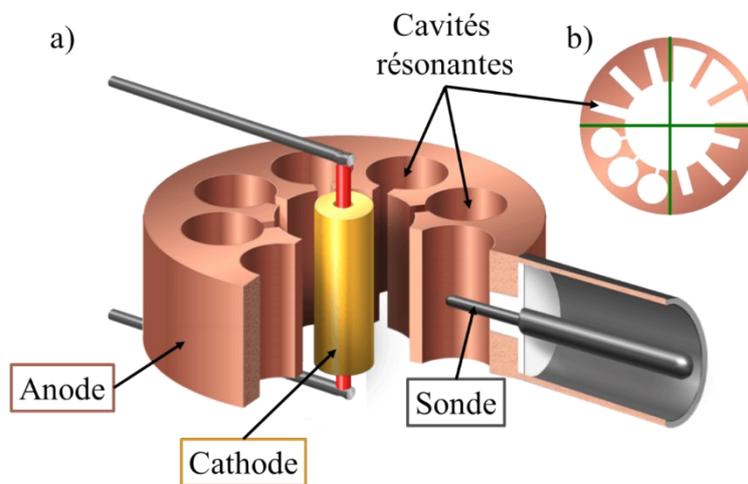


Figure 20 : a) vue en coupe d'un magnétron ; b) différentes cavités résonantes de l'anode [27]

3.3.2. Guide d'onde rectangulaire

En propagation libre, nous avons vu que les champs \vec{E} et \vec{H} étaient orthogonaux à la direction de propagation. Ce mode de propagation est appelé mode *TEM* (transverse électrique-magnétique). Dans un guide d'onde à section rectangulaire, les réflexions de l'onde sur les parois ne permettent pas la propagation de modes *TEM*. L'onde se propage de manière à avoir

soit le champ \vec{E} , soit le champ \vec{H} perpendiculaire à l'axe de propagation de l'onde. On parle alors respectivement de mode TE (transverse électrique) et TM (transverse magnétique). Dans cette étude nous nous contenterons des modes TE . On distingue les différents modes TE , notés TE_{mn} , grâce au couple d'entier m, n , indiquant le nombre de maxima de $|\vec{E}|$ respectivement présents le long de l'axe x et y (Figure 21).

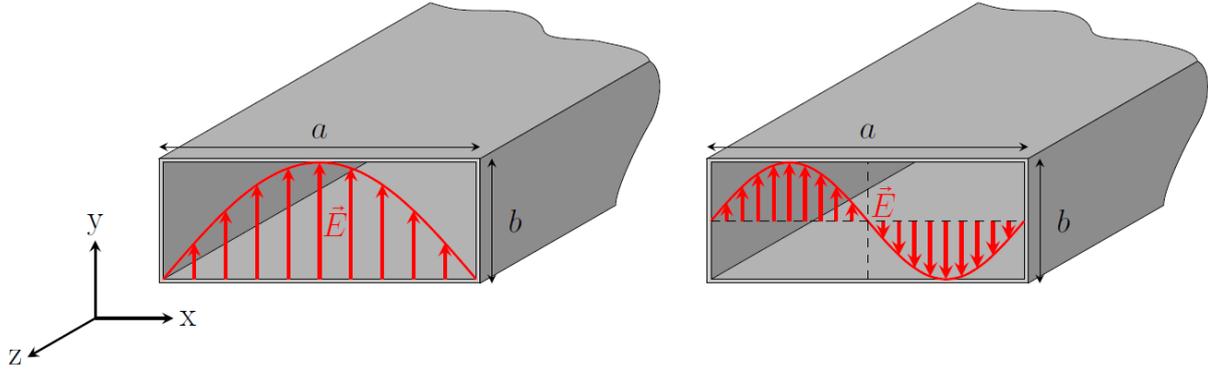


Figure 21 : Modes TE_{10} et TE_{20} dans un guide d'onde rectangulaire [8]

Dans un guide d'onde rectangulaire de section $a \times b$, toutes les longueurs d'ondes ne peuvent pas se propager. Pour chaque mode de propagation, il existe une longueur d'onde de coupure λ_c , valeur maximale de la longueur d'onde libre λ des ondes pouvant être transmises :

$$\lambda < \lambda_c = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2}} \quad 17$$

Ainsi, pour une longueur d'onde λ donnée, plus la section $a \times b$ du guide d'onde est grande, plus un nombre de modes m, n élevé pourra être propagé. Dans cette étude les guides d'ondes utilisés sont dimensionnés de façon à transmettre un unique mode, dit fondamental, TE_{10} . Les sections $a \times b$ normalisées des guides d'ondes utilisés pour cette étude pour la fréquence 2 450 MHz sont $86,36 \times 43,18 \text{ mm}^2$ (WR340).

L'onde TE se propage dans le guide d'onde, le long de l'axe de propagation (axe z sur la Figure 21), à la vitesse, dite de groupe, $v_g = \lambda_g f$. La longueur d'onde guidée, λ_g est reliée aux longueurs d'onde libre λ et de coupure λ_c par la relation :

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{\lambda_c^2} + \frac{1}{\lambda_g^2} \quad 18$$

3. Le chauffage par micro-ondes

3.3.3. Cavités

Le guide d'onde transmet l'onde TE jusqu'à la cavité. La cavité est le volume délimité par une surface conductrice fermée. Lorsque l'onde rencontre la surface conductrice, elle est réfléchi. Le champ électrique dans la paroi conductrice étant nul $\vec{E}_p = \vec{0}$, les conditions aux limites nous indiquent que l'onde réfléchi est caractérisée par un champ \vec{E}_r opposé à celui de l'onde incidente \vec{E}_i (Figure 22).

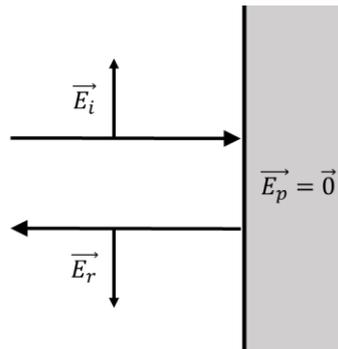


Figure 22 : Réflexion d'une onde TE d'incidence normale sur une paroi conductrice

La superposition de l'onde incidente et de l'onde réfléchi forme une onde stationnaire caractérisée par des nœuds depuis la paroi ($\vec{E}_p = \vec{0}$) et localisés tous les $\lambda_g/2$ (Figure 23). Pour chauffer une pièce dans une cavité, il est donc nécessaire qu'elle se situe à proximité d'un des ventres de l'onde stationnaire.

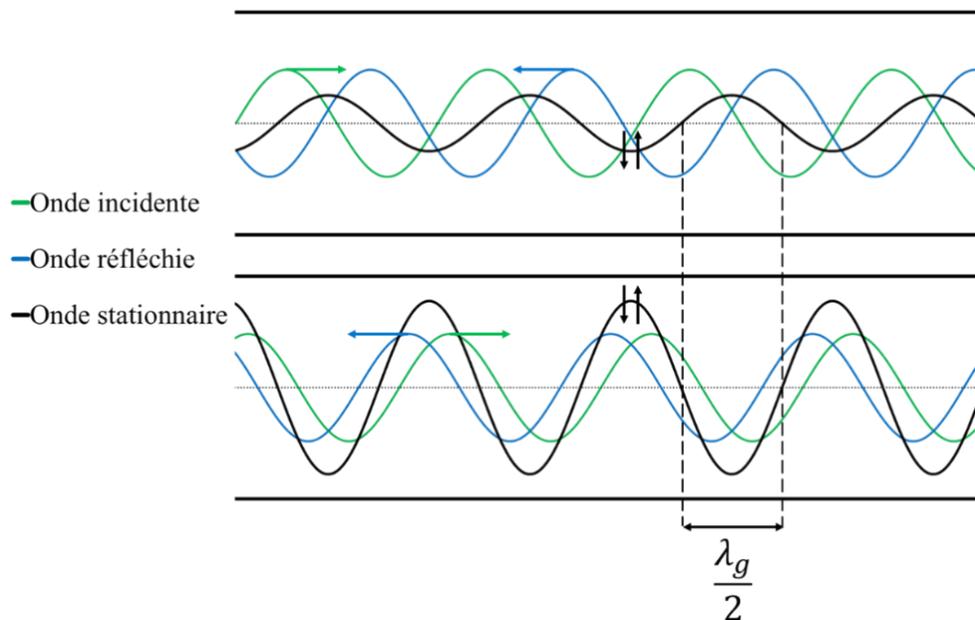


Figure 23 : Formation d'une onde stationnaire dans un guide d'onde fermé par une paroi conductrice à deux temps t

3.3.3.1. Cavités multimodes

Lorsque les dimensions de la cavité sont nettement supérieures à celles de λ_g , les ondes passent d'une propagation guidée à une propagation libre. Les ondes se propagent librement dans toutes les directions, jusqu'à se réfléchir sur une paroi. Les dimensions de la cavité permettant alors la propagation de nombreux modes, les phénomènes d'interférences produisent des ondes stationnaires. La répartition des ondes stationnaires dans la cavité est complexe, comme le montre le résultat d'une simulation numérique présenté sur la Figure 24 et très sensible aux conditions aux limites, ce qui la rend imprévisible. C'est ce qui se produit notamment dans les fours à micro-ondes domestiques. Ces cavités sont souvent dotées d'un brasseur d'ondes et/ou d'un plateau tournant pour homogénéiser, dans le temps, la répartition spatiale des ondes stationnaires. L'intérêt de ces cavités est leur facilité d'utilisation couplée à leur capacité de traiter des pièces de grands volumes. L'outil numérique utilisé dans ce travail sera décrit en détail dans la partie 6 du Chapitre II.

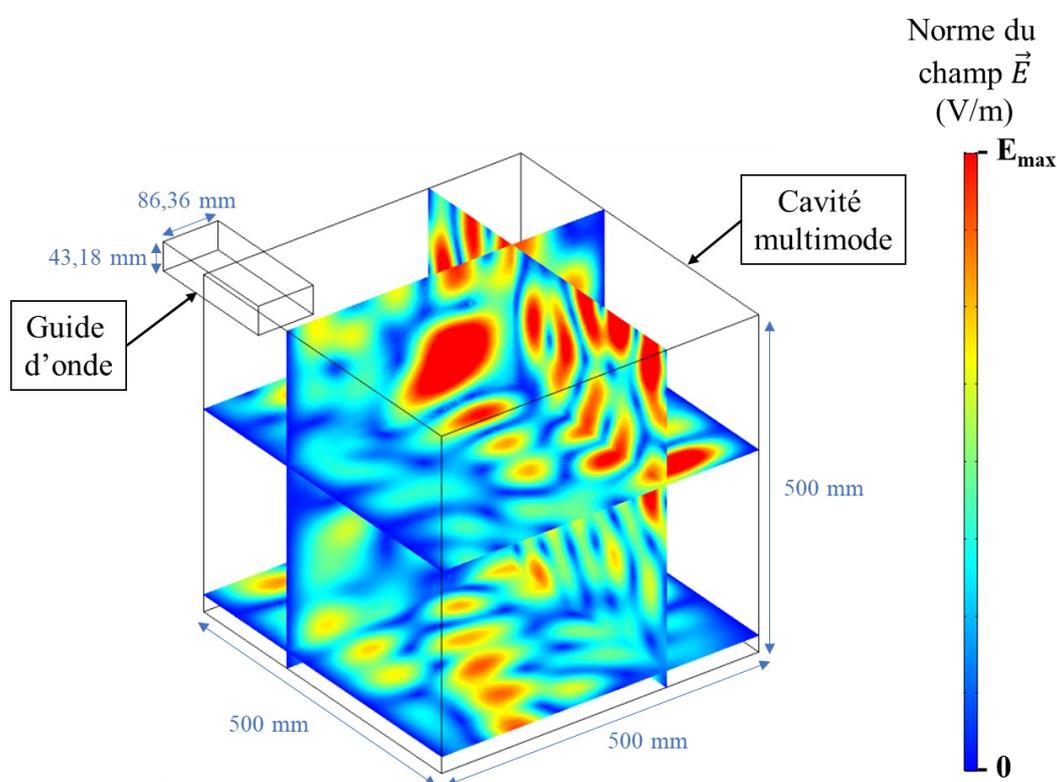


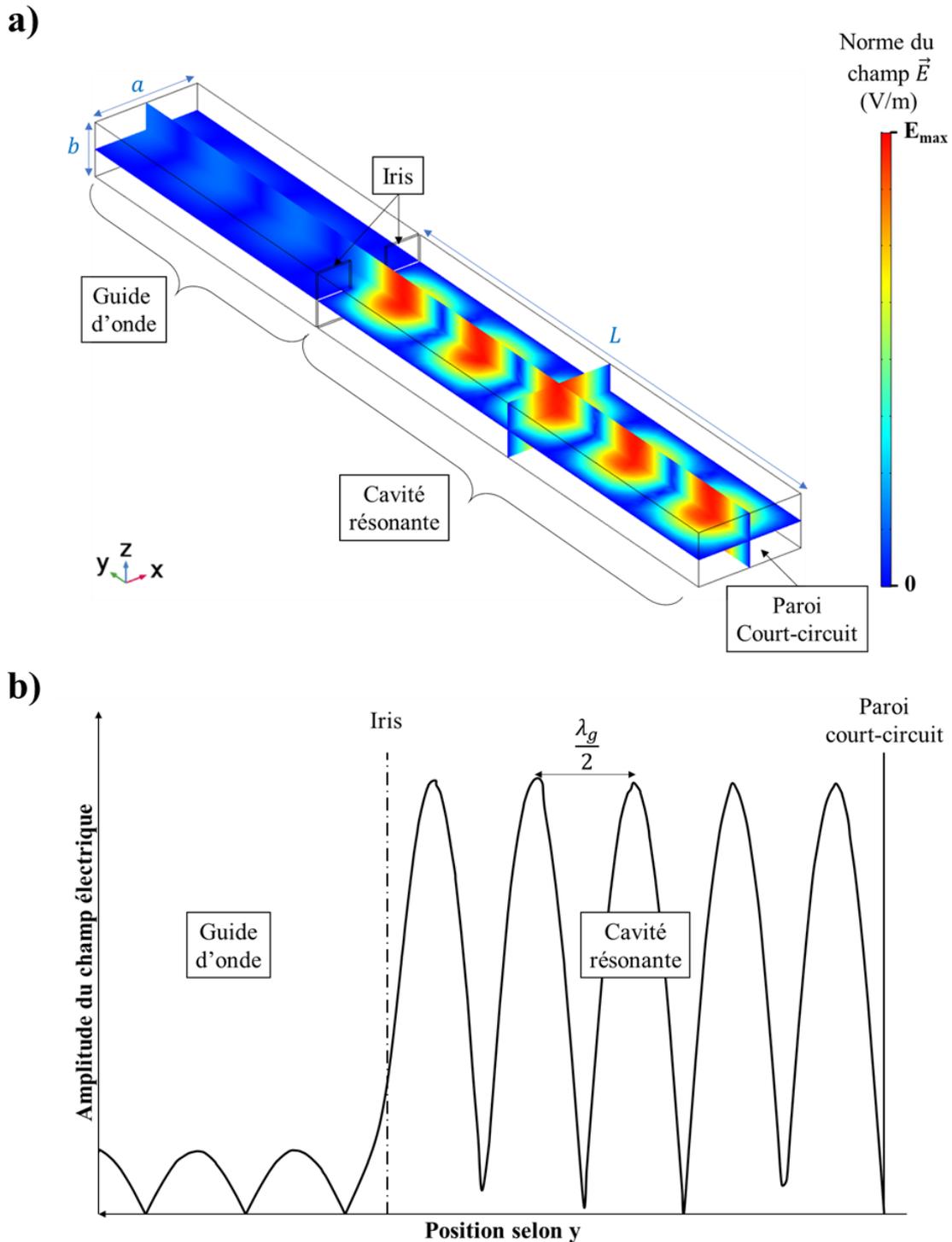
Figure 24 : Modélisation de la répartition du champ électrique dans une cavité multimode 2.45 GHz

3.3.3.2. Cavités monomodes résonantes

Lorsque l'on veut atteindre une haute température ou une vitesse de chauffage élevée, et/ou que le matériau à chauffer présente un ϵ'' faible (équation 12), il est nécessaire de créer un champ électrique intense. Les cavités monomodes résonantes sont alors plus adaptées. Une telle cavité est une section de guide d'onde délimitée par un iris et une paroi conductrice. L'iris est une paroi conductrice percée d'une fente. Là où la paroi conductrice pleine se comporte

3. Le chauffage par micro-ondes

comme un miroir pour les micro-ondes, l'iris se comporte comme un miroir semi-réfléchissant. Les superpositions cumulées des **réflexions multiples** entre l'iris et la paroi conductrice permettent d'obtenir une onde stationnaire de **forte amplitude** dans la cavité (Figure 25).



La valeur d'amplitude maximale de l'onde stationnaire est atteinte à la **résonance**, qui est vérifiée lorsque :

$$L = p \times \frac{\lambda_g}{2} \quad 19$$

où L est la longueur de l'applicateur, $\lambda_g/2$ la longueur d'un ventre de l'onde stationnaire, et p le nombre entier de ventres. Ainsi, dans une cavité monomode résonante TE_{10} , il est possible de travailler avec les différents modes TE_{10p} en fonction de la longueur de l'applicateur. L'ajustement de la longueur de l'applicateur L se fait par le déplacement de l'iris et/ou le déplacement de la paroi conductrice à l'aide d'un piston (piston de court-circuit).

Dans une cavité résonante, on observe une onde stationnaire dont les positions des ventres sont connues et espacées de $\lambda_g/2$. Malgré la répartition hétérogène du champ dans la cavité, il est facile de s'assurer le positionnement d'une pièce dans un ventre de l'onde en travaillant avec p impair et avec la pièce à égale distance de l'iris et de la paroi court-circuit. Néanmoins, l'utilisation des cavités résonantes est destinée aux traitements de pièces de plus **petits volumes** qu'en multimode, et ce d'autant plus que la fréquence de l'onde est élevée. Une valeur de f élevée diminue à la fois la section du guide d'onde via λ_c (équation 17), et la largeur du ventre de l'onde stationnaire $\lambda_g/2$ (équation 18).

L'insertion dans la cavité d'une cellule de frittage, soit un élément isolant dans lequel sont placés l'échantillon à fritter et éventuellement des suscepteurs, influencera naturellement la propagation des ondes dans la cavité. La longueur d'onde libre λ d'une onde de fréquence f dépend de l'indice de réfraction n du milieu dans lequel elle évolue, suivant la relation :

$$v = \frac{c}{n} = \lambda f \quad 20$$

et avec :

$$n = \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \quad 21$$

L'indice de réfraction du milieu est donc directement lié à ses propriétés diélectriques. Les différentes réflexions aux interfaces, additionnées aux variations de longueur d'onde en fonction du milieu rencontré, influenceront la longueur d'applicateur pour laquelle un système résonant s'établira. Or, les propriétés diélectriques évoluent avec la température et la densité du matériau. Il est donc nécessaire d'ajuster la longueur de la cavité résonante au cours d'un essai de frittage par micro-ondes pour continuer à vérifier la condition de résonance et conserver un champ électrique intense.

3.3.4. Adaptateur d'impédance

Pour augmenter l'efficacité de la cavité monomode résonante, il faut limiter les réflexions de l'onde vers le générateur, et favoriser la dissipation de l'énergie de l'onde dans l'applicateur. Pour cela, il est nécessaire d'adapter l'impédance du guide d'onde à celle de l'applicateur et de la charge qu'il contient. Les techniques d'adaptation les plus communément utilisées dans les dispositifs micro-ondes résonants consistent à placer des obstacles conducteurs en amont de l'applicateur, tels que des stubs plongeants ou des iris à ouverture variable. En fonction du type d'obstacle, ceux-ci sont caractérisés par un caractère inductif ou capacitif dans les schémas électriques utilisés (Figure 26).

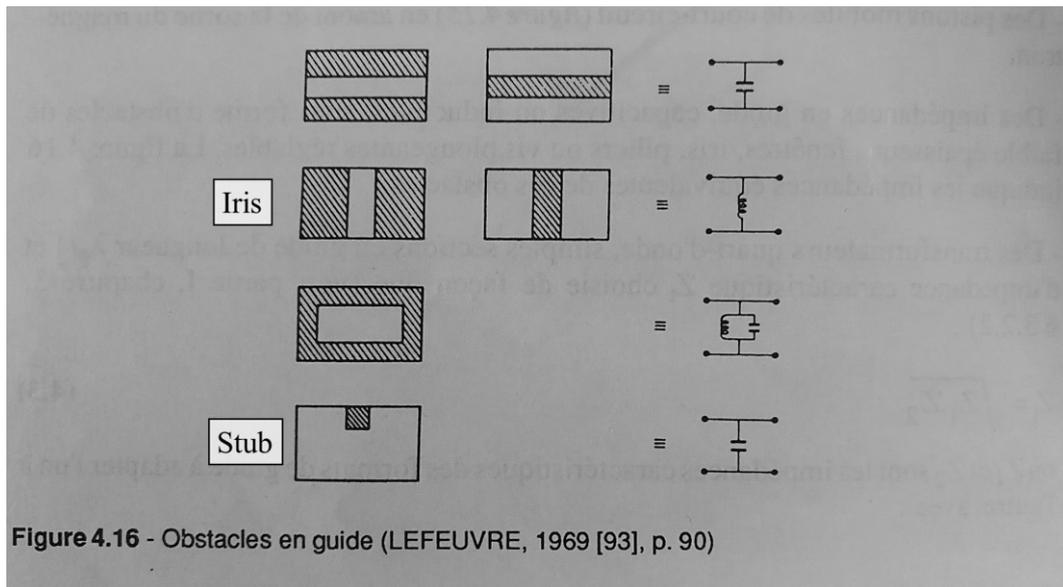


Figure 26 : Obstacles de guides et leur équivalent électrique dans la représentation des lignes de transmission [24]

Les iris utilisés dans les dispositifs micro-ondes de cette étude (2^{ème} ligne, 1^{ère} colonne sur la Figure 26) présentent une ouverture fixe, et ne sont donc pas considérés comme des systèmes d'adaptation d'impédance. L'adaptation d'impédance a été effectuée à l'aide de stubs (4^{ème} ligne sur la Figure 26). Ce sont des cylindres conducteurs que l'on plonge dans le guide d'onde. Le réglage de la hauteur de stub introduite dans le guide permet d'ajuster l'impédance du guide via la variation de la capacité de celui-ci. Cette adaptation permet d'augmenter la transmission de l'onde du guide vers l'applicateur, augmentant l'amplitude du champ dans ce dernier (Figure 27).

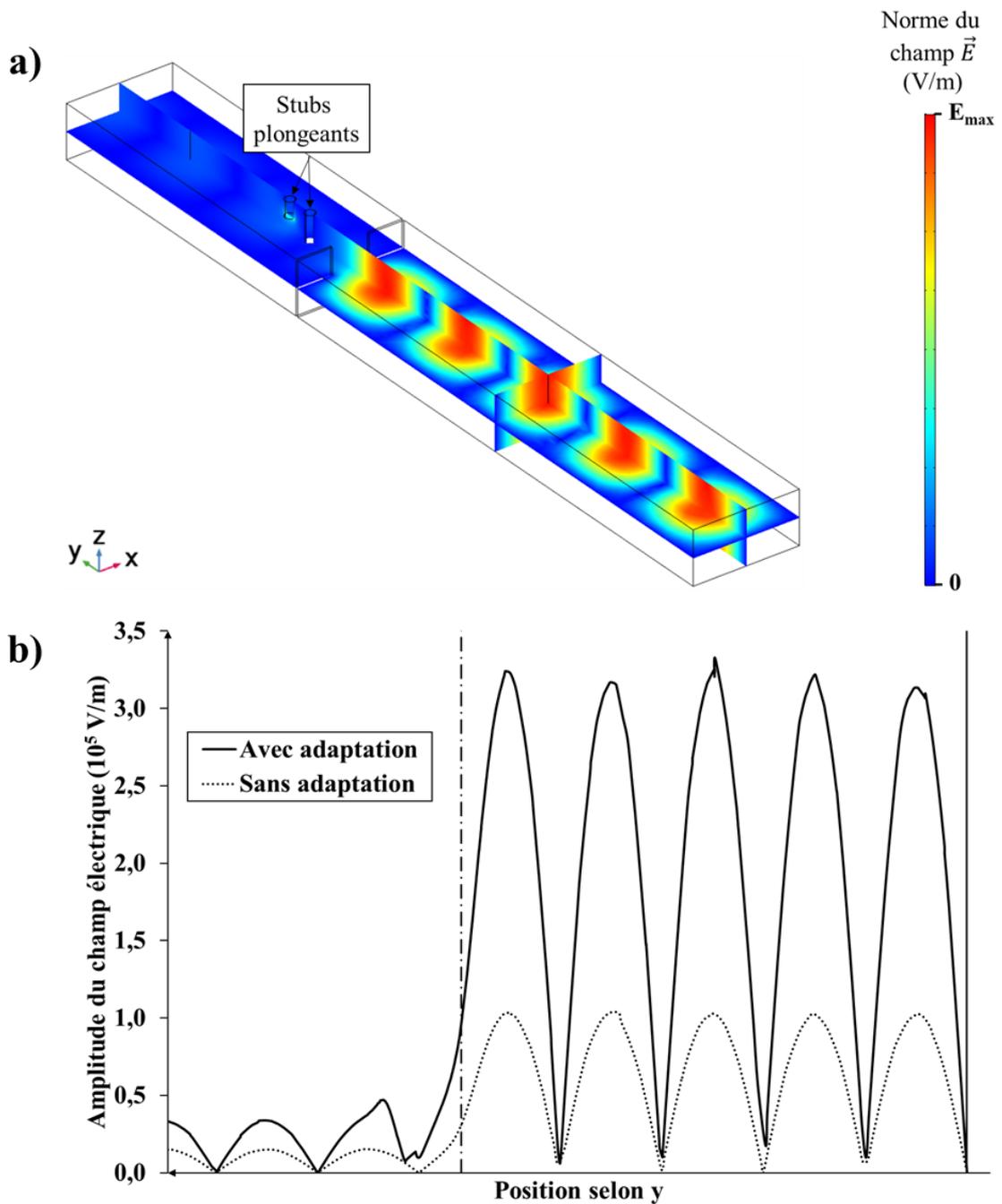


Figure 27 : a) Simulation de la répartition du champ électrique dans une cavité monomode résonante 2.45 GHz TE_{105} avec une adaptation d'impédance via des stubs plongeurs dans le guide d'onde
 b) Évolution de l'amplitude du champ au centre de la section $a \times b$ le long de l'axe y avec et sans l'utilisation des stubs pour une puissance d'entrée $P_i = 500W$

3.4. Champs disruptif, appliqué et local

3.4.1. Formation d'arc électrique

De l'intensité du champ électrique va dépendre la quantité de chaleur dissipée au sein de la pièce (équation 12). Cependant, si le champ est trop intense, un arc électrique peut se former. L'air soumis à un champ électrique peut s'ioniser si ce dernier dépasse la valeur maximale que le milieu peut supporter. Une fois ionisé, l'air crée un canal conducteur où les charges peuvent transiter : c'est le phénomène d'arc électrique. Pour l'air sec à température ambiante, le champ maximal supportable, appelé champ disruptif, est de l'ordre de $3,6 \cdot 10^6 \text{ V/m}$. L'introduction d'éléments conducteurs, d'angles vifs, ou de surfaces proches, peut augmenter considérablement la valeur locale du champ électrique et mener à la formation d'arcs électriques. En plus d'endommager la charge ou la cavité, un arc électrique est souvent accompagné par la création d'un plasma (Figure 28). Le plasma est un gaz ionisé électriquement neutre, mais dont la densité de particules chargées permet d'interagir avec le champ électrique. Ainsi il se comporte comme un milieu absorbant (réfléchissant et dissipatif), limitant l'interaction du matériau à traiter avec les micro-ondes et pouvant dégrader ce dernier et l'isolation.

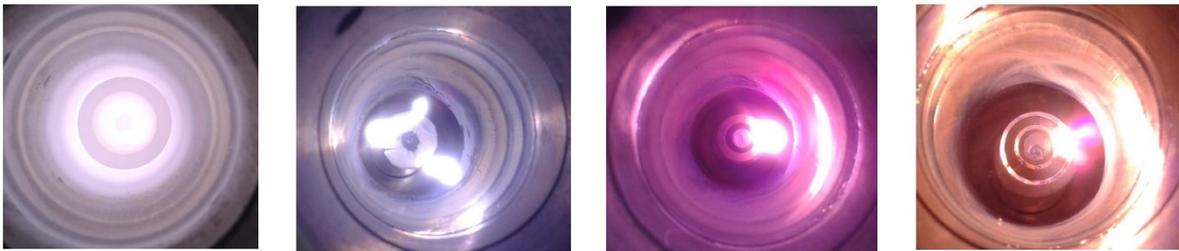


Figure 28 : Photographies de plasmas et d'arcs électriques formés lors du frittage d'alumine dans différentes conditions (hybride, direct, atmosphère réductrice...) [8]

Pour éviter ces phénomènes indésirables, il est nécessaire de travailler en maximisant la puissance dissipée dans le matériau Pd pour une intensité de champ \vec{E} minimale dans l'air.

3.4.2. Champ appliqué et local

Nous avons vu (partie 3.2.2.1) qu'un diélectrique soumis à un champ électrique se polarise par le déplacement de ses charges (\vec{D}). Cette polarisation induit la formation d'un champ interne au matériau qui s'oppose à la polarisation : le champ dépolarisant. Le champ électrique dans le diélectrique, dit champ local (\vec{E}_l), s'interprète comme la somme du champ extérieur appliqué (\vec{E}_{ap}), et du champ dépolarisant (\vec{E}_p) (Figure 29).

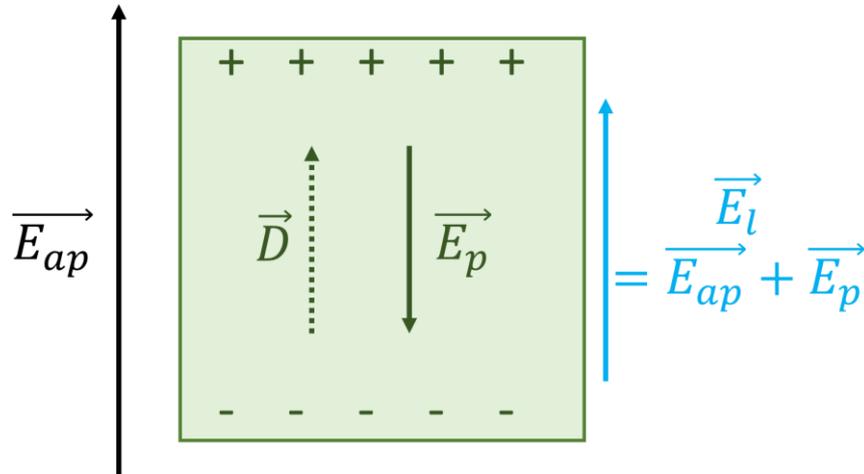


Figure 29 : Création d'un champ local dans un matériau diélectrique soumis à un champ électrique extérieur

Ainsi, plus un matériau a une capacité de polarisation élevée ϵ' , plus son champ dépolarisant est grand, et plus le champ local est faible par rapport au champ extérieur. Le champ est donc plus intense dans l'air que dans la pièce à chauffer, pouvant favoriser la formation d'arcs électriques. Il est important de noter que l'intensité du champ dépolarisant dans un diélectrique dépend aussi de sa géométrie et de son orientation par rapport au champ appliqué suivant la relation [28] :

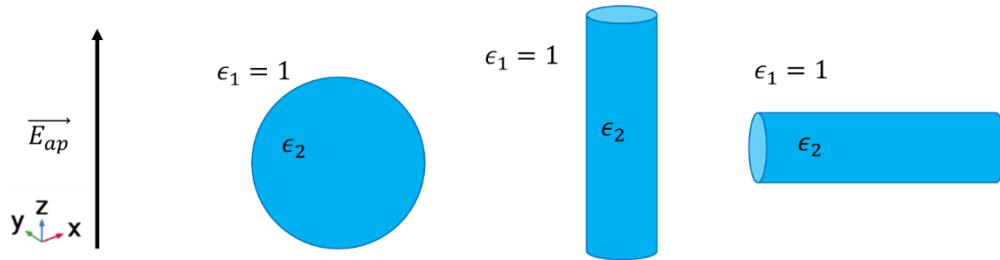
$$\vec{E}_l = \frac{\epsilon'_1}{\epsilon'_1 + A_i(\epsilon'_2 - \epsilon'_1)} \vec{E}_{ap} \quad 22$$

avec ϵ'_1 la permittivité du milieu extérieur où règne le champ \vec{E}_{ap} , ϵ'_2 la permittivité du diélectrique où règne le champ \vec{E}_l et A_i le facteur de dépolarisation pour un champ \vec{E}_{ap} orienté selon la direction i ($A_x + A_y + A_z = 1$).

Les facteurs de dépolarisation ne dépendent que du rapport des dimensions du diélectrique et non des dimensions absolues. Le Tableau 2 présente différentes valeurs de facteurs de dépolarisation en fonction de la géométrie et de l'orientation du diélectrique par rapport au champ appliqué. Les valeurs du champ local sont déduites en considérant le milieu extérieur comme l'air ($\epsilon'_{air} = 1$).

3. Le chauffage par micro-ondes

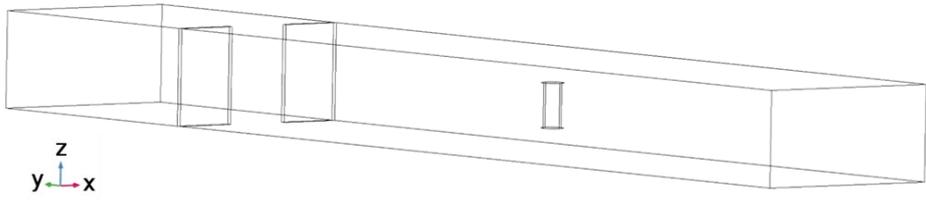
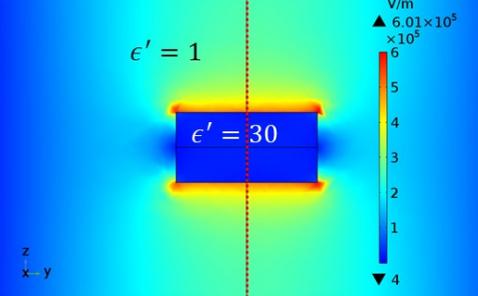
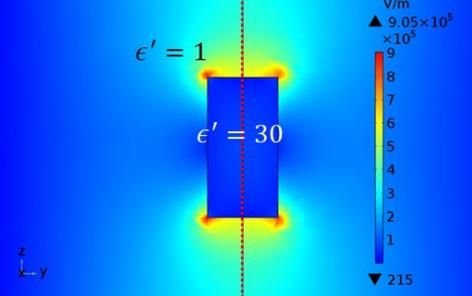
Tableau 2 : Facteurs de dépolarisation et champs locaux pour différentes géométries et orientations d'un diélectrique de permittivité ϵ_2 soumis à un champ appliqué dans l'air $\epsilon_1 = 1$



Géométrie	Sphère : $a_x = a_y = a_z$	Cylindre d'axe de révolution z : $a_x = a_y \ll a_z$	Cylindre d'axe de révolution x : $a_x \gg a_y = a_z$
Facteur de dépolariation A_z	$\frac{1}{3}$	0	$\frac{1}{2}$
Champ local \vec{E}_l	$\frac{3}{2 + \epsilon_2} \vec{E}_{ap}$	\vec{E}_{ap}	$\frac{2}{1 + \epsilon_2} \vec{E}_{ap}$

Le Tableau 3 présente les résultats de la modélisation de l'intensité des champs électriques moyens dans un cylindre diélectrique et dans l'air dans une cavité monomode résonante 2,45 GHz. Le cylindre, de hauteur 20 mm et de diamètre 10 mm, est caractérisé par une valeur $\epsilon' = 30$. Les champs électriques moyens dans l'air et dans le cylindre sont calculés le long de l'axe z, parallèle au champ \vec{E}_{ap} , et passant par le centre du cylindre (en pointillés rouges). La puissance à l'entrée du guide d'onde vaut $P_i = 500W$. La modélisation montre que lorsque le cylindre est orienté de manière à avoir sa grande dimension parallèle à l'axe du champ appliqué, le rapport $E_{cyl}^{moy} / E_{air}^{moy}$ est deux fois supérieur à la situation où la hauteur du cylindre est orthogonale au champ appliqué. Ainsi, pour une même puissance d'entrée, le couplage du diélectrique avec le champ électrique sera plus efficace s'il est correctement orienté.

Tableau 3 : Modélisation du champ électrique dans un cylindre diélectrique et dans l'air le long de l'axe de révolution du cylindre pour deux orientations différentes, dans une cavité monomode résonante 2.45 GHz à une puissance incidente $P_i = 500W$

<p>Géométrie du modèle</p>		
<p>Solution du champ électrique à la résonance en fonction de l'orientation du cylindre ($P_i = 500W$)</p>		
<p>E_{air}^{moyen} ($V \cdot m^{-1}$)</p>	<p>$\sim 3,07 \cdot 10^5$</p>	<p>$\sim 4,20 \cdot 10^5$</p>
<p>E_{cyl}^{moyen} ($V \cdot m^{-1}$)</p>	<p>$\sim 0,23 \cdot 10^5$</p>	<p>$\sim 0,63 \cdot 10^5$</p>
<p>$E_{cyl}^{moyen} / E_{air}^{moyen}$</p>	<p>$\sim 0,075$</p>	<p>$\sim 0,150$</p>

Il est donc primordial d'orienter la pièce à chauffer de manière à avoir sa plus grande dimension parallèle au champ électrique. De cette façon, le champ dépolarisant dans le matériau est réduit, augmentant le champ local. Ainsi, l'intensité du champ appliqué nécessaire au chauffage de la pièce est plus faible, limitant le risque d'apparition d'arcs électriques.

En conclusion, le couplage entre le matériau et le rayonnement micro-onde ne dépend pas seulement de sa capacité à dissiper de l'énergie (ϵ''), mais aussi de sa capacité à ne pas s'opposer au champ appliqué, cette dernière étant dépendante de ϵ' et de son facteur de dépolarisation A_i (rapport des dimensions + orientation) (équation 22). La géométrie et l'orientation de la pièce vis-à-vis du champ électrique sont donc des paramètres à prendre en compte pour le chauffage par micro-ondes des matériaux.

4. Matériaux

4.1. Alumine

4.1.1. Extraction et structure

L'alumine est l'oxyde d'aluminium de formule chimique Al_2O_3 . C'est l'un des produits intermédiaires de l'extraction de l'aluminium depuis la bauxite. La bauxite est une roche pouvant contenir jusqu'à 61% d'alumine sous forme hydratée (gibbsite) ou monohydratée

(boehmite et diaspore). La bauxite contient aussi d'autres oxydes tels que la silice et l'oxyde de fer (origine de sa couleur rouge). L'extraction de l'alumine se base sur sa dissolution par de la soude et la décantation/filtration des impuretés. C'est le procédé Bayer.

En plus de la phase α stable, il existe une multitude d'alumines de transition métastables ($\gamma, \delta, \theta, \chi, \kappa, \eta$) de différentes structures cristallographiques. L'alumine α est la seule phase à être généralement présente au-delà de 1200°C . De masse volumique théorique $3,98 \text{ g. cm}^{-3}$, la structure α est décrite par l'agencement des ions oxygènes en empilement hexagonal, les ions aluminium occupant $2/3$ des sites octaédriques (Figure 30).

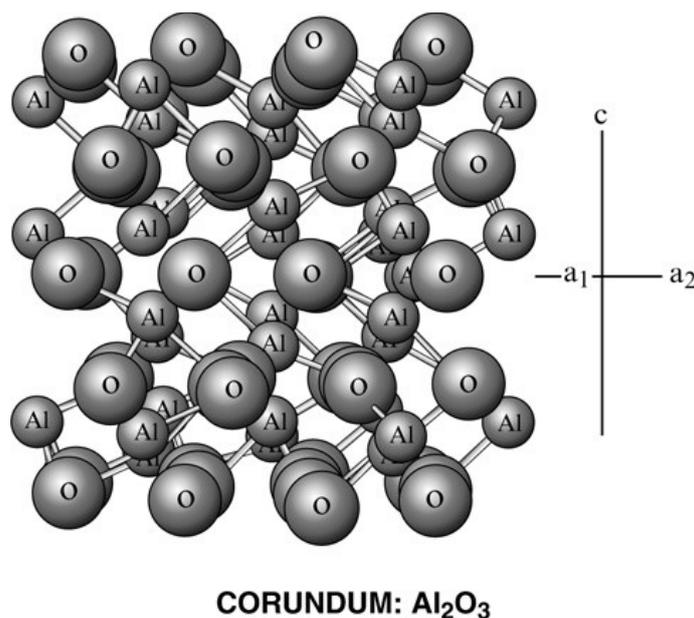


Figure 30 : Structure cristallographique de l'alumine α [29]

4.1.2. Propriétés physiques de l'alumine

L'alumine est une céramique réfractaire utilisée dans de nombreux domaines. Elle est caractérisée par un point de fusion élevé ($T_f = 2050^{\circ}\text{C}$) et une bonne stabilité chimique. Sa haute conductivité thermique pour un oxyde et son faible coefficient de dilatation thermique lui confèrent une bonne résistance aux **chocs thermiques**. Sa dureté élevée lui permet d'offrir une alternative bien moins coûteuse que le diamant pour les applications **abrasives**. L'alumine, de par sa grande disponibilité, son faible coût, ses bonnes propriétés mécaniques et son caractère **biocompatible**, a pu être introduite dès 1965 pour des applications orthopédiques [30]. L'alumine est aussi un excellent **isolant électrique** utilisé dans certains condensateurs, par exemple. Le Tableau 4 présente quelques propriétés physiques de l'alumine.

Tableau 4 : Quelques propriétés physiques de l'alumine

Mécanique	Module de Young E (GPa)	340 – 416 [31], [32]
	Résistance à la compression (MPa)	3000 [32]
	Résistance à la flexion (MPa)	380 – 630 [31], [32]
	Dureté Vickers (MPa)	1500 – 2600 [29], [31], [32]
	Ténacité K_{IC} (MPa. m^{-1/2})	3 – 3,5 [31], [32]
Thermique	Coefficient de dilatation α (K⁻¹)	$5 - 8 \times 10^{-6}$ [31], [32]
	Conductivité k (W. m⁻¹. K⁻¹)	33 – 36 (25°C) 5,4 – 6,2 (1500°C) [29], [32]
Conductivité électrique	@200°C σ (S. cm⁻¹)	$< 10^{-12}$
	@1000°C σ (S. cm⁻¹)	2.10^{-7} [33]

4.1.3. L'alumine et les micro-ondes

4.1.3.1. Propriétés diélectriques de l'alumine

En raison de ses très faibles pertes, en l'absence d'impuretés, l'alumine est souvent prise comme exemple de matériau transparent au rayonnement micro-onde. À température ambiante, elle présente un ϵ'' très inférieur à 0,1, qui augmente avec la température. C'est pourquoi le chauffage assisté est souvent utilisé dans le frittage par micro-ondes de l'alumine, en initiant son chauffage de façon indirecte, pour ensuite parvenir à un chauffage hybride à haute température. Bien que la littérature soit en accord sur une valeur de ϵ' proche de 10 [34], [35] relativement stable en température [36], [37], il est très difficile de mesurer précisément l'évolution de ϵ'' de l'alumine avec la température. Batt *et al.* (1995) [36] ont mené une étude comparative de mesures de permittivité de l'alumine en fonction de la température, regroupant les résultats de différents laboratoires obtenus avec différentes méthodes de mesures. Malgré une disparité des résultats, la tendance montre que la valeur de ϵ'' de l'alumine est inférieure à 0,1 jusqu'à 600°C, puis elle augmente légèrement, tout en restant inférieure à 1 jusqu'à 1400°C (Figure 31).

4. Matériaux

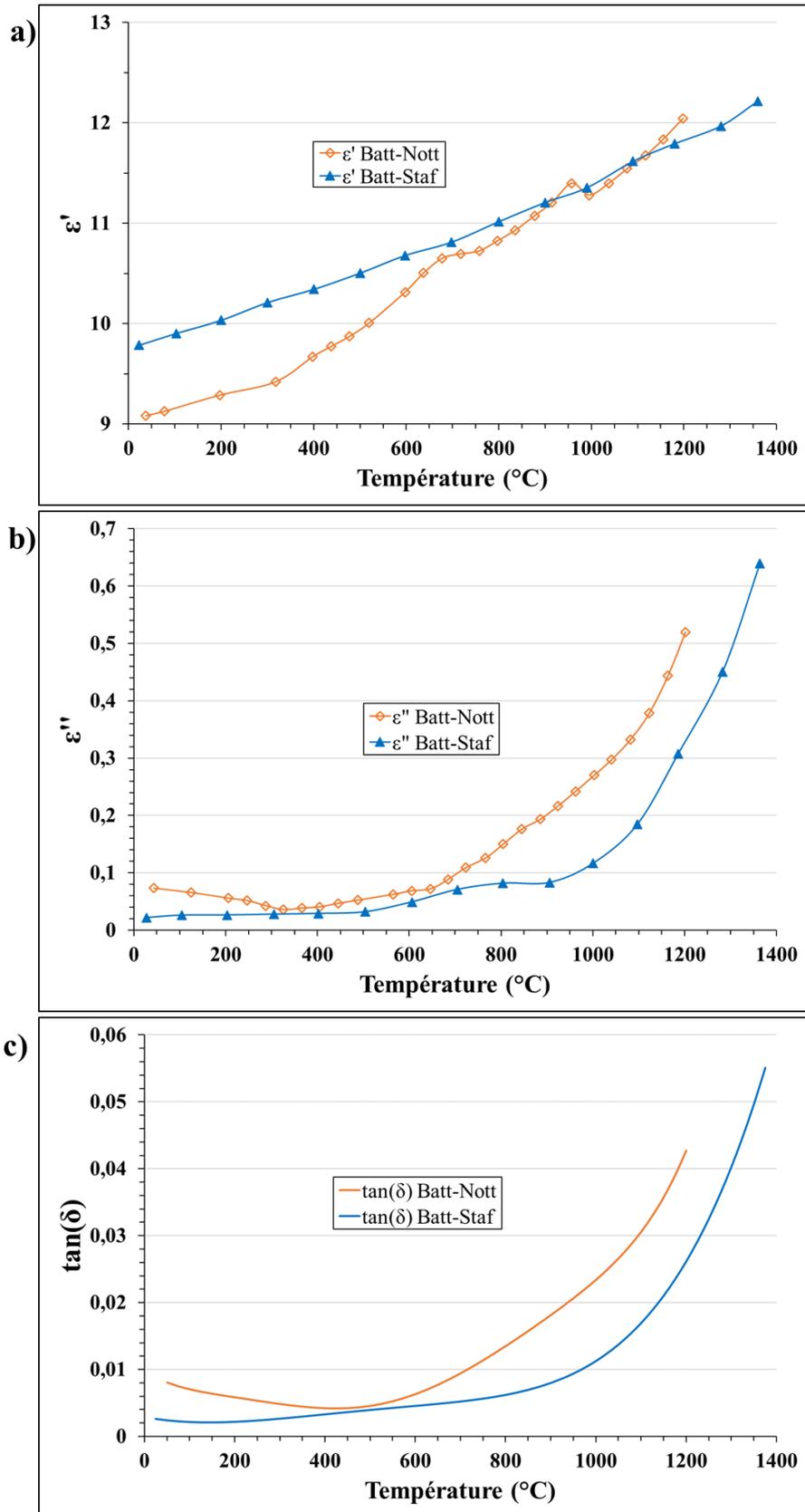


Figure 31 : Propriétés diélectriques de l'alumine à 2,45 GHz issues des mesures réalisées par des chercheurs des universités de Nottingham et Staffordshire et résumées dans l'étude comparative de Batt et al. (1995) [36] : a) partie réelle ϵ' ; b) partie imaginaire ϵ'' ; c) évaluation de $\tan(\delta)$ à partir de tendance polynomiale des mesures a) et b)

Will *et al.* (1992) [38] ont étudié l'évolution de la conductivité électrique d'un monocristal d'alumine avec la température. Ils ont montré qu'à haute température l'alumine se comportait comme un semi-conducteur intrinsèque et que la conductivité était très majoritairement électronique (seulement 0,3% de conductivité ionique à 1200°C). Cependant, la conductivité électrique du monocristal reste très faible même à haute température et le ϵ_c'' déduit est nettement inférieur aux valeurs précédemment rapportées. Par exemple Will *et al.* mesurent une conductivité de l'ordre de 10^{-5} S.m^{-1} au-dessus de 1200°C. À l'aide de l'équation 10, on en déduit un ϵ_c'' de l'ordre de 10^{-4} à 2,45 GHz. Cologna *et al.* (2011) [33] ont mesuré la conductivité électrique de pièces d'alumines frittées et, bien qu'ils obtiennent une valeur plus élevée ($\sigma \sim 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ @1200°C), la valeur de ϵ_c'' correspondante reste négligeable. Par conséquent, et compte tenu des valeurs très faibles de la conductivité électrique de l'alumine, même à haute température, les pertes par polarisation sont vraisemblablement dominantes.

La disparité des résultats obtenus est à la fois le résultat d'une faible valeur de ϵ'' (limite de détection) et de la forte sensibilité des pertes diélectriques de l'alumine aux caractéristiques du matériau réel telles que les défauts ponctuels ou les impuretés. Par exemple, l'alumine β , de composition $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, présente une capacité de couplage nettement plus élevée grâce à une forte conductivité ionique [39].

4.1.3.2. Frittage par micro-ondes de l'alumine en cavité résonante

La majorité des cavités micro-ondes résonantes travaillent à 2,45 GHz. Cela est motivé par le coût des générateurs ainsi que par la taille de ces cavités. Les pièces pouvant être frittées dans ces cavités ont des dimensions de l'ordre de la dizaine de millimètres. Il existe bien des cavités fonctionnant à plus haute fréquence, mais ce sont des cavités multimodes. On peut aussi trouver des cavités résonantes à plus basse fréquence, telle que 915 MHz, dont les dimensions permettent de fritter des pièces pouvant aller jusqu'à la dizaine de centimètres.

Cependant, les conditions expérimentales changent d'une étude à l'autre. Suivant les études, la régulation du cycle thermique peut s'effectuer soit par la variation de la puissance délivrée par le générateur, dite incidente (P_i), soit par l'ajustement des conditions de résonance à l'aide d'un piston de court-circuit (PCC) (cavité plus ou moins accordée). Dans un cas comme dans l'autre, la méthode de régulation peut être automatisée ou pilotée manuellement par un opérateur. Ces méthodes de régulation seront discutées en détail dans la partie 2 du Chapitre II. Il en va de même pour l'adaptation d'impédance, dont tous les dispositifs micro-ondes résonants ne sont pas forcément équipés. Ainsi, la sophistication du dispositif micro-onde utilisé joue un rôle primordial dans la maîtrise et la reproductibilité des cycles de frittage. Malgré les capacités théoriques de chauffage ultra rapide des dispositifs micro-ondes, on trouve difficilement des études présentant des cycles de frittage maîtrisés avec des rampes supérieures à $100^\circ\text{C}/\text{min}$.

La faible capacité de couplage de l'alumine a motivé la majorité des auteurs à utiliser des suscepteurs. Bien que le SiC soit principalement utilisé, on trouve des études où d'autres matériaux sont proposés comme la zircone [40]. Une étude de Heuguet *et al.* (2013) [41] compare un suscepteur SiC à un suscepteur Y-ZrO_2 pour le frittage de l'alumine, combinant expériences et simulations. Leurs résultats montrent que dans le cas d'un creuset de SiC , ce dernier écrante le champ, limitant la possibilité de couplage entre l'alumine et les micro-ondes.

4. Matériaux

Avec un creuset en zircone, le couplage de l'alumine est au contraire favorisé. Cependant certaines caractéristiques de la zircone, comme la forte dépendance de sa capacité de couplage avec la température et sa faible conductivité thermique, limitent sa fiabilité en tant que suscepteur. L'utilisation de suscepteurs en *SiC* est souvent préférée, avec une géométrie favorable à un chauffage hybride.

Le Tableau 5 présente les caractéristiques de différents dispositifs expérimentaux et les cycles thermiques associés d'une sélection d'études sur le frittage par micro-ondes en cavité résonante de l'alumine. On notera que la plupart des auteurs ne fournissent pas toutes les informations concernant leur procédé. Il est, par exemple, rare de trouver des cycles de frittage complets, indiquant à la fois température et puissances micro-ondes au cours du temps (aucune étude de la sélection ne donne cette information). Il est donc difficile de se rendre compte de l'efficacité et de la fiabilité de leur procédé de frittage par micro-ondes. Néanmoins, les auteurs s'accordent tous sur la possibilité de fritter de l'alumine en des temps nettement plus courts par chauffage par micro-ondes que par chauffage conventionnel.

Tableau 5 : Sélection de publications sur le frittage par micro-ondes en cavité résonante de l'alumine

	Réf.	Lee <i>et al.</i> (1999)	Zhao <i>et al.</i> (2000)	Croquesel <i>et al.</i> (2016)	Marinel <i>et al.</i> (2019)	Curto <i>et al.</i> (2019)	
Caractéristiques crues	Poudre	α $D_{50} = 0,41 \mu\text{m}$	NC	α $D_{50} = 0,08 \mu\text{m}$	α $D_{50} = 0,15 \mu\text{m}$	α +450 ppm MgO $D_{50} = 0,4 \mu\text{m}$	60%wt α +700 ppm MgO $D_{50} = 0,13 \mu\text{m}$ 40%wt α +450 ppm MgO $D_{50} = 0,4 \mu\text{m}$
	Mise en forme	Compression	Compression	Compression	Coulage	Compression	SLA
	ρ_f^{ini}	45%	NC	48%	60%	56%	60%
Dispositif expérimental	f	2,45 GHz	2,45 GHz	2,45 GHz	915 MHz	2,45 GHz	2,45 GHz
	Régulation	Manuelle (P_i)	Manuelle (P_i)	Automatique (PCC)	Automatique (P_i)	Manuelle (P_i)	
	Adaptation	Automatique (PCC)	NC	Manuelle (Stubs)	Automatique (PCC + Stubs)	Manuelle (PCC)	
	Suscepteur	ZrO ₂ (anneau)	SiC (tube)	-	SiC (plaques)	SiC (anneau)	
Cycle thermique	Rampe	14,2 – 15,2°C/min	NC	158°C/min	27°C/min	250°C/min	
	T_f	1500°C 30 min	1600°C 20 min	1510°C 5 min	1400°C 1h	1550°C 20 min	1650°C 60 min
Caractéristiques frittées	ρ_f^f	96,2 ± 0,6%	> 99,7%	97,1%	99,6%	98 ± 0,1%	93%
	Taille de grains	6,23 ± 1,5 μm	NC	~1,06 μm	1 – 1,9 μm	2,4 ± 0,4 μm	2,9 ± 0,4 μm

Malgré l'utilisation, peu courante, d'une fréquence de 915 MHz, Marinel *et al.* (2019) [42] disposent du dispositif micro-onde le plus avancé de la sélection. Leur cavité résonante permet d'imposer des cycles de chauffages maîtrisés et reproductibles grâce à l'automatisation de la valeur de puissance incidente et de l'adaptation de la cavité (résonance et impédance) [43]. Ils ont étudié, à l'aide d'un outil numérique, l'agencement optimal de leurs suscepteurs (plaques de SiC 80 × 80 × 7 mm³) et de l'échantillon. Ils en ont conclu que l'échantillon et les suscepteurs doivent être orientés de manière à avoir leur plus grande dimension parallèle au champ (comme nous l'avons vu à la partie 3.4.2). De cette façon ils ont été capables de fritter

4. Matériaux

des pièces d'alumine de grande dimension (hexagones de 59 mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur) jusqu'à 99,6% de densité relative, de façon homogène et reproductible (Figure 32).

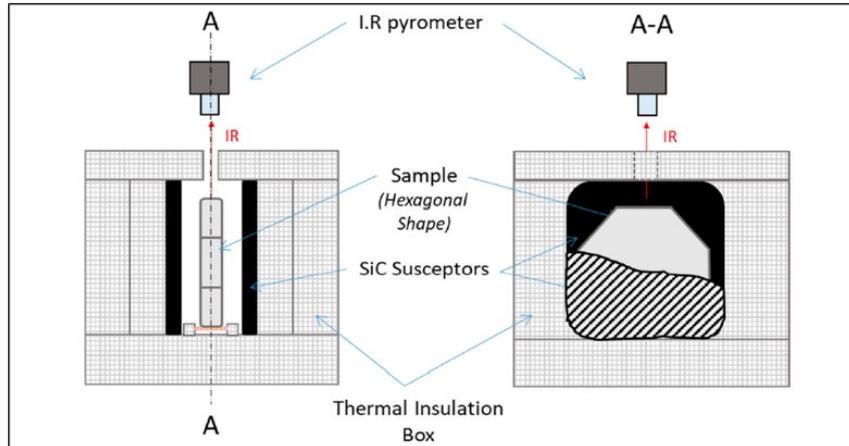


Figure 3. Assembly used to heat up the green ceramic sample into the 915 MHz single-mode cavity.

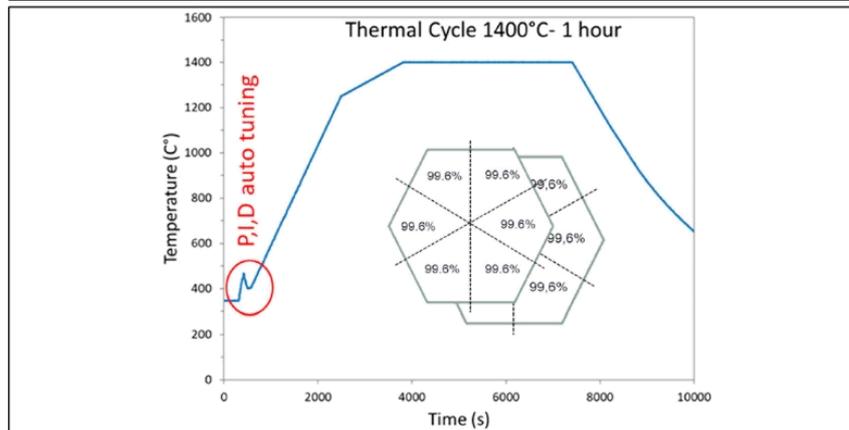


Figure 7. Heating program cycle imposed on sample during microwave sintering in our 915 MHz

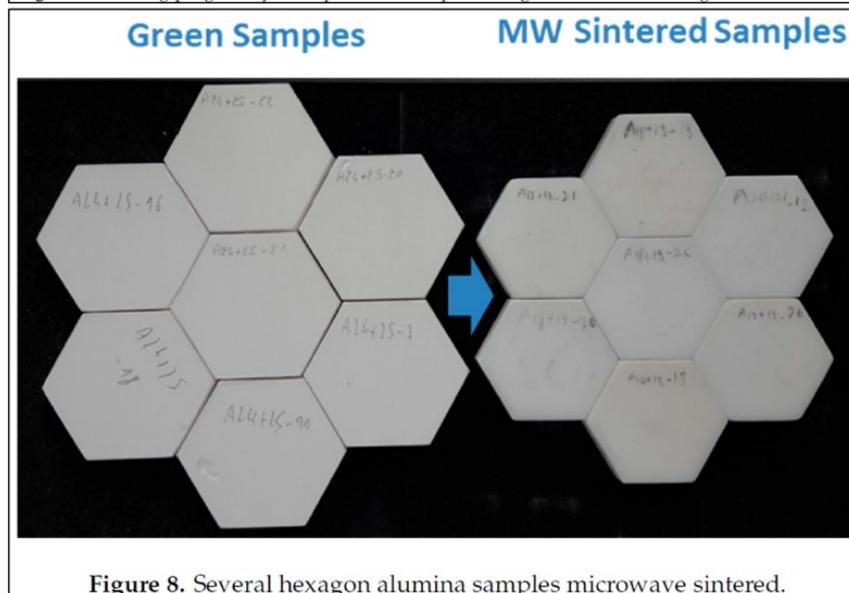


Figure 8. Several hexagon alumina samples microwave sintered.

Figure 32 : Cellule de frittage, cycle thermique et pièces frittées d'alumine en cavité résonante 915 MHz par Marinell et al.[42]

Curto *et al.* (2020) [44] ont pu fritter de l'alumine dopée au MgO à 98% de densité relative à l'aide d'un suscepteur en SiC en forme d'anneau (dimensions non communiquées). Dans cette étude, ils ont utilisé des montées en température de l'ordre de $250^{\circ}C/min$, avec un maintien à $1550^{\circ}C$ pendant $20\ min$. Le pilotage manuel du chauffage par l'ajustement de la puissance incidente ne permettait pas une maîtrise complète du cycle thermique. Il est cependant impressionnant d'avoir réussi à fritter sans endommager les pièces avec un cycle si court ($26\ min$). Curto *et al.* ont de plus combiné leur méthode de frittage par micro-ondes avec de la fabrication additive. Des cubes ajourés d'alumine dopée au MgO ont pu être frittés jusqu'à 93% de densité relative suivant une rampe de $250^{\circ}C/min$ jusqu'à $1650^{\circ}C$ pendant $60\ min$ (Figure 33). Sans donner les évolutions des puissances micro-ondes au cours du cycle, Curto *et al.* indiquent que 420 et $580\ W$ ont été nécessaires pour atteindre $1550^{\circ}C$ et $1650^{\circ}C$, respectivement.

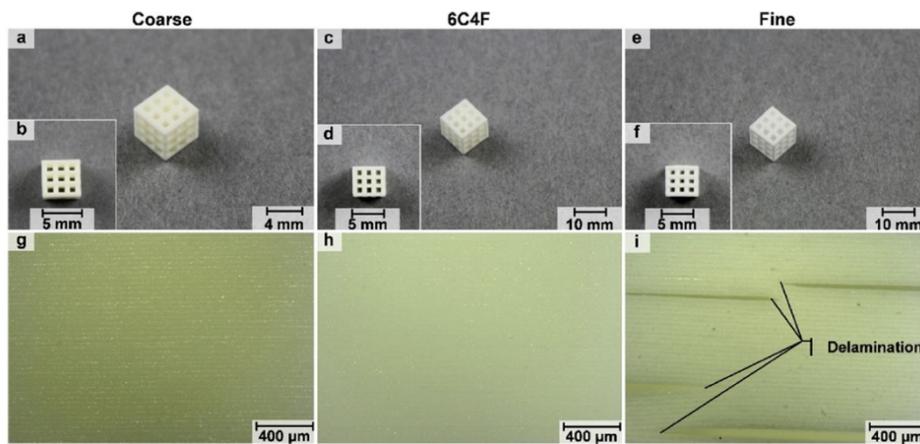


Fig. 1. Pictures of 3D-printed and conventionally sintered alumina (inlet: perpendicular to z-axis): (a-b) coarse grade, (c-d) 6C4F grade, and (e-f) fine grade. Optical micrographs of 3D printed sintered alumina: (g) coarse grade, (h) 6C4F grade and (i) fine grade.

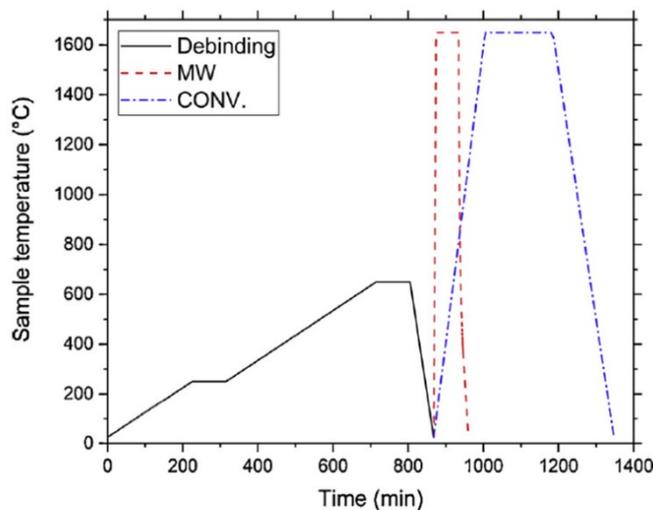


Fig. 5. Comparison of the time consumption for 3D printed samples obtained by MW (dash line) and conventional (dash-dot line) sintering after debinding (solid line).

Figure 33 : Cubes ajourés d'alumine mis en forme par SLA et frittés ; comparaison des durées de frittage par micro-ondes et conventionnel par Curto *et al.* [44]

4. Matériaux

À notre connaissance, Croquesel *et al.* (2016) [45] sont les seuls à présenter du frittage d'alumine pure en cavité résonante sans l'aide de suscepteurs. Le dispositif utilisé assure le suivi automatique du cycle de chauffage par l'ajustement de la résonance de la cavité à l'aide d'un piston de court-circuit motorisé, à puissance incidente constante. Un exemple de cycle thermique expérimental fourni ailleurs [46] montre un excellent suivi de cycle à $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Figure 34). L'intensité du champ au sein de la cavité a pu être maximisée grâce à l'adaptation d'impédance via le réglage de stubs. Cette optimisation a permis aux auteurs de fritter l'alumine à des densités relatives supérieures à 98%. Croquesel *et al.* sont aussi parvenus à atteindre une rampe de température de $158^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1510°C , densifiant leur alumine à 97% de la densité théorique. Néanmoins, aucun cycle thermique expérimental, ni relevé de puissance micro-onde au cours de cet essai ne sont fournis, malgré le "contrôle fin du cycle thermique".

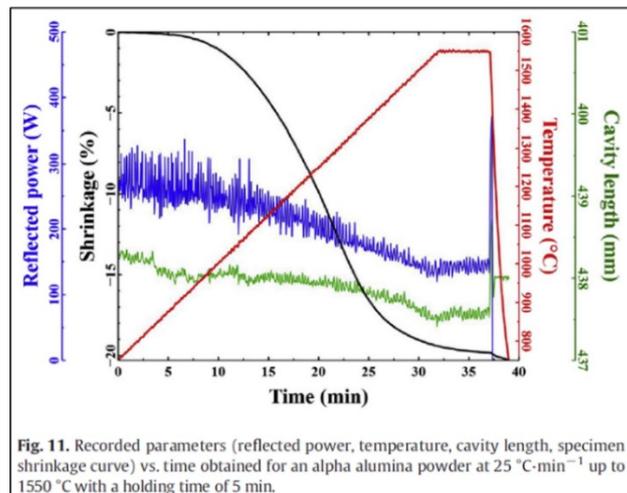
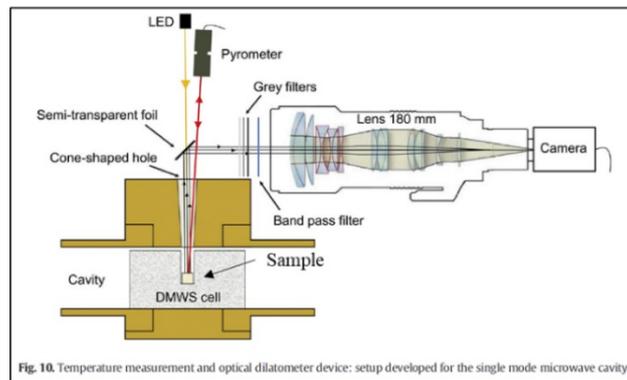
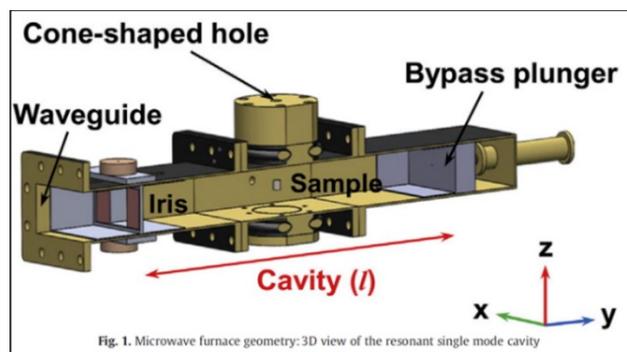


Figure 34 : Dispositif expérimental et cycle de frittage d'alumine pure sans suscepteur en cavité résonante 2,45 GHz par Croquesel *et al.* [46]

Croquesel *et al.* n'observent pas d'amélioration de la microstructure par rapport au chauffage conventionnel, malgré la diminution de la durée du cycle de frittage. La Figure 35, présente la trajectoire de frittage établie par les résultats combinés de Croquesel *et al.* (2015) [8] et de Zuo *et al.* (2015) [47]. Ces résultats montrent que la taille de grains de l'alumine ne dépend que de la densité finale. Une trajectoire unique de frittage est donc observée.

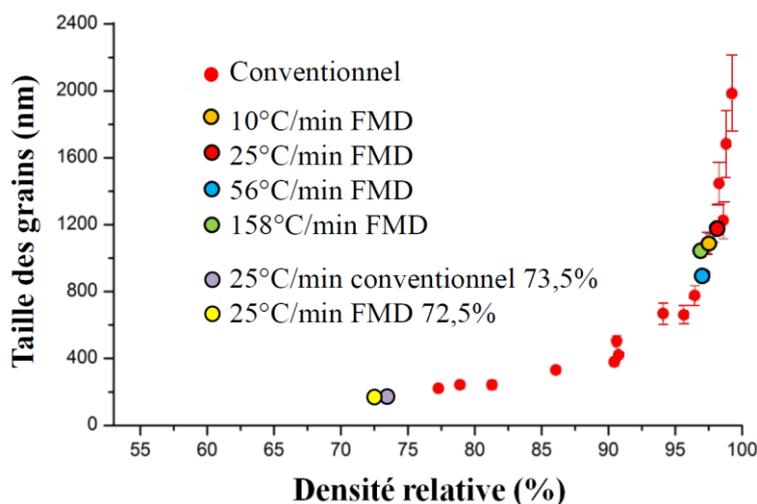


Figure 35 : Taille de grains en fonction de la densité pour des échantillons d'alumine pure frittés par frittage par micro-ondes direct et par chauffage conventionnel à différentes vitesses de chauffage, températures et temps de palier [8]

4.2. Zircon

4.2.1. Extraction

Le dioxyde de zirconium, de formule chimique ZrO_2 , est communément appelé zircon. Bien que l'élément zirconium puisse être trouvé dans de nombreux minéraux, seuls deux d'entre eux sont exploités industriellement pour obtenir de la zircon : la baddeleyite et le zircon. La baddeleyite étant composée jusqu'à 97,5% de zircon, son raffinage se limite à du concassage et du tamisage pour former la poudre de zircon. Le zircon, de composition chimique $ZrSiO_4$, est un silicate de zirconium. Après lavage à l'acide, il est converti en chlorure de zirconyl $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. La zircon est ensuite obtenue par décomposition thermique ou par précipitation. Cette dernière méthode permet notamment de produire des poudres de haute pureté et de faible granulométrie.[48]

4.2.2. Transformations allotropiques de la zircon pure

À pression ambiante, selon la température, on peut trouver la zircon sous trois différentes phases cristallines : monoclinique, quadratique et cubique (Figure 36). Lors de la montée en température, la phase monoclinique est stable de température ambiante jusqu'à environ 1150°C, la phase quadratique entre 1150°C et 2370°C, et la phase cubique entre

2370°C et sa température de fusion, 2680°C. Au refroidissement, la transition quadratique-monoclinique se produit aux alentours de 1000°C [48].

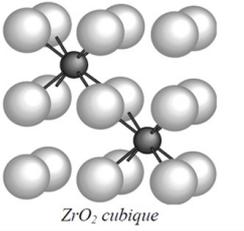
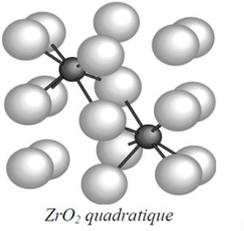
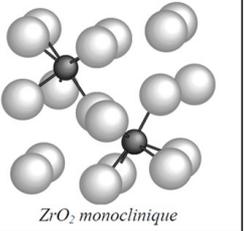
Structure cristallographique	 <i>ZrO₂ cubique</i>	 <i>ZrO₂ quadratique</i>	 <i>ZrO₂ monoclinique</i>
Coordinnence de l'ion Zr⁴⁺	8	8	7
Masse volumique (g.cm⁻³)	6,09	6,10	5,83

Figure 36 : Structures cristallographiques de la zircone pure à pression atmosphérique, les boules claires et foncées correspondent respectivement aux atomes d'oxygène et de zirconium [49]

La phase quadratique est la structure la plus dense et la transition quadratique-monoclinique s'accompagne d'une expansion volumique d'environ 4,5%, très rapide (transformation martensitique). Cela exclut l'utilisation de poudre de zircone monoclinique pour la fabrication de pièces massives par frittage. Le changement de volume au refroidissement induit des contraintes très élevées endommageant la pièce, pouvant aller jusqu'à son éclatement. C'est la raison pour laquelle, les phases quadratique et cubique sont souvent stabilisées à basse température par dopage.

4.2.3. Zircone stabilisée par dopage d'yttrine

Il est possible de stabiliser la zircone par la mise en solution solide d'ions de plus faible valence que le zirconium. Dans le cas du dopage à l'yttrine, de formule chimique Y_2O_3 , l'ion trivalent yttrium Y^{3+} vient en substitution de l'ion tétravalent Zr^{4+} . Le déséquilibre des charges est compensé par la formation de lacunes anioniques d'oxygène, réduisant les contraintes du réseau cristallin. Cette relaxation est favorable à la stabilisation des structures cubique et quadratique. La quantité de dopant détermine la phase stabilisée à température ambiante (Figure 37). Au-delà de 8%mol d'yttrine, il est possible de stabiliser totalement la forme cubique. On parle alors de **FSZ**, pour *Fully Stabilized Zirconia*. En dessous de 8%mol d'yttrine, il peut y avoir coexistence de phases cubique, quadratique ou monoclinique. On parle alors de zircone partiellement stabilisée, notée **PSZ**. Lorsque la phase majoritaire d'une PSZ est la phase quadratique, on parle de polycristal de zircone quadratique, notée **TZP**. La composition n'est pas le seul paramètre à prendre en compte pour l'obtention d'une zircone FSZ, PSZ ou TZP. Le traitement thermique joue également un rôle important. Pour obtenir une zircone TZP avec 3%mol d'yttrine, (notée 3Y-TZP), le frittage doit être effectué aux alentours de 1500°C. Au-dessus de 2000°C la zircone peut perdre son caractère TZP et devenir PSZ par la transformation quadratique-cubique (Figure 37).

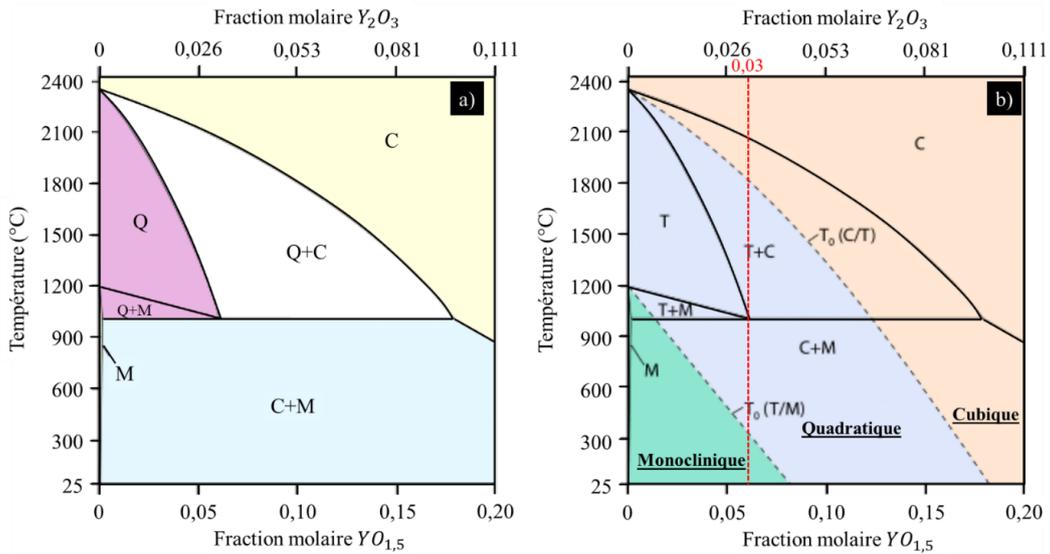


Figure 37 : a) Diagramme de phases zirconium-yttrium b) Diagramme de phases métastables [50]

Les zircons PSZ présentent une ténacité particulièrement élevée (jusqu'à $17 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ [51]), inhérente au caractère métastable de la phase quadratique à température ambiante. Lorsqu'une fissure se propage dans un zircon PSZ, l'énergie associée aux contraintes mécaniques peut provoquer la transformation des grains métastables quadratiques en grains de structure monoclinique stable. La transformation de phase quadratique-monoclinique s'accompagne de l'expansion en volume du grain ($\sim 4,5\%$), créant, au niveau de la fissure, des contraintes de compression qui s'opposent à sa propagation. On appelle ce phénomène le renforcement par transformation de phase. Les zircons TZP profitent largement de ce renforcement, en raison de leur composition majoritairement quadratique (Figure 38).

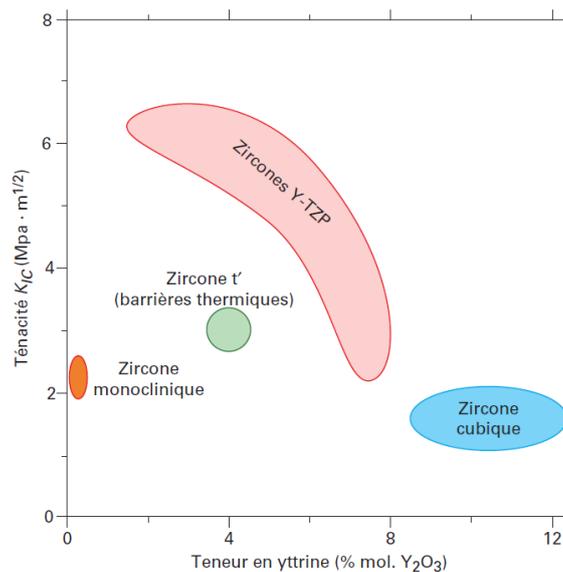


Figure 38 : Ténacité de différents zircons yttrifiés [30]

4.2.4. Propriétés physiques des Y-SZ

Les zircons stabilisés à l'yttrine présentent de nombreuses propriétés intéressantes et leur utilisation finale conditionne le type de stabilisation le plus adapté. Comme nous l'avons vu précédemment, les zircons Y-TZP sont celles qui présentent la plus grande ténacité. Bien qu'il soit possible d'atteindre des K_{IC} de $17 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{-1/2}$ avec des zircons contenant $1,5\% \text{ mol}$ d'yttrine [51], les 3Y-TZP sont souvent préférées. Elles présentent un meilleur compromis entre **ténacité** et **contrainte à la rupture**, notamment pour les applications orthopédiques [30]. La zircone est aussi un excellent **isolant thermique** [52]. Les zircons (6-8)Y-PSZ présentent une conductivité thermique comprise entre $1,5$ et $1,9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, qui, couplée à un coefficient de **dilatation thermique** élevé pour un oxyde ($> 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), permet de les déposer sur des métaux pour les applications de barrières thermiques [53]. La présence de lacunes d'oxygène dans les zircons stabilisés leur confère une **conductivité ionique** d'autant plus élevée que la zircone se trouve sous forme cubique. Cette conductivité ionique est thermiquement activée, allant de $10^{-14} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à température ambiante à $8 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ dès 850°C pour des Y-FSZ avec des teneurs en yttrine aux alentours de $10\% \text{ mol}$. Cette caractéristique permet leur utilisation dans les applications de piles à combustible ou pour la détection d'oxygène [48]. Le Tableau 6 présente quelques propriétés physico-chimiques d'une zircone 3Y-TZP.

Tableau 6 : Quelques propriétés physiques de la zircone 3Y-TZP

Mécanique	Module de Young E (GPa)	150 – 210 [29], [31], [54]
	Résistance à la compression (MPa)	2000 [54]
	Résistance à la flexion (MPa)	900 – 1500 [30], [54]
	Dureté Vickers (MPa)	1200 [54]
	Ténacité K_{IC} (MPa · m^{-1/2})	6 – 10 [31], [54]
Thermique	Coefficient de dilatation α (K⁻¹)	$10 - 11 \times 10^{-6}$ [31], [48], [54]
	Conductivité k (W · m⁻¹ · K⁻¹)	~ 2 [52], [54]
Conductivité électrique	@200°C σ (S · cm⁻¹)	$\sim 6 \cdot 10^{-8}$ [55]
	@1000°C σ (S · cm⁻¹)	$\sim 5 \cdot 10^{-2}$ [55]

4.2.5. La zircone et les micro-ondes

4.2.5.1. Propriétés diélectriques de la zircone 3Y-TZP

La zircone présente à température ambiante des pertes faibles, limitant sa capacité à dissiper le rayonnement micro-onde. La zircone devient très rapidement dissipative lorsque sa température augmente (Figure 39).

L'étude de Batt *et al.* (1995) [36] comprend aussi la mesure de permittivité d'une zircone 3Y-TZP en fonction de la température. Jusqu'à 800°C, les différentes mesures s'accordent sur une valeur de ϵ' augmentant de 30 à environ 40. Au-delà de 800°C, la concordance des résultats diminue. À 1100°C, les auteurs présentent des résultats allant de 37 à 50 en fonction des mesures. Wroe *et al.* (1996) [56] mesurent un ϵ' allant de 21, à température ambiante, à 29 à 1100°C, sur une autre zircone 3Y-TZP. Une seule série de mesures de Batt *et al.* propose des résultats au-dessus de 1200°C, et ils observent une chute de ϵ' de 50 (1185°C) à 36 (1365°C).

Du côté de la permittivité imaginaire les résultats sont aussi très dispersés, et ce d'autant plus que la température augmente. Les études s'accordent néanmoins sur une augmentation très rapide de ϵ'' avec la température. À température ambiante la zircone 3Y-TZP présente un ϵ'' assez faible, de l'ordre de 10^{-2} , mais dès 400°C il est multiplié par 100. Au-delà de 900°C les mesures de Wroe et al. présentent des valeurs de ϵ'' bien plus faibles que l'étude de Batt *et al.* (plus de deux fois à 1000°C). Néanmoins, cette différence est nettement réduite si l'on considère $\tan(\delta)$.

4. Matériaux

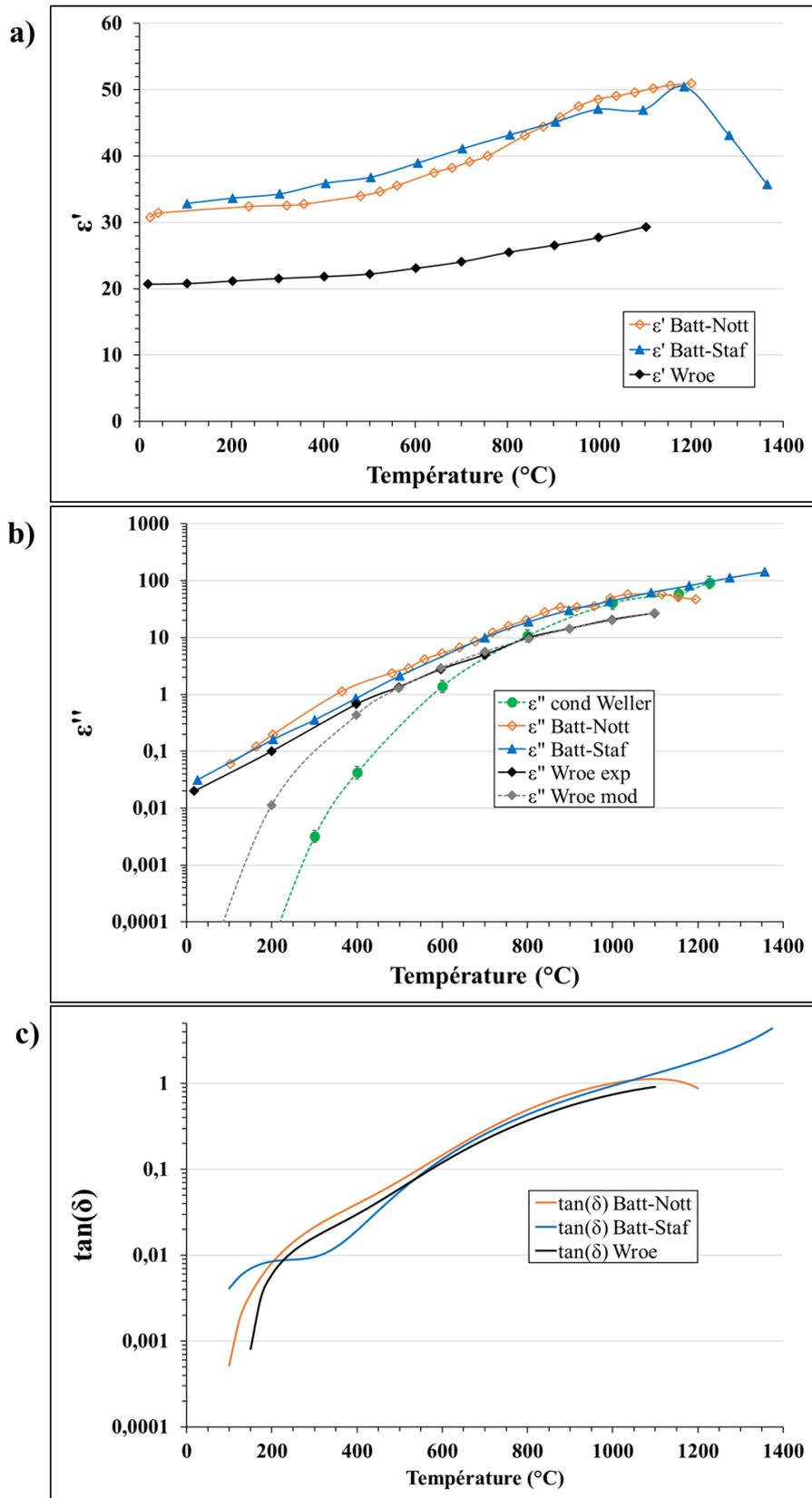


Figure 39 : Propriétés diélectriques de la zircone 3Y-TZP à 2,45 GHz selon Batt et al. (1995) [36] et selon Wroe et al. (1996) [56] ainsi qu'une estimation de ϵ'' à partir des mesures de conductivité ionique de Weller et al. (2004) [55]: a) partie réelle, ϵ' ; b) partie imaginaire, ϵ'' ; c) évaluation de $\tan(\delta)$ à partir de la courbe de tendance polynomiale des mesures

La présence de lacunes d'oxygène dans les zircons Y-PS, fait d'elles des conducteurs ioniques. Wroe *et al.* ont donc proposé un modèle décrivant l'évolution de ϵ'' en considérant uniquement les pertes par conduction ($\epsilon'' = \epsilon''_{cond} = \sigma/\omega\epsilon_0$). En comparant ce modèle (en pointillés gris sur la Figure 39) aux résultats expérimentaux (ligne continue noire sur la Figure 39) nous pouvons déduire qu'à partir de 360°C les pertes par conduction sont majoritaires et qu'il est possible de considérer les pertes par polarisation comme négligeables dès 500°C .

Weller *et al.* (2004) [55] ont mesuré la conductivité ionique de différentes Y-TZP, dont une à $2,9\%mol$ d'yttrine. À partir de ces résultats, nous avons estimé l'évolution des pertes par conduction (en pointillé vert sur la Figure 39). Les valeurs de ϵ''_{cond} obtenues sont du même ordre de grandeur que les mesures expérimentales des différentes études à partir de 600°C . Cela confirme la contribution majoritaire des pertes par conduction de la zircone 3Y-TZP.

4.2.5.2. *Frittage par micro-ondes de la zircone en cavité résonante*

Comme pour l'alumine, le frittage par micro-ondes de la zircone se fait généralement à l'aide de suscepteurs, mais pas pour les mêmes raisons. Bien que la zircone soit peu dissipative à température ambiante, nous avons vu que sa capacité à coupler avec les micro-ondes augmentait très rapidement avec la température. Il est donc possible de chauffer directement la zircone en cavité résonante. Néanmoins cette variation rapide de la permittivité de la zircone avec la température rend la maîtrise du chauffage direct délicate. Le Tableau 7 présente les caractéristiques de différents dispositifs expérimentaux et les cycles thermiques associés d'une sélection d'études sur le frittage par micro-ondes en cavité résonante de la zircone.

4. Matériaux

Tableau 7 : Sélection de publications sur le frittage par micro-ondes en cavité résonante de la zircone

	Réf.	Wilson and Kunz (1998)	Zhao <i>et al.</i> (2000)	Huang <i>et al.</i> (2007)	Charmond <i>et al.</i> (2010)		Presenda <i>et al.</i> (2015)	Monaco <i>et al.</i> (2015)	
Caractéristiques crus	Poudre	3Y – ZrO ₂	Y – ZrO ₂ 5,3%wt	(CeO ₂ + Y ₂ O ₃) ZrO ₂	2Y – ZrO ₂ D ₅₀ = 0,06 μm		3Y – ZrO ₂	3Y – ZrO ₂	
	Mise en forme	NC	Compression	Compression	Compression		Compression	Découpe de préfrittés commerciaux	
	ρ _r ⁱⁿⁱ	NC	NC	NC	48%		40%	50%	
Dispositif expérimental	f	2,45 GHz	2,45 GHz	2,45 GHz	2,45 GHz		2,45 GHz	2,45 GHz	
	Régulation	Manuelle (P _i)	Manuelle (P _i)	NC (P _i)	Manuelle (PCC)		Automatique (PCC)	NC	
	Adaptation	Manuelle (PCC)	NC	NC	-		-	Manuelle (PCC)	
	Suscepteur	SiC (disque)	SiC (tube)	SiC (tube)	-	SiC (anneau)	SiC (NC)	SiC (creuset)	
Cycle thermique	Rampe	~70°C/min	NC	~90°C/min	25°C/min	25°C/min	250°C/min	100°C/min	NC (200°C/min ?)
	T _f	1830°C -	1450°C 20 min	1450°C 20 min	1500°C -	1350°C 1h	1225°C -	1300°C 10 min	1200°C NC
Caractéristiques frittés	ρ _r ^f	96,3%	100%	100%	96,8%	98,6%	86,9%	> 99%	> 98%
	Taille de grains	~500 nm	NC	480 – 580 nm	380 – 450 nm	230 – 270 nm	130 – 180 nm	146 – 194 nm	NC

Charmond *et al.* (2010) [57] proposent une étude riche en informations expérimentales sur le frittage d'une zircone 2Y en cavité résonante 2,45 GHz, sans et avec suscepteur (Figure 40). Le suivi du cycle thermique se fait manuellement à puissance incidente constante par l'ajustement de la résonance via le déplacement d'un piston de court-circuit. La puissance micro-onde utile au chauffage dans la cavité est définie par la différence entre la puissance incidente et la puissance réfléchie, notée DP sur la Figure 40.

Sans l'aide d'un suscepteur, 60W sont nécessaires pour chauffer la zircone jusqu'à 400°C. Entre 400°C et 1000°C l'augmentation du couplage de la zircone rend la maîtrise du chauffage difficile, puisqu'il est nécessaire de réduire la puissance pour suivre la rampe de 25°C/min et éviter un emballement thermique (chauffe rapide non-maitrisée). Au-delà de

1000°C, la puissance doit être à nouveau augmentée pour continuer à suivre le cycle et atteindre les températures élevées (1500°C). Ce cycle a permis de fritter un cylindre de zircone à 96,8% de densité relative. Cependant l'échantillon présente une microstructure hétérogène consécutive d'un gradient de température entre la surface moins isolée (permettant la mesure de température) et le cœur.

Une seconde configuration de frittage a été étudiée, assistée par un suscepteur de SiC. Les puissances nécessaires au suivi du cycle sont alors nettement supérieures (jusqu'à plus de 800W). En effet, dans cette configuration, la charge à chauffer augmente (échantillon + suscepteur). De plus, le suscepteur n'est pas isolé, favorisant ses pertes thermiques. L'utilisation d'une caméra thermique pour la mesure de température permet de suivre simultanément les températures de l'échantillon et du suscepteur. On remarque que jusqu'à 600°C, le suscepteur est plus chaud que l'échantillon. Au-delà de cette température, les propriétés de la zircone sont suffisantes pour coupler efficacement avec le champ et on observe que l'échantillon devient plus chaud que le suscepteur. De cette façon, les auteurs montrent que le chauffage est hybride. La répartition du champ entre l'échantillon et le suscepteur permet d'obtenir un cycle mieux maîtrisé, sans pour autant écranter totalement le champ. Dans cette configuration, Charmond *et al.* ont été capables de fritter un échantillon à 1350°C avec un palier d'une heure à 98,6% de densité relative. Grâce au chauffage hybride, la microstructure obtenue est homogène dans l'échantillon. L'auteur a tenté d'effectuer un cycle thermique plus court, visant une rampe de 250°C/min. Malheureusement la régulation étant manuelle, l'opérateur n'a pas réussi à maîtriser une vitesse de chauffage si élevée.

Charmond *et al.* observent, pour une même densité relative, un affinement systématique de la microstructure des pièces frittées par micro-ondes comparé à un frittage conventionnel mené aussi dans cette étude. D'après les auteurs, la microstructure finale dépend uniquement de la température finale de frittage et non de la durée du cycle. Ils évoquent également que le champ électrique aurait un effet bénéfique sur le frittage de la zircone, réduisant la température nécessaire à sa densification.

4. Matériaux

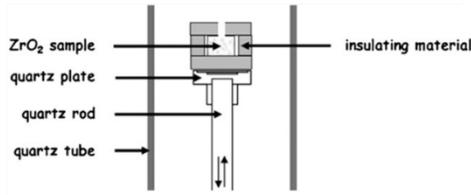


Fig. 2. Sample surroundings during direct microwave sintering.

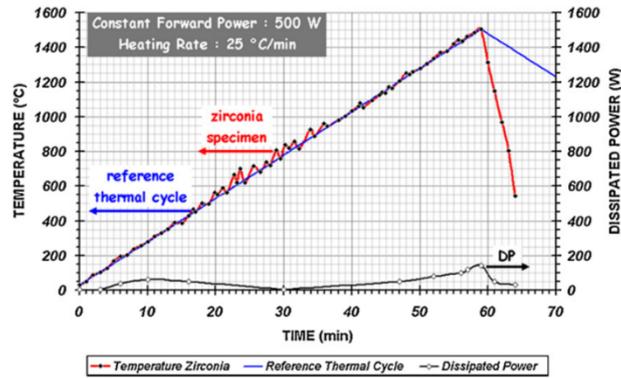


Fig. 4. Evolution of the temperature and the dissipated power during direct microwave sintering run (D5).

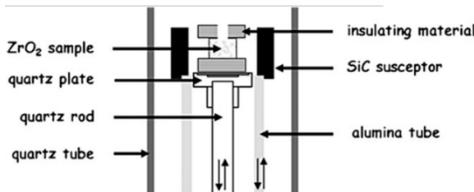


Fig. 3. Sample surroundings during hybrid microwave sintering.

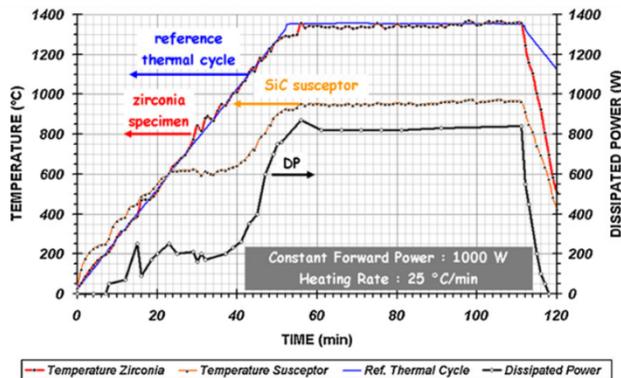


Fig. 5. Evolution of specimen and susceptor temperatures and of the dissipated power during hybrid microwave sintering run (H9).

Figure 40 : Configurations et relevés expérimentaux du frittage d'une zircone 2Y sans et avec susceptr en cavité résonante 2,45 GHz par Charmond et al. [57]

Wilson et Kunz (1988) [13] se sont aussi confrontés au fort couplage d'une zircone 3Y. Leur configuration de chauffage consiste à poser leur échantillon sur un disque de SiC afin d'initier le chauffage, le tout dans un creuset servant de barrière thermique (Figure 41). Leur méthode de chauffage ne cherche pas à suivre précisément un cycle thermique. Ils débutent le chauffage par une puissance incidente de 400 W qui augmente graduellement jusqu'à 750 et 900 W, pour atteindre une température de frittage, respectivement entre 1360 et 1460°C. De cette façon ils observent que, lorsque le cycle dure moins de 10 min (soit une rampe d'environ 140°C/min), les échantillons sont sévèrement endommagés. Ils observent expérimentalement le chauffage du centre de l'échantillon où un retrait débute, qui ensuite se propage vers l'extérieur de l'échantillon. Le gradient thermique au sein de l'échantillon est donc la conséquence du chauffage volumique. Le susceptr utilisé ne semble donc pas adapté à un chauffage homogène de la pièce. Les auteurs ont dû rallonger le cycle thermique pour éviter l'endommagement de leurs pièces.

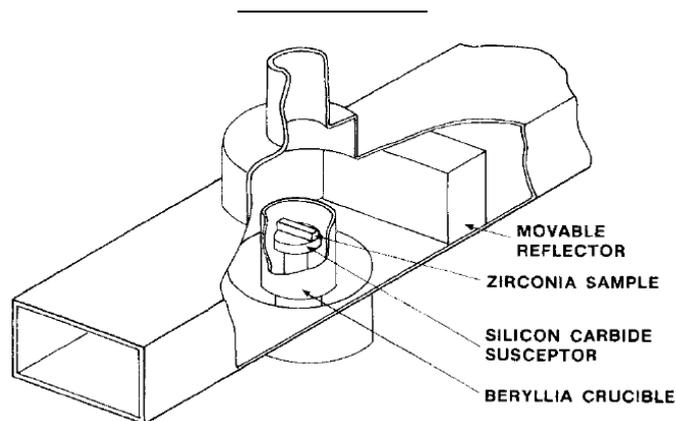


Fig. 1. Diagram of the applicator used for microwave sintering of zirconia.

Figure 41 : Configuration de frittage d'un échantillon de zircone 3Y en cavité résonante 2,45 GHz par Wilson and Kunz [13]

Au contraire, grâce à l'utilisation d'un susceptor en *SiC* de type creuset (Figure 42), Monaco *et al.* (2015) [58] sont parvenus à fritter des pièces de zircone 3Y à plus de 98% de densité relative en seulement 6 *min*. Les auteurs ne fournissent que peu d'informations sur les cycles expérimentaux et il est difficile d'évaluer leur maîtrise du procédé. Concernant la microstructure, les auteurs observent un gradient de densité entre la surface de l'échantillon et son cœur. Alors que l'échantillon est complètement dense en surface, le cœur présente des porosités. Cela signifie que, lors du frittage, le chauffage était largement indirect, menant à un gradient thermique entre la surface et le centre. Le susceptor, de par sa forme et sa taille, aurait donc grandement écranté le champ, limitant la possibilité de l'échantillon d'être chauffé en volume. Néanmoins cette étude montre qu'avec une configuration adaptée, il est possible de fritter la zircone avec des rampes très élevées ($> 200^{\circ}\text{C}/\text{min}$) en chauffage par micro-ondes sans endommager la pièce.

4. Matériaux

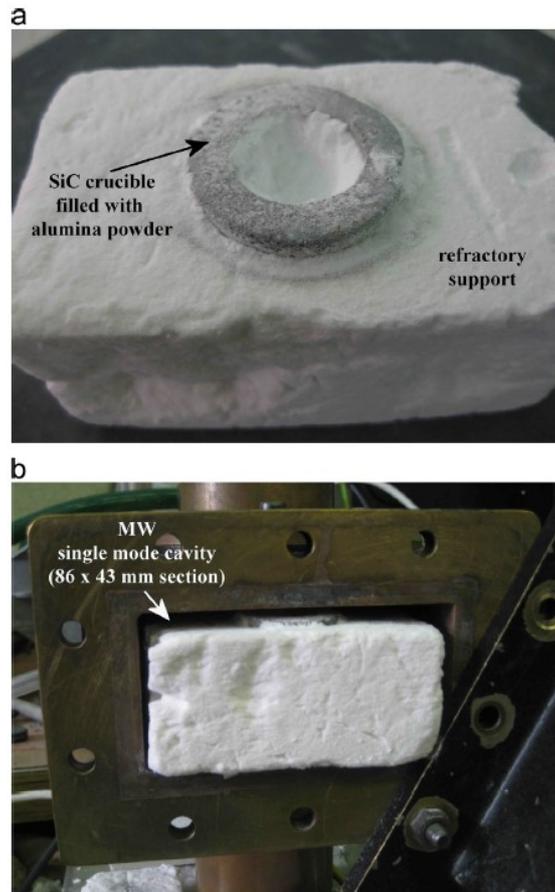


Fig. 2. Sample arrangement used in the microwave single mode applicator; (a) SiC crucible filled with alumina powder inserted into a refractory support and (b) refractory support positioned inside the single mode cavity.

Figure 42 : Cellule de frittage de zircone 3Y en cavité résonante 2,45 GHz par Monaco et al.[58]

Presenda *et al.* (2015) [59] ont étudié l'effet du frittage par micro-ondes en cavité résonante 2,45 GHz sur la microstructure et les propriétés mécaniques de différentes poudres de zircone 3Y. Le frittage est effectué à l'aide d'un suscepteur en SiC dont ni la forme ni les dimensions ne sont communiquées. Le suivi de cycle thermique est assuré par le déplacement automatique d'un piston de court-circuit motorisé. Le cycle thermique est composé d'une rampe de 100°C/min jusqu'à la température de frittage (1200 ou 1300°C), suivie par un palier de 10 min. Cependant aucun relevé expérimental de température et de puissances n'est fourni. Pour comparaison les poudres sont frittées en four conventionnel à 10°C/min jusqu'à 1300 et 1400°C pendant deux heures. Les pièces frittées par micro-ondes présentent alors systématiquement une microstructure plus fine qu'en frittage conventionnel. Les auteurs attribuent cet affinement à la réduction de la température de frittage grâce à la montée rapide en température. De plus, d'après les auteurs, le caractère volumique du chauffage par micro-ondes induit un gradient thermique entre le centre du grain (plus chaud) et ses joints de grains, réduisant la diffusion de matière entre les grains et limitant donc leur grossissement. Il est possible d'observer une augmentation des propriétés mécaniques (Figure 43) via le frittage par micro-ondes pour certaines poudres (dureté et ténacité améliorées pour la poudre TOSOH ; augmentation de la ténacité pour la poudre LAVA). Cependant, avec la poudre notée VITA, on

observe une diminution des propriétés mécaniques après le frittage par micro-ondes en comparaison avec le frittage conventionnel.

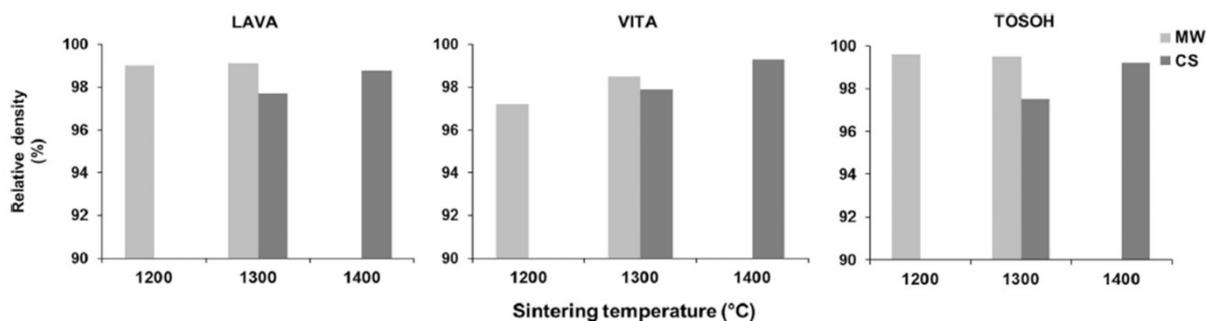


Fig. 1. Relative density values for all zirconia materials after microwave and conventional sintering at various temperatures.

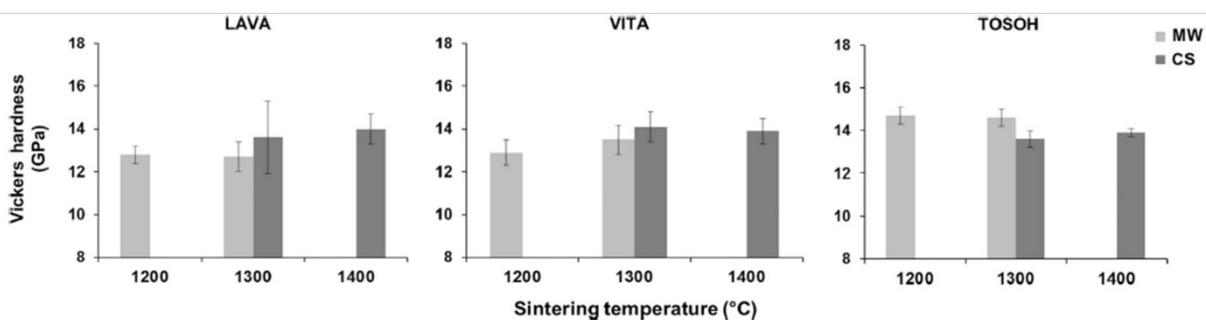


Fig. 2. Vickers hardness values for all zirconia materials after microwave and conventional sintering at various temperatures.

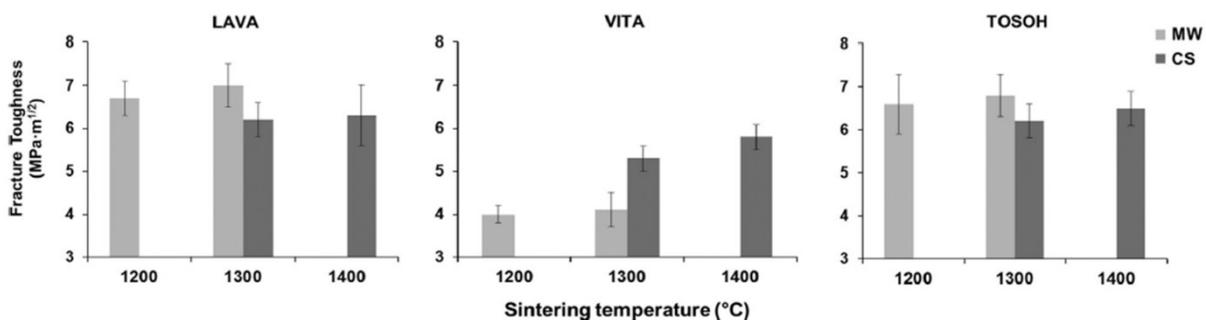


Fig. 3. Fracture toughness values for all zirconia materials after microwave and conventional sintering at various temperatures.

Figure 43 : Comparaison des densités, duretés et ténacités de différentes poudres de zircone 3Y frittées en cavité résonante micro-onde (MW) 2,45 GHz et en four conventionnel (CS) selon Presenda et al. [59]

5. Conclusion et orientation de l'étude

Cette thèse s'inscrit dans un projet visant à proposer un procédé d'élaboration de pièces céramiques architecturées, économe en termes de matières premières, de temps et d'énergie. Pour ce faire, le projet allie une méthode de fabrication additive par extrusion de pâte à un frittage par micro-ondes. Le chauffage par micro-ondes, de par sa nature sélective et volumique, permet de densifier des pièces céramiques rapidement (de l'ordre de la dizaine de minutes) et avec un faible coût énergétique. Cette méthode de frittage est particulièrement adaptée aux petites séries de pièces produites par fabrication additive.

La présente étude vise à optimiser le procédé de frittage par micro-ondes, afin de proposer une méthode maîtrisée et reproductible en vue d'applications industrielles. Pour cela, différentes méthodes expérimentales seront explorées (méthode de régulation, mode de chauffage...) assistées par l'utilisation d'un outil numérique. Deux matériaux céramiques ont été choisis :

- **L'alumine** présente un comportement plutôt transparent au rayonnement micro-onde à basse température, rendant son chauffage direct très difficile. La plupart des études sur son frittage par micro-ondes ont été effectuées à l'aide de suscepteurs permettant son préchauffage, dans l'optique d'obtenir un chauffage hybride à plus haute température. Cependant, les travaux de Croquesel *et al.* [45] rapportent également la possibilité de fritter rapidement l'alumine sans suscepteur.
- **La zircone**, et plus particulièrement celle dopée à l'yttrine, présente une forte capacité à coupler avec le champ lorsqu'elle est portée à moyenne température (à partir de 400°C). Cependant, l'évolution forte de sa capacité de couplage avec la température rend difficile la maîtrise de son chauffage et peut mener à des gradients thermiques dommageables. Dans le cas de la zircone, les études menées sur son frittage par micro-ondes utilisent des suscepteurs dans le but de limiter son interaction avec les micro-ondes et d'homogénéiser le champ de températures. Cependant, si le suscepteur utilisé n'est pas adapté, il peut écranter complètement le champ. On perd alors l'intérêt du chauffage par micro-ondes.

Une étude expérimentale du chauffage direct de ces deux matériaux a donc été menée au cours de cette thèse afin de mieux comprendre l'effet de l'évolution de leurs propriétés diélectriques sur leurs interactions micro-ondes. Cette étude permettra de proposer une utilisation rationnelle des suscepteurs en fonction de leur rôle : initiateur de couplage pour l'alumine et, au contraire, limitateur pour la zircone. De cette façon, une méthode de frittage optimisée, en termes de cellule de frittage et de régulation, sera finalement proposée. Cette méthode devrait alors permettre un frittage rapide, maîtrisé et reproductible, par micro-ondes de pièces de géométries et compositions variées.



Chapitre II : Dispositifs expérimentaux

Dans ce chapitre nous exposerons les matériels et méthodes utilisés dans cette étude. La première partie sera consacrée à la présentation des poudres d'alumine et de zircone yttrée, ainsi qu'aux méthodes de mise en forme utilisées : la compaction et le Robocasting. L'impression 3D des pièces céramiques est réalisée au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon. Une présentation brève en sera faite puisque ces travaux seront rapportés par Mathilde Maillard, doctorante en charge de la technologie d'impression, et dont la soutenance est prévue en 2021. La deuxième partie portera sur la description des deux cavités micro-ondes résonantes, des laboratoires SIMaP de Grenoble et CRISMAT de Caen, utilisées au cours de ces travaux. Dans le but de proposer des cycles thermiques maîtrisés, ces deux laboratoires proposent deux stratégies distinctes de régulation automatique des cycles de chauffage. Ainsi, nous discuterons et comparerons ces deux stratégies. La troisième partie présentera une caractéristique propre des magnétrons, caractéristique pouvant mettre en difficulté la stratégie d'automatisation du cycle thermique au CRISMAT. Cette section de l'étude permettra de proposer une modification avantageuse du procédé. La mesure de température est une étape non triviale dans la mise en place d'un dispositif micro-onde automatisé. La quatrième partie de ce chapitre présentera donc les efforts fournis au cours de ce travail pour mesurer ce paramètre, en discutant des techniques mises en œuvre. Afin de caractériser le frittage de nos échantillons, plusieurs outils ont été utilisés : l'analyse thermomécanique, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la tomographie à rayon X. Ces techniques de caractérisation seront présentées dans la cinquième partie. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation du modèle numérique, couplant électromagnétisme, thermique, et déformations, utilisé pour simuler des essais de frittage dans une cavité micro-onde résonante.

1. Matériaux et mise en forme

1.1. Poudres

1.1.1. Alumine – WA15

L'alumine utilisée dans cette étude est une poudre commerciale produite par Baikowski®. Cette alumine, 100% α , a pour désignation commerciale WA15. Sa masse volumique théorique à température ambiante est de $3,98 \text{ g.cm}^{-3}$. Le Tableau 8 présente la nature et la quantité des impuretés de la poudre, obtenue par spectrométrie à plasma à couplage inductif (analyse fournisseur).

Tableau 8 : Composition du lot de poudre Baikowski WA15 n°23795-W

Impuretés	Ca	Fe	K	Na	Si	Total
Quantité (ppm)	5	6	12	7	5	35

Cette poudre a été mise en suspension pour subir une étape d'atomisation-séchage. Cette étape a permis d'obtenir des granules de forme sphérique de quelques dizaines de microns (Figure 44), favorisant la coulabilité. Les distributions de taille de particules obtenues par diffraction laser (analyse fournisseur) de la poudre initiale et des granules, sont fournies dans le Tableau 9.

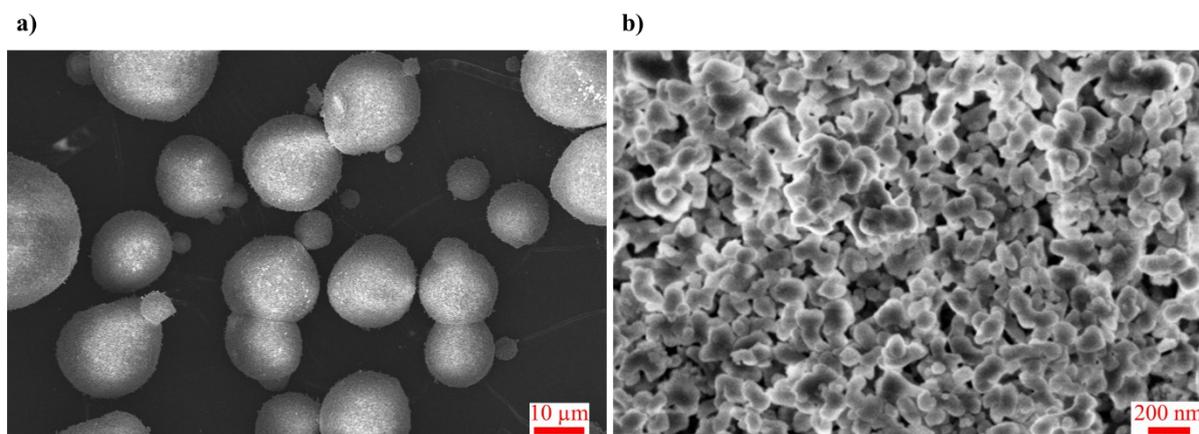


Figure 44 : Images de microscopie à balayage de la poudre commerciale Baikowski WA15 a) granules b) surface d'un granule vue à fort grossissement

Tableau 9 : Données granulométriques pour le lot de poudre Baikowski WA15 n°23795-W

	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
Poudre avant granulation	0,07	0,09	0,12
Granules	8	23	47

1. Matériaux et mise en forme

1.1.2. Zircone dopée à 3% molaire – BSZ3Y

La zircone choisie est une poudre commerciale produite par Baikowski®. Partiellement stabilisée par 3% molaire d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3), elle a pour désignation commerciale BSZ3Y. Elle est composée de phases quadratique et monoclinique. La phase quadratique étant majoritaire et présentant la masse volumique théorique la plus élevée, c'est elle qui sera considérée pour les calculs de densité relative ($\rho_{théo} = 6,10 \text{ g.cm}^{-3}$). Le Tableau 10 présente la nature et la quantité des impuretés de la poudre, obtenue par spectrométrie à plasma à couplage inductif (analyses fournisseur).

Tableau 10 : Composition du lot de poudre Baikowski BSZ3Y-W n°23374-W

Impuretés	Ca	Fe	K	Na	Si	Total
Quantité (ppm)	84	9	2	43	84	222

Comme la précédente, cette poudre a été granulée par atomisation-séchage (Figure 45). Les distributions de tailles de particules obtenues par diffraction laser (analyse fournisseur) de la poudre initiale et des granules, sont fournies dans le Tableau 11.

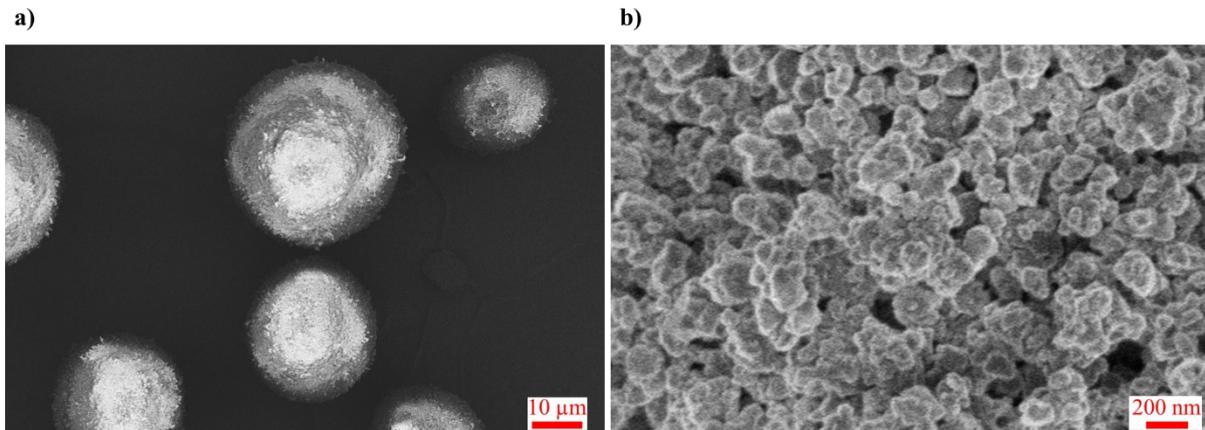


Figure 45 : Images de microscopie à balayage de la poudre commerciale Baikowski BSZ3Y a) granules b) surface d'un granule vue à fort grossissement

Tableau 11 : Données granulométriques pour le lot de poudre Baikowski BSZ3Y n°23374-W

	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
Poudre avant granulation	0,09	0,15	0,28
Granules	7	51	93

1.2. Mise en forme par compaction

La compression uniaxiale est une technique de mise en forme des poudres. La poudre est comprimée entre deux pistons dans une matrice. Lorsqu'un seul des deux pistons est mobile, on parle de pressage simple effet. Si les deux pistons sont mobiles, on se trouve en pressage double effet. L'avantage du pressage double effet est de limiter les gradients de densité induits par les forces de frottement entre la poudre et les parois de la matrice. Il est possible de s'approcher du pressage double effet par l'utilisation d'une matrice flottante : la poudre est comprimée entre un piston mobile et un piston fixe, dans une matrice mobile. Dans le référentiel de la matrice, les pistons sont alors tous deux mobiles. C'est cette méthode qui a été utilisée pour mettre en forme les pièces destinées à l'étude du chauffage par micro-ondes direct. Une représentation schématique de la mise en forme par compaction en matrice flottante est fournie sur la Figure 46.

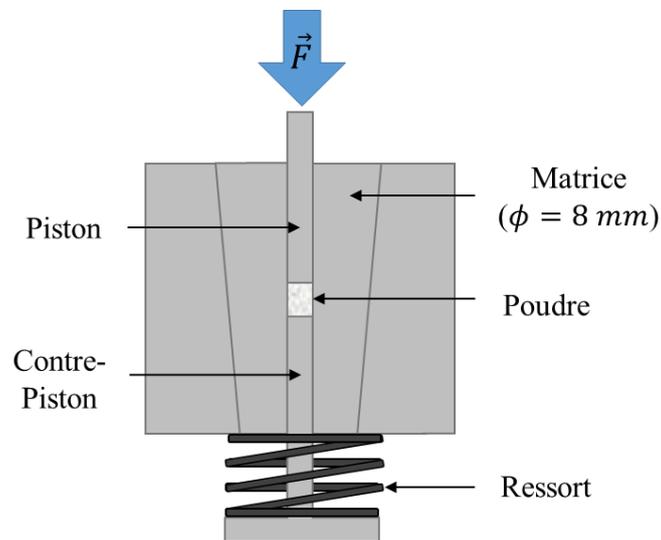


Figure 46 : Schéma de la mise en forme par compaction de poudres en matrice flottante

Les comprimés sont des cylindres de diamètre et hauteur 8 mm. Afin d'obtenir une densité relative proche de 50%, des pressions de l'ordre de 80 MPa et 250 MPa ont été respectivement appliquées aux poudres d'alumine et de zircon.

1.3. Mise en forme par Robocasting

1.3.1. L'imprimante

L'imprimante 3D utilisée au laboratoire MATEIS (Figure 47) permet l'extrusion de pâtes céramiques par pression mécanique. La pâte est introduite dans une seringue terminée par une buse. Il est possible d'utiliser des buses de différents diamètres, allant de 0,2 à 1,6 mm. La buse utilisée dans ce projet a un diamètre de 0,41 mm. Sous l'effet de la pression appliquée à la seringue, un extrudat, dont le diamètre dépend de la buse utilisée (ici 0,41 mm), est déposé sur le plateau d'impression, couche par couche. Le plateau étant fixe, c'est le déplacement de

1. Matériaux et mise en forme

la seringue qui va donner forme à la pièce désirée. L'imprimante est reliée à un ordinateur qui permet, via le logiciel RoboCAD, développé par la société 3D Inks [60], le choix des paramètres d'impression. L'utilisateur a la possibilité d'imprimer des objets conçus via le logiciel ou bien d'importer des fichiers au format STL. Les fichiers STL sont ensuite convertis en format G-CODE utilisable par l'imprimante.

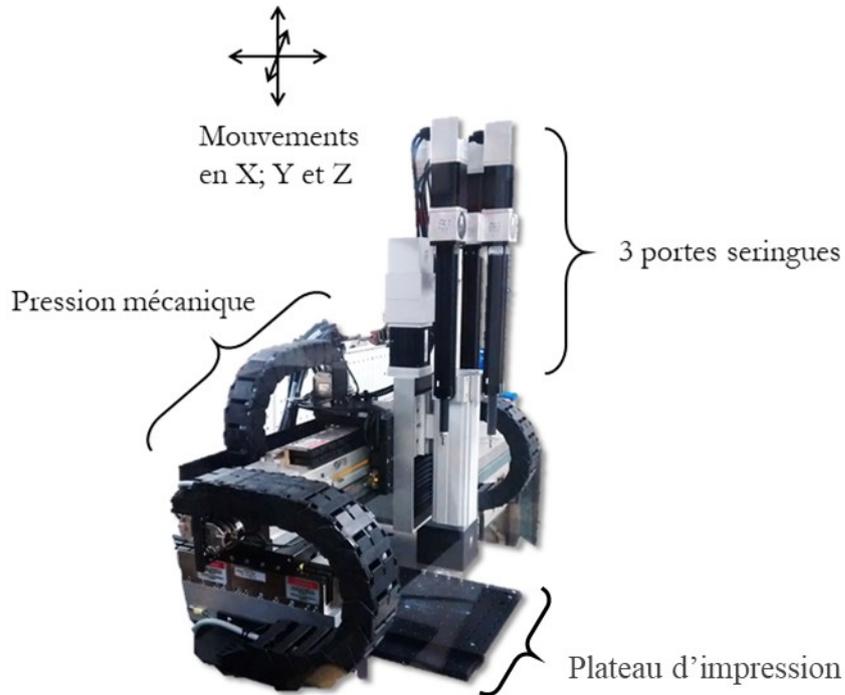


Figure 47 : Photo de l'imprimante 3D de MATEIS

1.3.2. Compositions des pâtes céramiques

La formulation des pâtes est l'une des étapes clés de ce type d'impression. Elle définit les propriétés rhéologiques de la pâte, qui déterminent la qualité de fabrication. Ce sont ces propriétés qui différencient une pâte imprimable d'une pâte qui ne l'est pas. Les pièces obtenues par impression 3D puis frittées lors de cette étude sont issues de pâtes composées de la poudre céramique, d'un dispersant (Darvan 811) et d'un gélifiant (Pluronic), le tout dispersé dans un solvant (eau).

1.3.3. Prétraitement thermique : déliantage et préfrittage

Les objets obtenus par la méthode de Robocasting sont constitués par un empilement de particules restant cohérent grâce à la présence de liants organiques. Ces pièces crues doivent alors subir une étape de séchage afin d'évacuer l'eau qui a servi de solvant pour l'impression, puis d'une étape de déliantage afin d'éliminer les composés organiques. L'étape de déliantage est effectuée dans un four conventionnel. Le chauffage par micro-ondes n'est pas adapté au

déliantage, qui demande un chauffage lent et par l'extérieur afin d'éviter l'endommagement des pièces lors de l'extraction des organiques.

L'impression des pièces étant effectuée au laboratoire MATEIS de Lyon et leur frittage par micro-ondes aux laboratoires SIMaP de Grenoble et CRISMAT de Caen, les pièces doivent présenter des propriétés mécaniques suffisantes pour être transportées sans les endommager. Ainsi, une étape de préfrittage suit le déliantage des pièces. Le préfrittage vise à consolider les pièces par la formation de ponts entre les particules. Cette étape est réalisée à nettement plus basse température que le frittage afin de consolider légèrement le matériau sans le densifier, l'objectif étant de réaliser le frittage par micro-ondes. Au cours de l'étude, différents cycles de prétraitement ont été testés. La Figure 48 présente le cycle de prétraitement thermique le plus fréquemment utilisé.

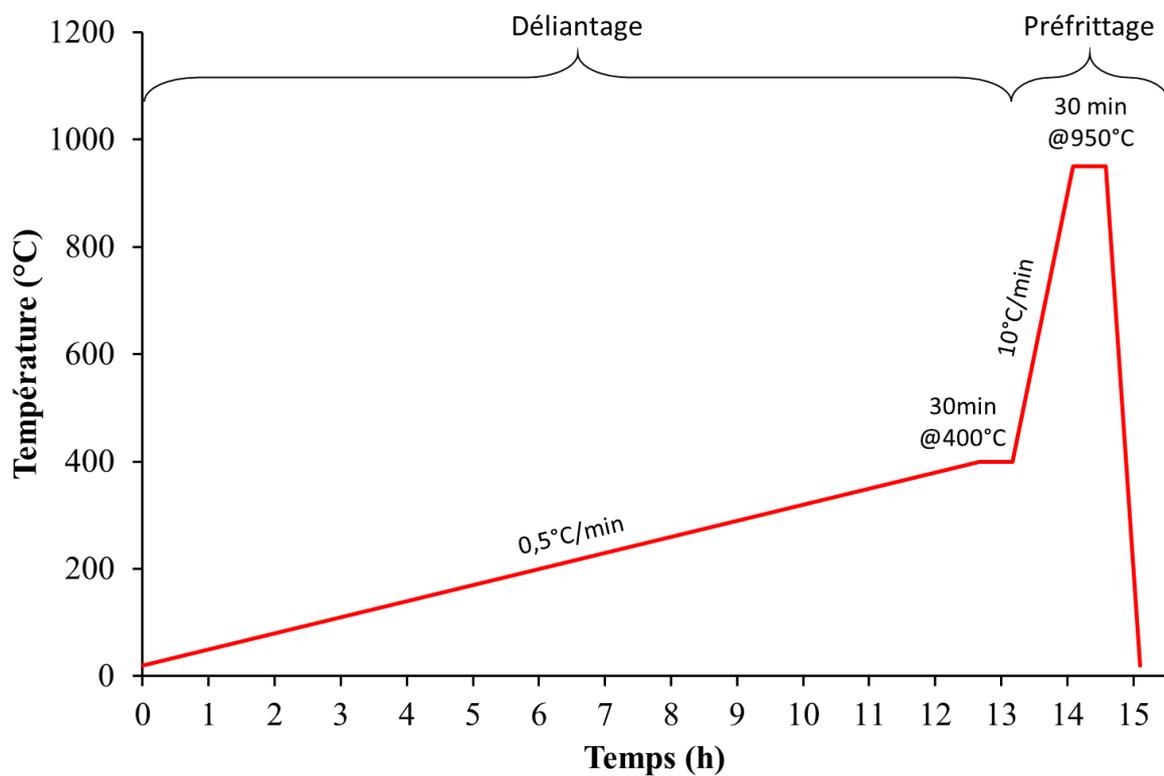


Figure 48 : Prétraitement thermique en four conventionnel, déliantage et préfrittage des pièces obtenues par Robocasting

2. Cavités micro-ondes monomodes et méthodes de régulation

2.1. Les cavités micro-ondes monomodes

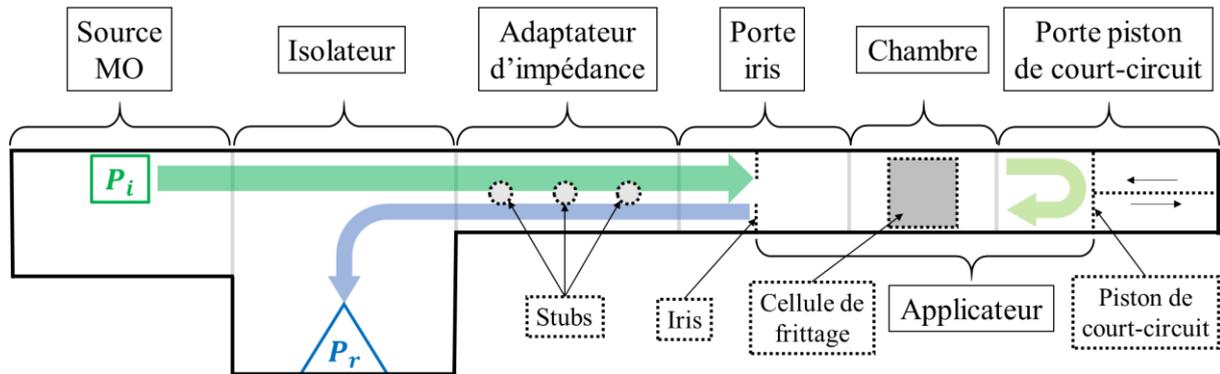


Figure 49 : Schématisation des composants principaux d'une ligne de cavité micro-onde monomode

La Figure 49 schématise une ligne standard de type "cavité résonante". Il y a 6 parties distinctes :

- **La source micro-onde** : la production des ondes électromagnétiques est assurée par un générateur haute tension, associé à un magnétron. La puissance émise par la source est la puissance incidente notée P_i .
- **L'isolateur** : il protège le générateur des ondes réfléchies. Il laisse passer l'onde provenant du générateur vers la cavité, tout en déviant le rayonnement provenant de la cavité vers une charge adaptée (eau) qui absorbe l'énergie électromagnétique. De plus, il est équipé d'un détecteur permettant de mesurer la puissance réfléchie (P_r).
- **L'adaptateur d'impédance** : cette section du guide d'onde est munie de cylindres métalliques (stubs) pénétrant dans le guide d'onde et permettant d'adapter l'impédance du guide d'onde à celle de la cavité (cf. partie 3.3.4 du Chapitre I).
- **Le porte-iris** : cette section du guide d'onde maintient l'iris en permettant son déplacement afin d'ajuster la longueur de l'applicateur.
- **La chambre** : c'est une section du guide d'onde composé d'un système d'ouverture permettant d'insérer et de sortir la cellule de frittage dans la cavité. Un système de refroidissement à eau évite l'échauffement de la cavité lorsque la cellule de frittage est à haute température.
- **Le porte-piston de court-circuit** : à l'extrémité de l'applicateur, il contient une paroi conductrice mobile, réfléchissant l'onde incidente.

On définit la puissance dissipée totale comme la puissance qui n'est pas réfléchie : $P_d = P_i - P_r$, c'est-à-dire la puissance absorbée par l'échantillon, mais aussi les pertes (puissance absorbée par l'isolant, la cavité, les fuites...).

Nous avons vu précédemment que la puissance micro-onde dissipée dans les matériaux était proportionnelle au carré du champ électrique (équation 12). De plus, l'amplitude maximale du champ est obtenue quand la condition de résonance est vérifiée ($L_{appli} = p \times \lambda_g/2$). Il est donc possible de représenter l'évolution de la puissance dissipée dans l'applicateur (P_d) en fonction de la longueur de l'applicateur (L_{appli}) où le maximum est atteint à la résonance ($L_{réso}$) (Figure 50).

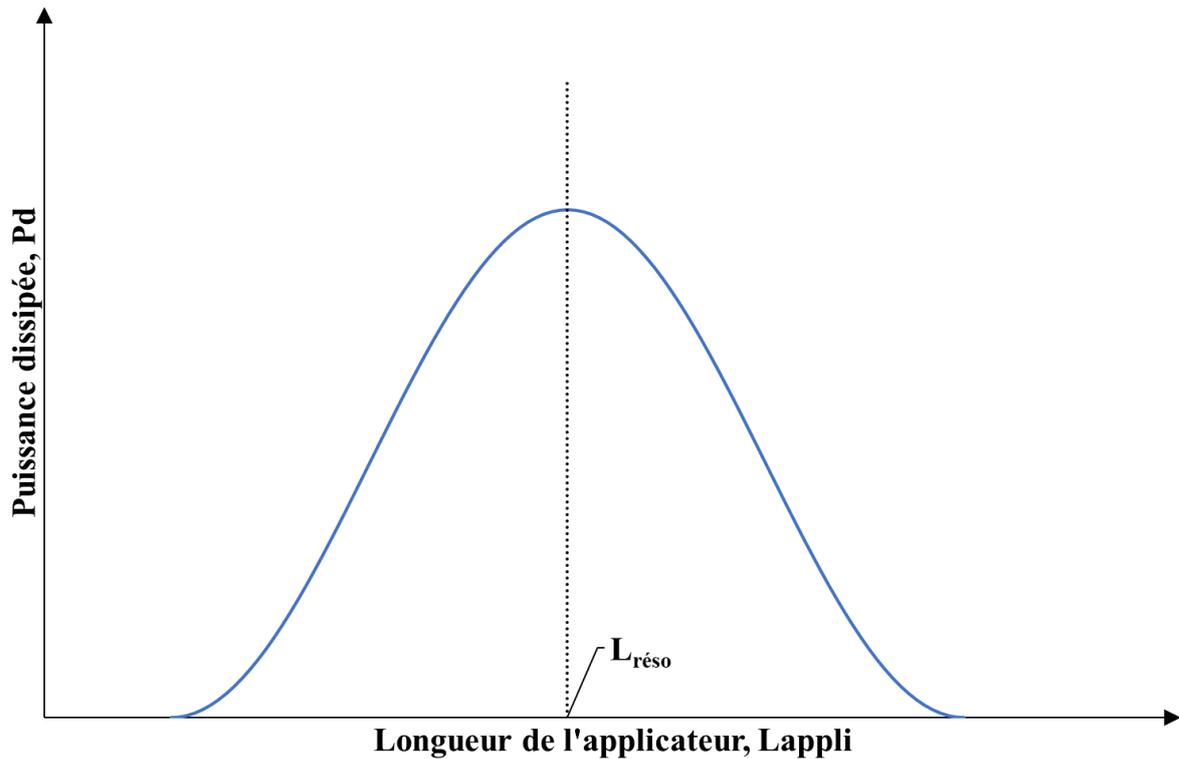


Figure 50 : Évolution de la puissance dissipée dans une cavité résonante en fonction de la longueur de l'applicateur

On désigne l'efficacité η comme la capacité de la cavité à dissiper l'énergie incidente :

$$\eta = \frac{P_i - P_r}{P_i} = \frac{P_d}{P_i} \quad 23$$

2.2. Cavité résonante 2.45 GHz : chauffage direct

2.2.1. Description du dispositif

Les essais de chauffage direct par micro-ondes ont été effectués au Laboratoire SIMaP de Grenoble, à l'aide de la cavité monomode présentée sur la Figure 51.

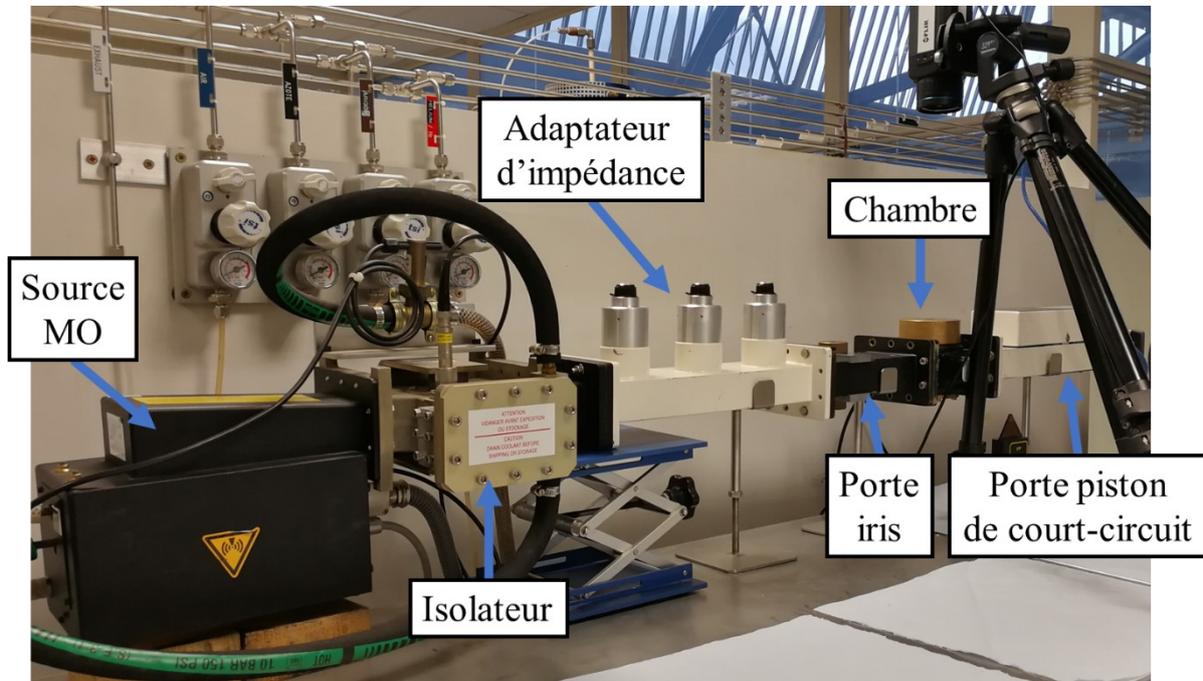


Figure 51 : Photographie du dispositif micro-onde monomode 2,45 GHz pour le chauffage direct

- **La source micro-onde (GMP20KSM, SAIREM)** délivre une onde à la fréquence $2\,450 \pm 25\text{ MHz}$, à une puissance variable entre 100 et 2000 W.
- **L'adaptateur d'impédance (AI3SMWR340, SAIREM)** permet l'adaptation manuelle de l'impédance à l'aide de 3 stubs.
- **Le porte-iris** permet d'ajuster manuellement la position de l'iris sur une amplitude de 79 mm.
- **La chambre** est équipée d'une ouverture cylindrique munie d'un bouchon en laiton. Le bouchon est percé d'une cheminée conique (diamètres 9 et 12 mm, hauteur 50 mm) permettant le relevé de température.
- **Le porte piston de court-circuit (PCC MOT SBS/EB, SAIREM)** permet d'ajuster la position du piston court-circuit sur une amplitude de 100 mm, à l'aide d'un moteur.

2.2.2. Régulation de température par simple boucle

Nous avons vu précédemment qu'il était possible d'ajuster l'amplitude du champ électrique et donc la puissance dissipée dans l'applicateur en modifiant la longueur de l'applicateur (Figure 50). Sur ce principe, un programme créé avec le logiciel LabVIEW a été développé au cours de la thèse de J. Croquesel [8] pour piloter automatiquement le cycle de chauffage. La vitesse de déplacement du piston de court-circuit est déterminée par un calcul PID. Le calcul PID prend en entrée la température mesurée de l'échantillon (T_{mes}), la température de consigne (T_{con}) et les coefficients proportionnel (k_p) et dérivé (k_D) définis par l'opérateur. La régulation s'effectue à une puissance incidente constante choisie par l'opérateur. Une représentation schématique de cette automatisation est fournie sur la Figure 52.

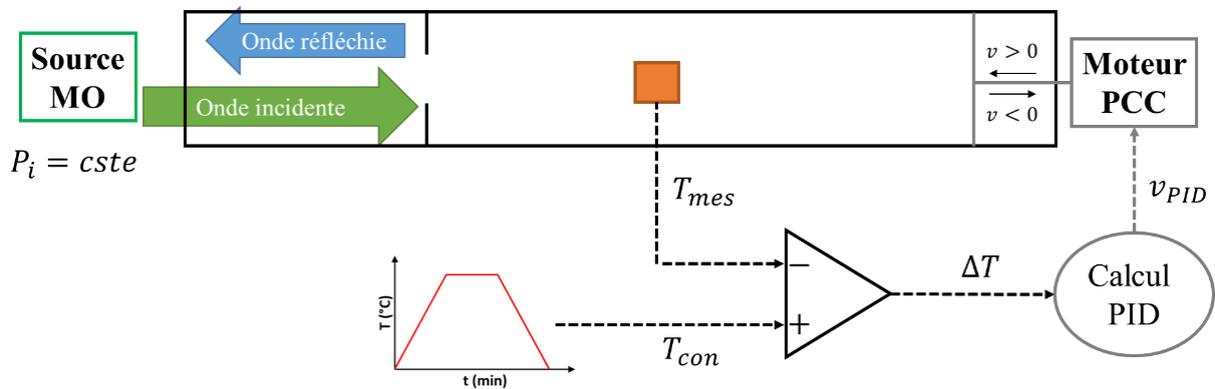


Figure 52 : Schéma fonctionnel de la régulation automatique de la température par une simple boucle

On définit un déplacement du piston comme positif ($v_{pcc} > 0$) quand il diminue la longueur de l'applicateur ($\searrow L_{appli}$). En condition initiale, le piston de court-circuit est placé de manière à avoir $L_{appli} > L_{reso}$. Ainsi, l'avancée du piston induit une augmentation de la puissance de chauffe alors que son recul induit une diminution, comme cela est représenté sur la Figure 53.

2. Cavités micro-ondes monomodes et méthodes de régulation

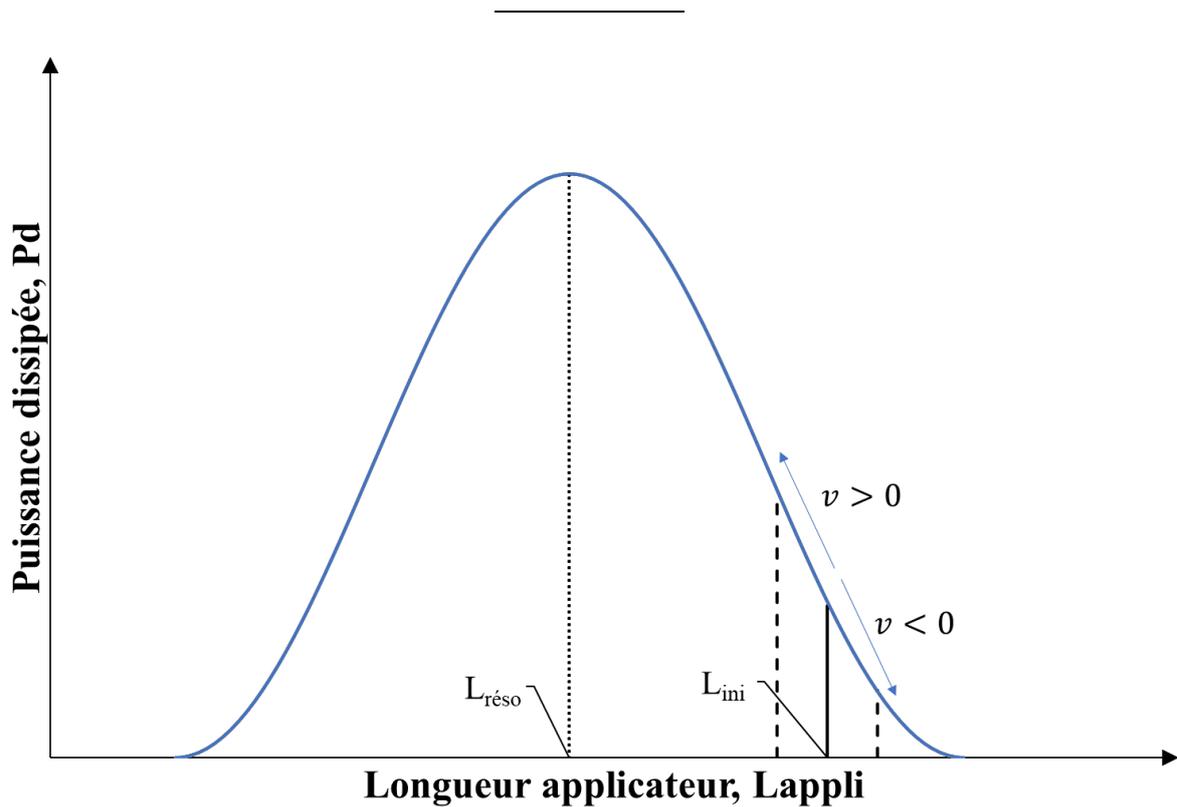


Figure 53 : Évolution de la puissance dissipée dans l'applicateur en fonction de la direction de déplacement du piston de court-circuit

La puissance de chauffe maximale est donc atteinte lorsque $L_{\text{appli}} = L_{\text{réso}}$. Si la puissance nécessaire pour suivre la consigne est supérieure à la puissance de chauffe maximale ($P_d^{\text{max}} = \eta(L_{\text{réso}}) \times P_i$), le piston de court-circuit poursuit son déplacement en avant et dépasse la position de résonance. L'avancée du piston induit alors une diminution de la puissance dissipée et on observe le décrochage de la régulation. Le dépassement de la position de résonance et le décrochage de la régulation qui en résulte, indiquent que la puissance incidente appliquée est insuffisante. Il convient donc de choisir une puissance incidente suffisamment élevée assurer la régulation tout au long du cycle thermique.

2.3. Cavité résonante 2.45 GHz : chauffage assisté

2.3.1. Description du dispositif

Les essais de chauffage par micro-ondes assisté ont été effectués au CRISMAT de Caen avec le dispositif monomode 2,45 GHz présenté sur la Figure 54.

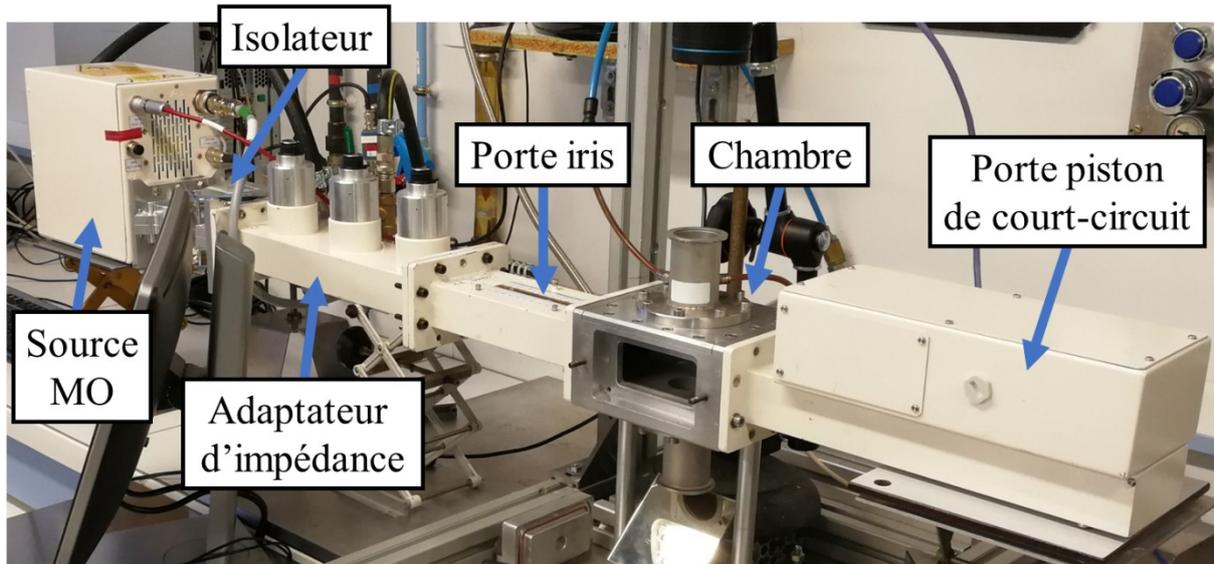


Figure 54 : Photographie du dispositif micro-onde monomode 2,45 GHz pour le chauffage assisté de petites et moyennes pièces

- **La source micro-onde (GMP20KSM, SAIREM)** délivre une onde à la fréquence $2\,450 \pm 25\text{ MHz}$, à une puissance variable jusqu'à 2 kW .
- **L'adaptateur d'impédance (AI3SMWR340, SAIREM)** permet l'adaptation manuelle de l'impédance à l'aide de 3 stubs.
- **Le porte iris** permet d'ajuster manuellement la position de l'iris sur une amplitude de 100 mm .
- **La chambre** est constituée d'une ouverture rectangulaire fermée à l'aide d'une porte en aluminium, permettant l'introduction de la cellule de frittage. Deux cheminées de diamètre 40 mm et de hauteur 100 mm permettent un relevé de température de part et d'autre de la cellule de frittage.
- **Le porte piston de court-circuit (PCCAWR340L95, SAIREM)** permet d'ajuster la position du piston de court-circuit sur une amplitude de 95 mm , à l'aide d'un moteur.

2.3.2. Régulation de la température par double boucle

La régulation automatique de température est assurée par le fonctionnement combiné de deux boucles indépendantes. La première dirige le déplacement du piston de court-circuit motorisé. Son rôle est de trouver la longueur d'applicateur où l'efficacité est maximale, c'est-à-dire lorsque P_r est minimum. La seconde ajuste la puissance incidente délivrée par le générateur, à l'aide d'un PID qui se base sur la température mesurée de l'échantillon (T_{mes}) et la température de consigne (T_{con}) du cycle thermique fourni par l'opérateur. Une représentation schématique de cette automatisation est fournie sur la Figure 55. Le calcul des coefficients PID est aussi automatisé à l'aide d'un module Eurotherm (CBA-PUP-EURO).

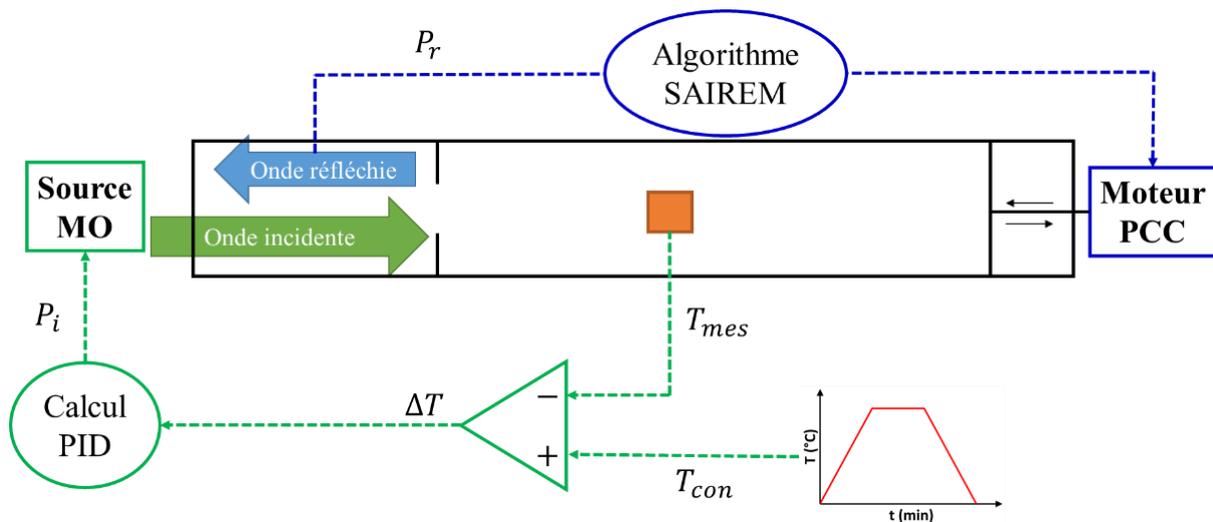


Figure 55 : Schéma fonctionnel de la régulation automatique de la température par une double boucle

En pratique, un essai de chauffage par micro-ondes automatique par une double boucle de régulation se déroule suivant plusieurs étapes, l'opérateur ayant fixé les paramètres avant l'essai :

- $P_{préchauf}$ (W) : consigne de puissance constante pour les étapes 1 et 2
- P_{max} (W) : puissance limite délivrable par le générateur lors de l'essai
- Γ_{appli} (mm) : gamme de position à balayer par le piston court-circuit lors de l'étape 1
- dL_{appli} (mm) : distance que le piston doit parcourir lors d'un pas
- T_{ini} (°C) : température de début de régulation
- T_{con} (°C) : cycle thermique

1) Détermination de la longueur initiale de l'applicateur

Le générateur délivre une puissance incidente constante $P_{préchauffage}$. Le piston balaye la gamme de positions Γ_{appli} par pas de dL_{appli} . Une fois le balayage effectué, le piston retrouve la position où le minimum de puissance réfléchi a été relevé (L_{appli}^{ini})

2) Préchauffage

Le générateur délivre une puissance incidente constante $P_{préchauffage}$. Le piston est fixé à la position L_{appli}^{ini} . Le système reste dans ces conditions jusqu'à ce que la température mesurée de l'échantillon atteigne T_{ini} .

3) Calcul des coefficients PID

À l'aide de successions d'impulsions de puissance P_{max} , la réponse thermique de la cible est analysée et des coefficients PID ($k_P ; k_D ; k_I$) en sont déduits.

4) Suivi du cycle thermique

Sous le contrôle du PID, le générateur délivre une onde incidente de puissance variable entre 0 et P_{max} pour suivre T_{con} . En parallèle, si une diminution de η est relevée, le piston tente d'ajuster sa position en se déplaçant de dL_{appli} . Si l'efficacité augmente suite au déplacement, alors le piston effectue un déplacement de dL_{appli} supplémentaire, sinon il retourne à sa position antérieure.

La Figure 56 présente la succession de ces étapes lors d'un essai de chauffage par micro-onde.

2. Cavités micro-ondes monomodes et méthodes de régulation

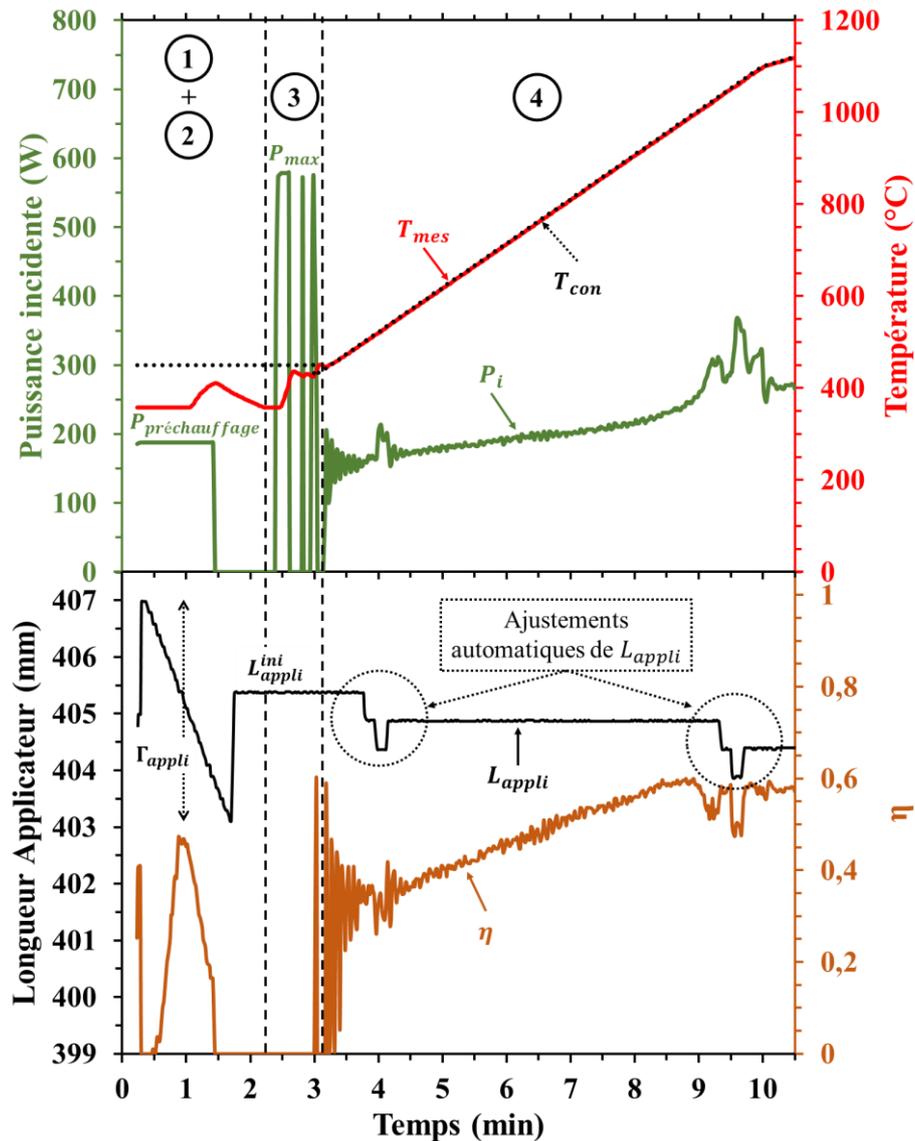


Figure 56 : Exemple d'un essai de chauffage par régulation double boucle

L'objectif est d'avoir un système à son efficacité maximale tout au long du cycle, comme schématisé sur la Figure 57. Les déplacements du piston au cours de l'essai sont nécessaires à cause de l'évolution de la permittivité de la charge avec la température, qui peut modifier les conditions de résonance.

Cette méthode de régulation par double boucle est supérieure à la régulation par simple boucle en plusieurs points :

- Travailler à haute efficacité, grâce à l'adaptation du piston, permet de réduire la puissance incidente nécessaire tout au long de l'essai.
- La puissance incidente étant automatiquement calculée par le PID, l'opérateur n'a pas besoin de déterminer à quelle puissance il doit travailler pour éviter le décrochage de la régulation.
- Le déplacement du piston de court-circuit au cours d'un essai double boucle est uniquement dirigé par l'évolution de la permittivité diélectrique de la charge.

L'amplitude du déplacement est donc relativement faible comparée à la régulation simple boucle qui ajuste l'intensité du champ électrique par le déplacement du piston. Ainsi, dans le cas de la régulation double boucle, il est plus aisé de centrer un échantillon dans un ventre de champ tout au long de l'essai.

- La régulation double boucle permet une meilleure réactivité que la régulation simple boucle. En effet, le temps de réponse de la source micro-onde est inférieur au déplacement mécanique du piston court-circuit.

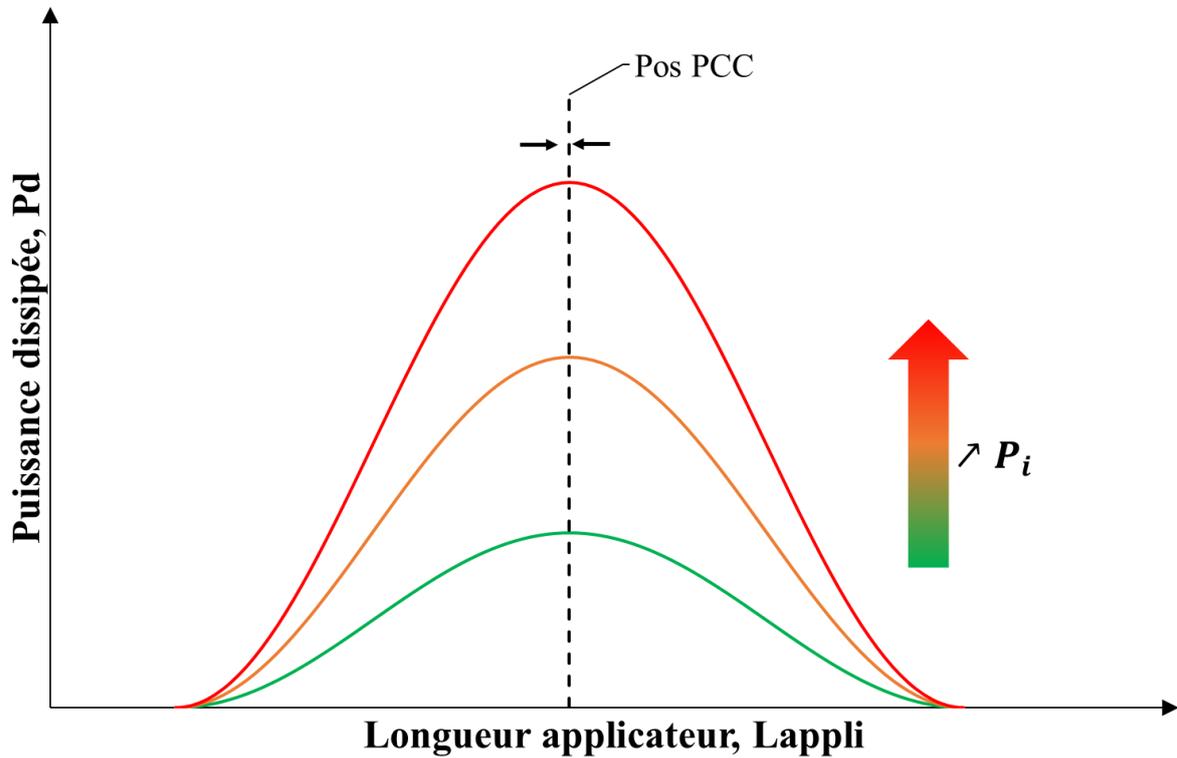


Figure 57 : Évolution idéale de la puissance dissipée lors d'un essai de régulation double boucle

3. Instabilité associée au magnétron et régulation

Nous venons de voir deux dispositifs micro-ondes monomodes conçus pour permettre une régulation de la température. La régulation double boucle apparaît comme la méthode la plus efficace et la plus fiable. Cependant, lors des essais, il n'a pas été possible d'obtenir une régulation entièrement automatisée telle qu'elle a été décrite précédemment. Alors qu'en théorie la régulation double boucle offre une efficacité élevée tout au long d'un cycle, nous avons été confrontés expérimentalement à des pertes fréquentes de la condition de résonance, se traduisant par une efficacité nulle ($P_i = P_r$) et qui ont stoppé le chauffage en cours. L'opérateur devait alors lui-même ajuster la position du piston afin de se retrouver dans des conditions permettant la poursuite du cycle. Ce phénomène est lié à la fréquence délivrée par la source magnétron qui varie avec la puissance incidente. Nous verrons dans cette partie l'origine de cette instabilité et ses conséquences sur la régulation automatique d'une cavité micro-onde monomode.

3.1. Spectre d'émission des magnétrons

La Figure 58 présente un exemple d'émission spectrale d'un magnétron à différentes puissances incidentes. Ces mesures ont été effectuées et fournies par la société SAIREM. Le décalage de la fréquence fondamentale avec la puissance incidente est clairement visible. Guillet *et al.* (2014) [61] expliquent ce phénomène par le fait que la fréquence délivrée par le magnétron dépend de sa géométrie. En raison de la dilatation thermique de ses différents composants, cette géométrie change en fonction de la température, qui est directement liée à la puissance de fonctionnement.

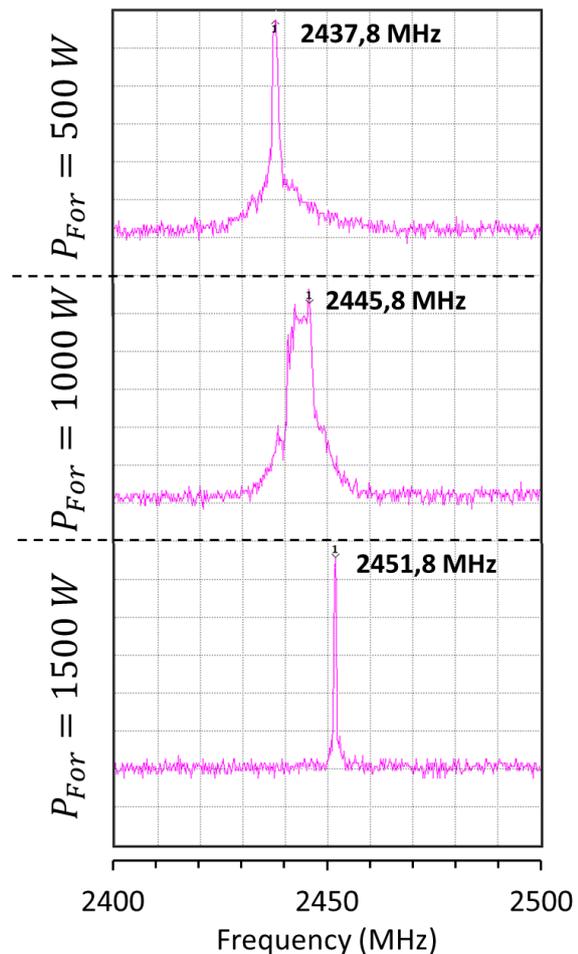


Figure 58 : Spectres d'émission d'une source magnétron à différentes puissances incidentes (source : SAIREM)

3.2. Conséquences de la variation de la fréquence délivrée par le magnétron

Nous savons que la longueur de résonance est déterminée par la longueur d'onde guidée ($L_{rés0} = p \times \lambda_g/2$). Or, cette longueur d'onde est elle-même dépendante de la fréquence de l'onde considérée. Ainsi, si la fréquence délivrée par le générateur (f) augmente, la longueur d'onde guidée (λ_g), et donc la longueur de résonance ($L_{rés0}$), diminuent.

Ce phénomène a été mis en évidence grâce à une série d'essais. La ligne monomode de chauffage direct présentée dans la partie 2.2.1 a été chargée d'un bloc d'isolant thermique (Altraform KVS 185/400, RATH®) de volume $80 \times 85 \times 40 \text{ mm}^3$. Pour différentes valeurs de puissance incidente, allant de 200 à 1 500 W, un balayage de la position du piston a été effectué. Pour chacune de ces puissances, on a relevé la longueur d'applicateur (l_{opti}) pour laquelle la puissance dissipée était maximale. Une caméra thermique visant la surface de l'isolant permettait de s'assurer du maintien à basse température ($< 100^\circ\text{C}$). Dans cette gamme de température, la variation de la permittivité de la charge peut être négligée. La Figure 59 présente le montage expérimental et les résultats obtenus.

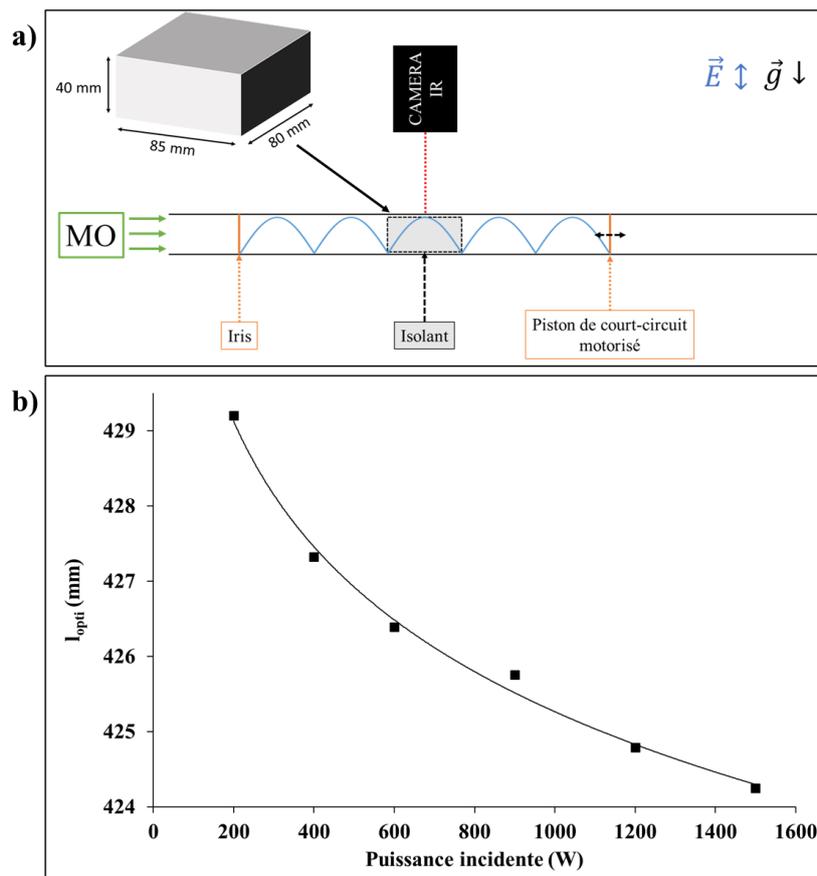


Figure 59 : a) Montage expérimental de caractérisation de la source magnétron b) Évolution de la longueur optimale de l'applicateur en fonction de la puissance incidente du magnétron GMP20KSM (cf. partie 2.2.1) chargé d'un bloc d'isolant

3. Instabilité associée au magnétron et régulation

La Figure 60 illustre l'évolution de la puissance dissipée, en tenant compte de la diminution de la longueur de résonance, quand la puissance incidente augmente.

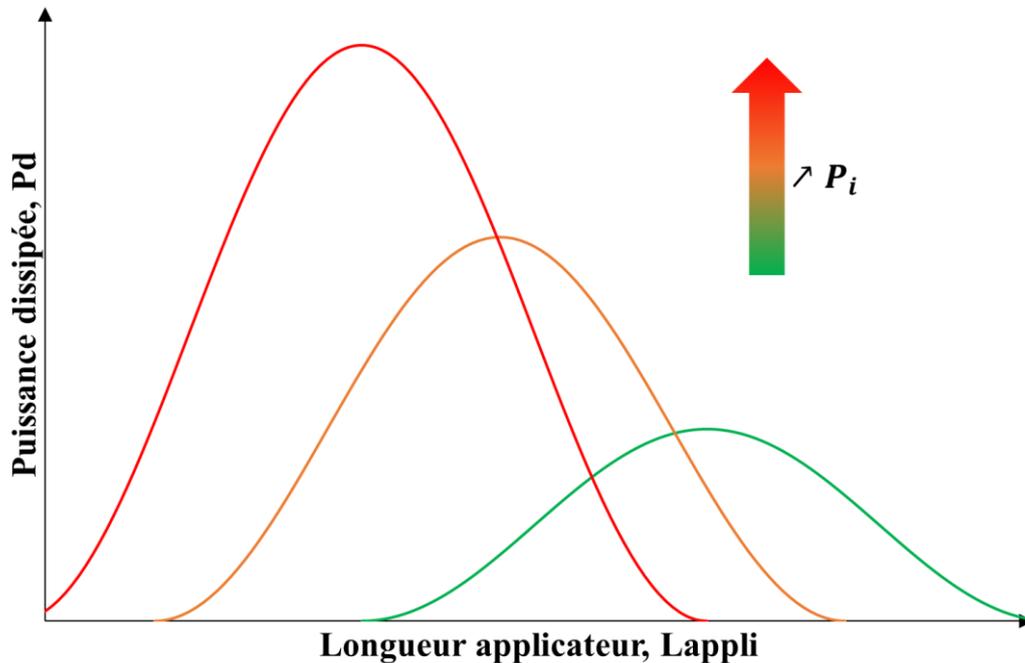


Figure 60 : Évolution schématique de la puissance dissipée en fonction de la longueur de l'applicateur quand la variation de puissance incidente induit un décalage en fréquence de la source magnétron

Le décalage des courbes observé est un problème non négligeable pour les régulations où le déplacement du piston vise à maximiser l'efficacité de l'applicateur. Cela nécessite d'ajuster la longueur de la cavité en fonction de la puissance incidente. Lorsque le système enregistre une diminution d'efficacité, il amorce le déplacement du piston afin de trouver une position plus efficace. Si le déplacement du piston est adapté, l'essai pourra se poursuivre. Sinon, l'efficacité η du système peut diminuer, jusqu'à induire une augmentation de l'écart à la consigne ($\Delta T = T_{con} - T_{mes}$). Le calcul PID tente alors de réduire cet écart en augmentant la puissance incidente. Malheureusement, l'augmentation de la puissance incidente, et donc de la fréquence éloigne encore plus le système de la condition de résonance. On se trouve alors dans un système divergent : le déplacement du piston ne peut pas s'ajuster correctement et l'efficacité du système tend vers 0, mettant fin au chauffage.

Pour illustrer ce processus, étudions un essai où cette perte des conditions de chauffage a été observée. La Figure 61 présente un essai de chauffage par micro-ondes avec régulation par double boucle où une intervention de l'opérateur a été nécessaire. Les deux graphiques illustrent le fonctionnement indépendant de chacune des boucles : la Figure 61a montre la température de consigne, la température mesurée et la puissance incidente calculée par le PID ; la Figure 61b montre la longueur de l'applicateur et l'efficacité η . On retrouve les différentes étapes de la régulation double boucle décrites précédemment (partie 2.3.2).

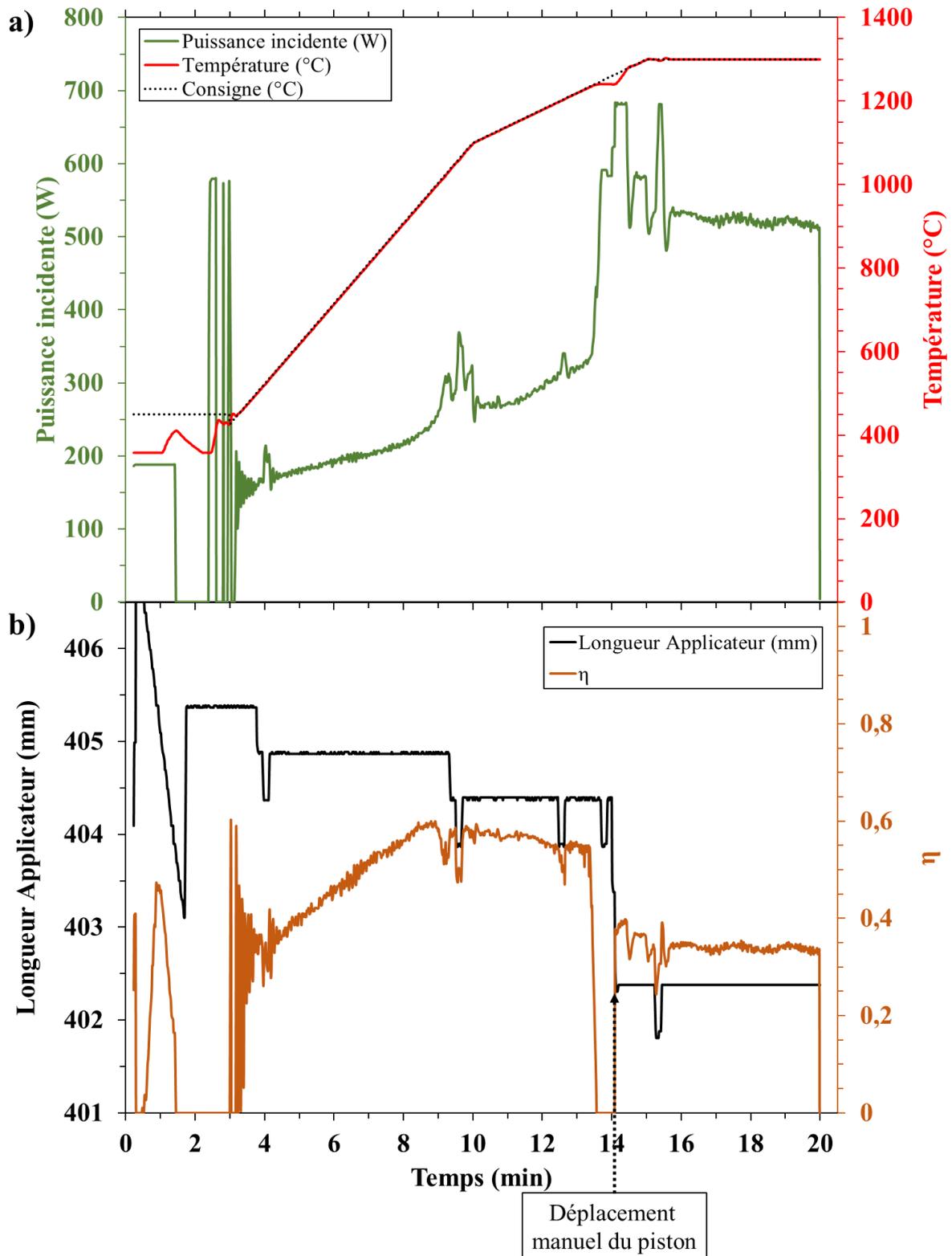


Figure 61 : Exemple d'essai de chauffage par micro-ondes avec régulation double boucle où une intervention de l'opérateur a été nécessaire

3. Instabilité associée au magnétron et régulation

Nous allons nous intéresser aux deux événements se déroulant à $t_1 = 9 \text{ min}$ et $t_2 = 13 \text{ min}$:

- $t_1 = 9 \text{ min}$: suite à l'augmentation de P_i (en vert sur la Figure 61a), la fréquence délivrée par le générateur augmente, ce qui provoque une diminution de η (en marron sur le graphique b). En réponse à cette diminution d'efficacité, le piston (en gris sur la Figure 61b) amorce son déplacement. Le déplacement de dL_{appli} permet au système de trouver une longueur de cavité plus adaptée et η augmente. Le piston effectue alors un second déplacement de dL_{appli} . La nouvelle position est alors moins favorable et entraîne une diminution de η . Le piston retourne donc à sa position antérieure. Le système est suffisamment efficace et la régulation se poursuit donc normalement. Nous trouvons donc le fonctionnement attendu de la régulation double boucle.
- $t_2 = 13 \text{ min}$: l'augmentation de P_i se poursuit afin de suivre la consigne de température. Comme lors du premier événement, une diminution de η est observée. La perte d'efficacité est nettement plus rapide et η atteint 0 en quelques secondes (cavité totalement désaccordée). Le piston amorce son déplacement de dL_{appli} . Mais, cette fois-ci, le déplacement n'est pas assez grand, le système reste trop éloigné des conditions de résonance et l'efficacité reste nulle. N'observant pas d'augmentation de l'efficacité, le piston retourne à sa position antérieure, toujours aussi inadaptée. En parallèle, suite à la perte totale d'efficacité ($P_d = \eta \times P_i = 0 \text{ W}$), on observe l'augmentation de l'écart entre la température de consigne (en pointillés noirs sur le graphique a) et la température mesurée (en rouge sur le graphique a)). La puissance incidente augmente rapidement suite à l'action du PID tentant de rattraper la consigne, jusqu'à la valeur maximale initialement paramétrée par l'opérateur (P_{max}). C'est alors que l'intervention de l'opérateur est nécessaire afin d'appliquer un déplacement suffisamment élevé au piston (ici $4 \times dL_{\text{appli}}$) pour retrouver une longueur d'application favorable au chauffage. Le système peut alors poursuivre la régulation automatique.

En conclusion, bien que la méthode de régulation double boucle soit théoriquement la plus efficace, elle n'est pas prévue pour compenser la variation de fréquence en fonction de la puissance délivrée par la source magnétron. Elle ne peut pas assurer un suivi de cycle automatique fiable. Il a donc été nécessaire de modifier cette méthode au cours de cette thèse. Nous allons voir dans la partie suivante la stratégie mise en place pour assurer une régulation fiable et efficace en tenant compte de la variation de fréquence de la source magnétron.

3.3. Stratégies expérimentales pour assurer la régulation

La ligne monomode micro-onde de chauffage direct a été mise en place par S. Charmond (2009) [62] au cours de ses travaux de thèse. La régulation était alors manuelle, et l'opérateur devait à la fois ajuster la puissance incidente et la longueur de l'applicateur. S. Charmond s'est rapidement aperçu qu'il était plus facile de travailler à puissance constante et d'ajuster l'intensité du champ en déplaçant le piston de court-circuit. Même si l'origine du problème n'avait pas été identifiée, c'est cette méthode de régulation qui a été conservée lors de l'automatisation du dispositif durant la thèse de J. Croquesel (2015) [8]. En effet, en travaillant à puissance incidente constante, on s'affranchit de la variation de fréquence de la source magnétron. C'est pourquoi la méthode de régulation simple boucle décrite dans la partie 2.2.2 a été utilisée. Cependant, cette méthode n'est pas satisfaisante à cause du déplacement important des ventres du champ qu'elle induit. La régulation par la puissance incidente sur le dispositif de chauffage par micro-ondes assisté a donc été conservée (partie 2.3). Néanmoins, la boucle d'ajustement de la longueur de cavité a été suspendue. Avant l'essai, l'opérateur ajuste lui-même la longueur de cavité de manière à obtenir une efficacité maximale à P_{max} (la limite de puissance incidente délivrée pendant l'essai). L'essai se déroule ensuite suivant les étapes décrites à la partie 2.3.2, mais la position du piston reste fixe tout au long de l'essai. La Figure 62 présente un essai effectué dans ces conditions.

Avec cette méthode, le décalage de fréquence induit par l'augmentation de la puissance incidente rapproche le système de la condition de résonance. On observe donc une augmentation de l'efficacité tout au long de l'essai quand P_i augmente. L'efficacité maximale est atteinte quand $P_i = P_{max}$. De cette façon, il n'est plus possible d'avoir une chute d'efficacité lors du chauffage, à condition que P_{max} ait été correctement déterminée par l'opérateur. Le second avantage de cette méthode est que, du fait d'un travail à une longueur d'applicateur fixe, il est facile de placer l'échantillon au maximum d'amplitude du champ, c'est-à-dire au centre de l'applicateur.

Cette méthode demande néanmoins de connaître les conditions finales de l'essai. Ainsi, pour déterminer P_{max} et la longueur d'applicateur correspondante, l'opérateur doit effectuer des essais préliminaires et ajuster par tâtonnements la longueur de l'applicateur. Dans le cas où les conditions finales ont mal été déterminées, il est possible pour un opérateur expérimenté d'anticiper une baisse d'efficacité. Il pourra alors ajuster la longueur de l'applicateur en temps réel, avant qu'un décrochage de la température ne s'amorce.

3. Instabilité associée au magnétron et régulation

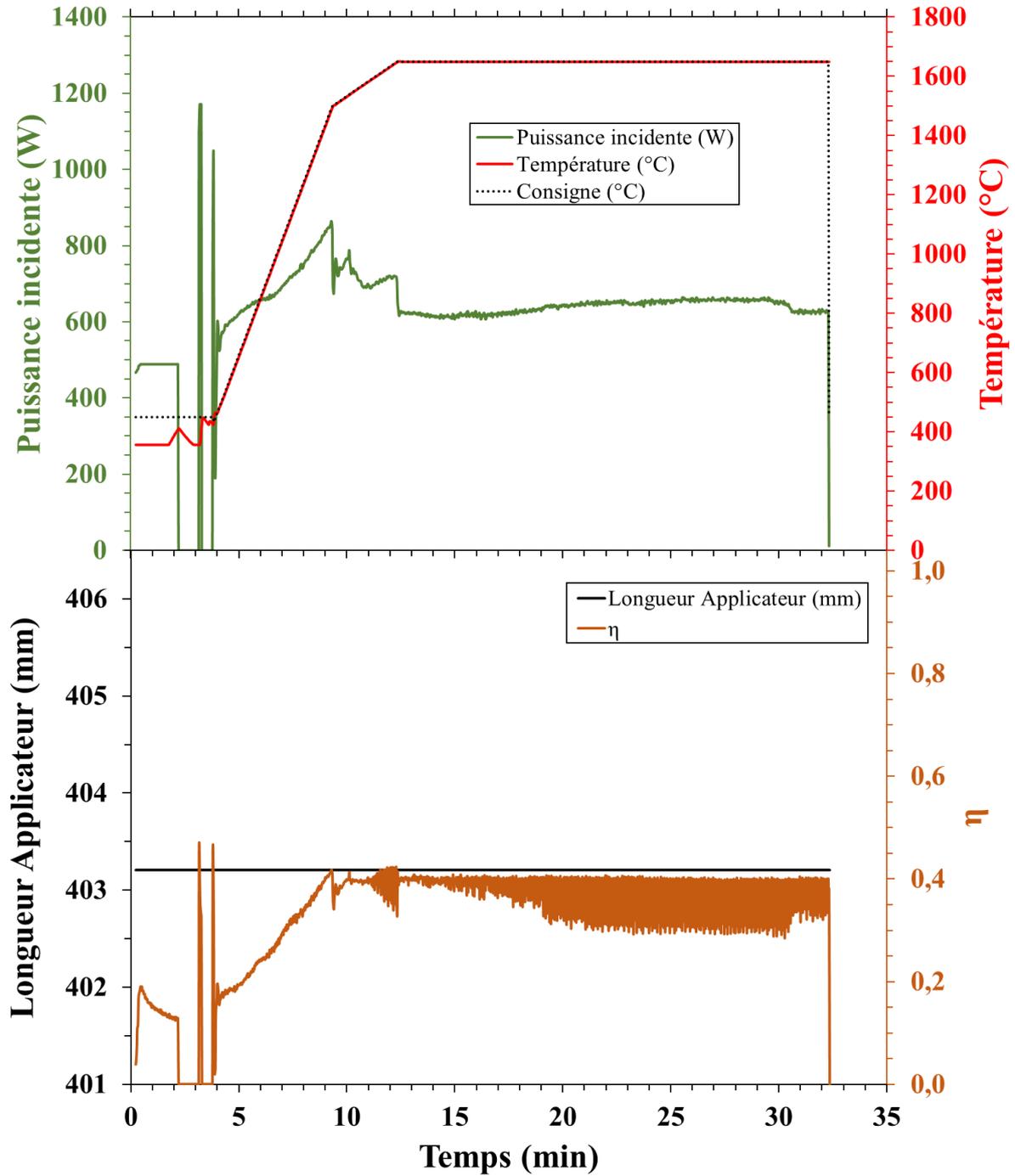


Figure 62 : Exemple d'essai de chauffage par micro-ondes avec régulation par la puissance incidente et à longueur d'applicateur fixe

3.4. Perspective : les générateurs à semi-conducteurs

Cette analyse nous a permis de montrer comment la variation de fréquence des micro-ondes émises par un magnétron constitue une limitation importante pour l'automatisation complète des cycles de température. Cette limitation nous a conduits à faire des compromis, en acceptant des régulations énergétiquement moins efficaces et dans certains cas des interventions manuelles. Ce compromis entre efficacité et fiabilité disparaît *a priori* avec la technologie des générateurs micro-ondes à semi-conducteurs. Ces générateurs délivrent un rayonnement micro-onde stable avec la puissance délivrée et offrent la possibilité d'accorder la cavité micro-onde en ajustant la fréquence délivrée (dans une gamme restreinte, mais suffisante), en temps réel avec des temps de réponse très rapides. Nous avons pu tester l'un de ces générateurs, fourni par la société SAIREM, notamment avec la double boucle de régulation, et le comparer avec le dispositif utilisé pour nos travaux de recherche.

Les résultats complets sont présentés dans l'Annexe A. Nous avons pu vérifier, par ses effets, la bonne indépendance de la fréquence en fonction de la puissance (Figure 156). Nous avons également pu réaliser et tester une « double boucle » dans laquelle l'adaptation de la cavité ne se fait pas par déplacement du piston de court-circuit, mais par l'ajustement de la fréquence et montrer que l'on peut ainsi suivre de façon optimale un cycle thermique dans des conditions qui nécessitent des compromis (Figure 63 ou Figure 157), notamment avec de fortes vitesses de chauffage. Le temps de réponse très court du pilotage de la fréquence par rapport au déplacement mécanique du piston est un élément important de cette efficacité.

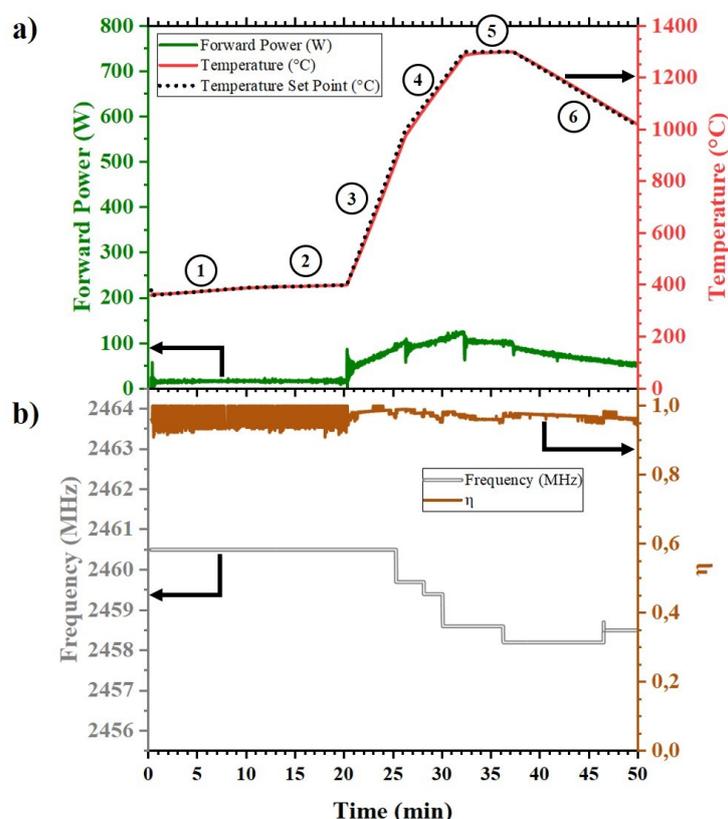


Figure 63 : Application d'un cycle thermique automatisé utilisant l'adaptation de fréquence d'un générateur à semi-conducteurs (Cf. Annexe A)

4. Mesure de température

4.1. Choix d'une méthode sans contact

Le choix de la méthode de mesure de température dans le domaine des procédés de fabrication des matériaux est une problématique qui a été très étudiée. Les différentes spécificités du chauffage par micro-ondes ne permettent pas l'utilisation de thermocouples. Contrairement au chauffage conventionnel radiatif, où l'environnement est relativement homogène en température, le caractère sélectif du chauffage par micro-ondes induit des différences importantes entre la température de l'atmosphère et celle de l'échantillon. Il serait donc nécessaire d'assurer le contact entre le thermocouple et l'échantillon tout au long du chauffage afin d'obtenir une température fiable. Néanmoins, Pert *et al.* (2001) [63] ont montré que l'utilisation d'un thermocouple n'était pas adaptée aux cavités micro-ondes. D'après eux, le champ électromagnétique présent dans la cavité est perturbé par la présence d'un élément métallique tel qu'un thermocouple. En pratique, les distorsions du champ au voisinage du thermocouple peuvent provoquer une chauffe intense localisée sur l'échantillon, et favoriser l'apparition d'arcs électriques ou entraîner des fuites micro-ondes par effet d'antenne. La création de courants induits dans le thermocouple peut aussi entraîner une lecture de température erronée. De plus, le métal du thermocouple peut induire des fuites thermiques par conduction.

C'est pour ces raisons que les méthodes de mesure sans contact sont généralement adoptées pour les procédés de chauffage par micro-ondes. Ces techniques reposent sur l'analyse du rayonnement qu'un matériau produit en fonction de sa température. Les équipements principalement utilisés sont les pyromètres, optiques ou infrarouge, et les caméras thermiques. La différence entre pyromètre et caméra est le nombre de points de mesure. La caméra thermique permet d'obtenir une image, soit une multitude de points de mesure, là où le pyromètre se contente d'un unique point de mesure. Néanmoins, il est aussi important de prendre en compte certaines caractéristiques de ces équipements telles que la gamme de température couverte et la plage de longueurs d'onde considérée. Pour cela il est nécessaire de rappeler les principes de la thermographie.

4.2. Principe de la thermométrie par rayonnement

Le « corps noir » est la référence des mesures de thermométrie à rayonnement. Le rayonnement qu'il émet dépend uniquement de sa température. La loi de Planck permet de décrire le spectre électromagnétique du rayonnement du corps noir, par l'expression de la luminance monochromatique en fonction de la température :

$$L_{\lambda}^{cn}(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5 \left(e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1 \right)} \quad 24$$

L_{λ}^{cn} ($W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1} \cdot m^{-1}$) : luminance spectrale d'un corps noir à la longueur d'onde λ

λ (m) : longueur d'onde

T (K) : température

$h = 6,626\ 070\ 15 \cdot 10^{-34} J \cdot s^{-1}$: constante de Planck

$c = 299\ 792\ 458 m \cdot s^{-1}$: célérité de la lumière

$k = 1,380\ 649 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$: constante de Boltzmann

La Figure 64 représente la luminance spectrale d'un corps noir en fonction de la longueur d'onde à différentes températures, calculée à partir de la loi de Planck (équation 24).

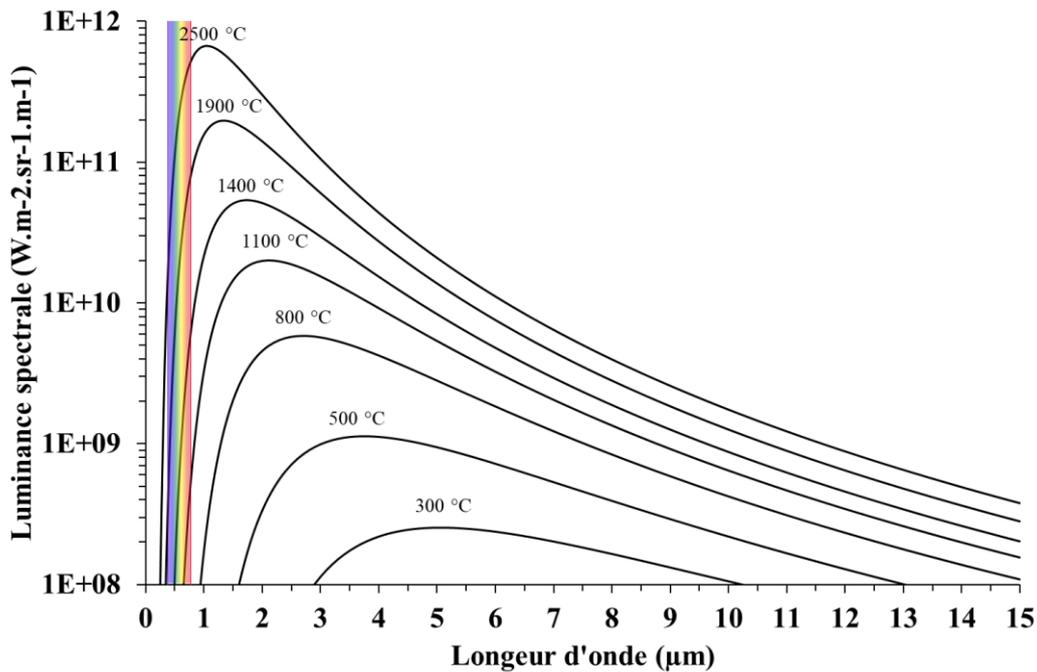


Figure 64 : Luminance spectrale d'un corps noir en fonction de la longueur d'onde à différentes températures

Les appareils de thermométrie à rayonnement travaillent dans une gamme de longueurs d'onde restreinte. Ils mesurent une puissance de rayonnement correspondant à l'intégration de la luminance sur cette gamme de longueurs d'onde $[\lambda_1 ; \lambda_2]$:

$$P_{mes} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L_{\lambda}^{cn}(T) d\lambda \quad 25$$

Un système de mesure tel qu'un pyromètre optique/infrarouge ou une caméra thermique est alors capable de déduire la température du corps noir qui émettrait ce signal. Les objets réels

4. Mesure de température

ont un comportement différent de celui d'un corps noir. Un rayonnement incident peut être en partie absorbé par la surface de l'objet, mais aussi réfléchi et transmis. Ces effets sont décrits par des coefficients sans dimension dont la somme est égale à 1 :

$$\alpha_\lambda + \rho_\lambda + \tau_\lambda = 1 \quad 26$$

α_λ : facteur d'absorption

(rapport entre la puissance spectrale absorbée et incidente pour une longueur d'onde λ)

ρ_λ : facteur de réflexion

(rapport entre la puissance spectrale réfléchie et incidente pour une longueur d'onde λ)

τ_λ : facteur de transmission

(rapport entre la puissance spectrale transmise et incidente pour une longueur d'onde λ)

La loi de Kirchhoff relie la capacité d'absorption (α_λ) et la capacité d'un objet à émettre son énergie par rayonnement par une simple égalité :

$$\alpha_\lambda = \epsilon_\lambda \quad 27$$

où ϵ_λ , est le facteur d'émissivité, soit le rapport, pour une longueur d'onde donnée, entre la luminance spectrale de l'objet considéré et celle d'un corps noir à la même température :

$$\epsilon_\lambda = \frac{L_\lambda(T)}{L_\lambda^{cn}(T)} \quad 28$$

Pour un matériau opaque ($\tau = 0$), l'équation 26 devient :

$$\epsilon_\lambda + \rho_\lambda = 1 \quad 29$$

Le corps noir est parfaitement émissif et absorbe tout rayonnement ($\forall \lambda, \epsilon_\lambda = \alpha_\lambda = 1 ; \rho_\lambda = 0$), le miroir parfait réfléchit au contraire parfaitement tout rayonnement incident et n'émet ni n'absorbe de rayonnement ($\forall \lambda, \epsilon_\lambda = 0 ; \rho_\lambda = 1$). On appelle « corps gris » un objet donc le facteur d'émissivité, ϵ_λ , est indépendant de la longueur d'onde ($\forall \lambda, \epsilon_\lambda = \epsilon < 1$). En réalité, les objets émettent différemment en fonction de la longueur d'onde. La Figure 65 présente les tendances d'émissivité de différents types de matériaux en fonction de la longueur d'onde. Les mesures thermométriques par rayonnement sont généralement réalisées dans le domaine infrarouge, subdivisé en sous-domaines détaillés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Sous domaines de l'infrarouge

Sous-domaine	Abréviation	Longueurs d'ondes (μm)
Proche infrarouge (eng : Near InfraRed)	NIR	[0,8 ; 1,4[
Infrarouge à courtes longueurs d'onde (eng : ShortWave InfraRed)	SWIR	[1,4 ; 3,0[
Infrarouge à moyennes longueurs d'onde (eng : MidWave InfraRed)	MWIR	[3,0 ; 7,0[
Infrarouge à longues longueurs d'onde (eng : LongWave InfraRed)	LWIR	[7,0 ; 14,0[
Infrarouge lointain (eng : Far InfraRed)	FIR	[14,0 ; 1000,0[

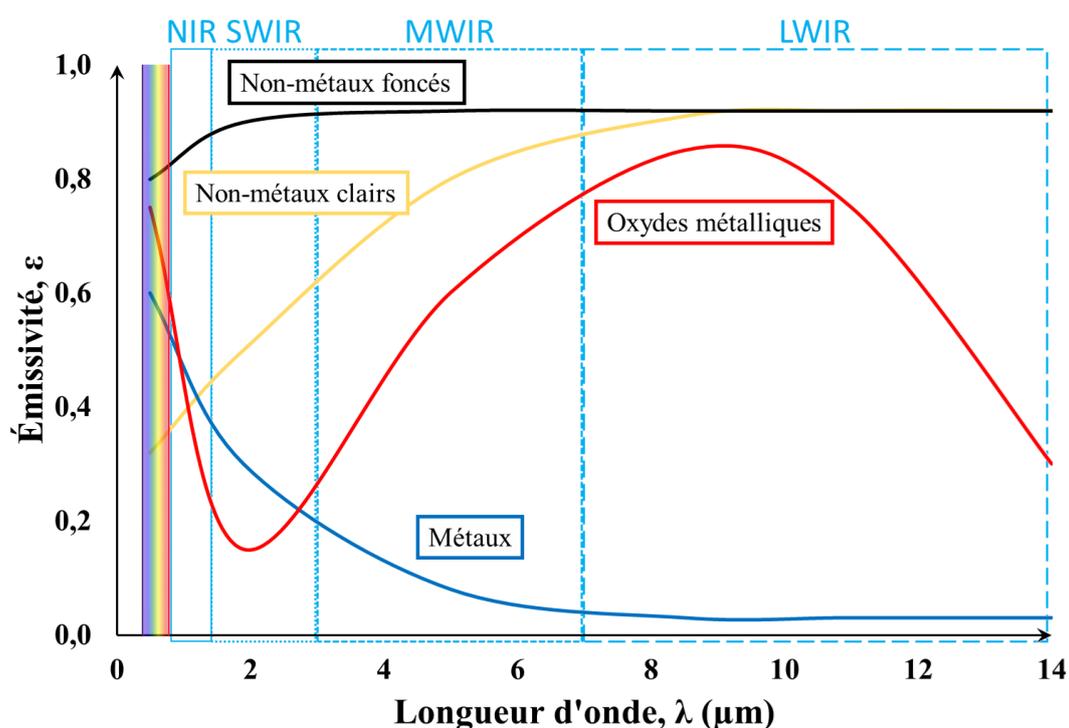


Figure 65 : Représentation schématique de l'émissivité de différents types de matériaux en fonction de la longueur d'onde (Source : FLIR - R&D Cours industriel – Transferts radiatifs et thermographie © 2014 Publ T560455_C-fr-FR)

La thermométrie par rayonnement utilise donc la connaissance de l'émissivité ϵ_λ du matériau, pour une gamme de longueurs d'onde donnée, pour évaluer sa température à partir de la puissance rayonnée mesurée P_{mes} . Considérant un objet réel d'émissivité ϵ_λ , sur la gamme de longueurs d'onde $[\lambda_1; \lambda_2]$, l'équation 25 devient :

$$P_{mes} = \epsilon_\lambda \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L_\lambda^{cn}(T) d\lambda \quad 30$$

En pratique, il existe une différence non négligeable entre le rayonnement émis par la surface de l'objet visé et la luminance reçue par l'appareil de mesure. La lumière reçue par le capteur est la somme des lumières émise et réfléchi par l'objet. Pour évaluer cela, il est important d'analyser l'information effectivement reçue par un appareil de thermométrie par rayonnement et d'introduire la notion d'émissivité « apparente ».

4.3. Mesure thermométrique par rayonnement et émissivité apparente

Un appareil de thermométrie à rayonnement mesure le rayonnement d'un objet et peut en déduire une température grâce aux lois présentées dans la partie précédente. Il a aussi été vu que tout objet réel, en plus d'émettre, peut réfléchir et transmettre un rayonnement (équation 26). Le rayonnement émanant de l'objet est donc la somme du rayonnement qu'il émet et de la part du rayonnement de l'environnement qu'il réfléchit. Ce rayonnement peut être, par la suite, en partie absorbé par l'atmosphère se trouvant entre l'objet et l'appareil de mesure. Enfin, quand un obstacle, tel qu'une fenêtre ou un miroir, se situe sur le trajet objet-mesure, le rayonnement reçu est diminué en fonction de la capacité de l'obstacle à transmettre (pour une fenêtre) ou à réfléchir (pour un miroir). Le rayonnement mesuré par l'appareil thermométrique est donc la combinaison d'émissions, réflexions et transmissions de différentes sources et/ou obstacles. La Figure 66 schématise les différentes contributions au signal reçu par un appareil de mesure visant la surface d'un objet.

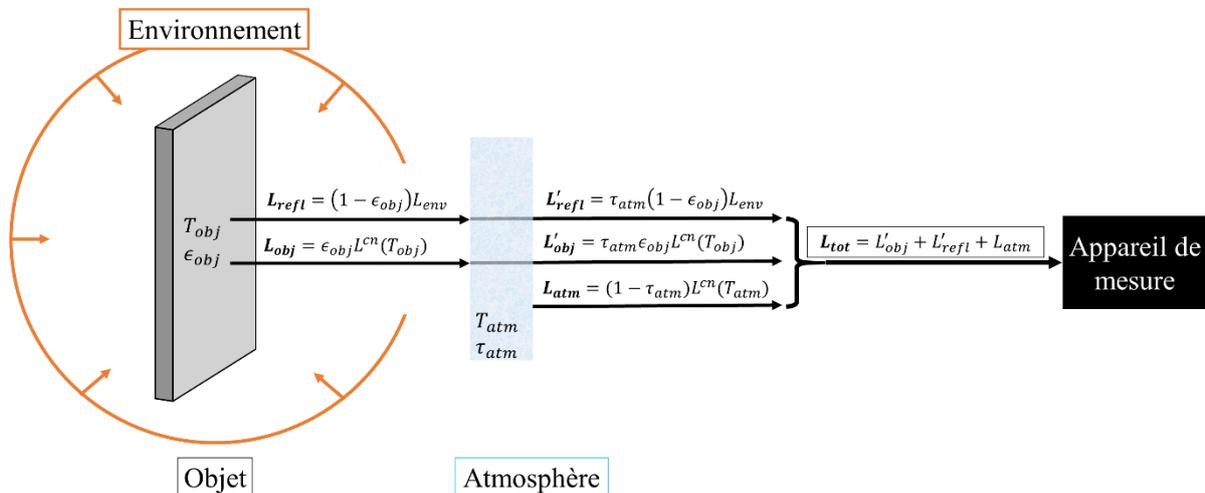


Figure 66 : Représentation schématique de thermométrie par rayonnement d'un objet tenant compte de l'environnement et de l'atmosphère

L'absorption de l'atmosphère ($1 - \tau_{atm}$) dépend principalement de la gamme de longueurs d'onde considérée et de la distance objet-mesure. Les zones de forte absorption du rayonnement infrarouge par l'atmosphère (eau et gaz carbonique), comme la gamme $[5 ; 7] \mu m$ (Figure 67), sont évitées par les appareils de thermométrie par rayonnement. Hors de ces gammes de longueurs d'onde, il est permis de considérer l'atmosphère comme totalement

transparente ($\tau_{tam} = 1$) en l'absence de fumée et lorsque de la distance objet-mesure est inférieure à quelques mètres.

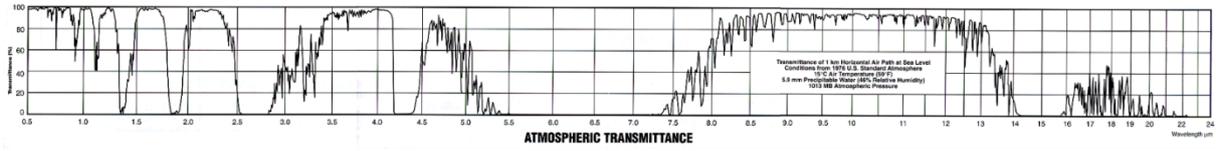


Figure 67 : Transmittance atmosphérique dans l'infrarouge (Source : FLIR - R&D Cours industriel – Transferts radiatifs et thermographie © 2014 Publ T560455_C-fr-FR)

Dans les conditions de travail de la présente étude, la luminance reçue par l'appareil de mesure (Figure 66) correspond à la somme du rayonnement émis et réfléchi par l'objet :

$$L_{tot} = \underbrace{\epsilon_{obj} L^{cn}(T_{obj})}_{L_{obj}} + \underbrace{(1 - \epsilon_{obj}) \epsilon_{env} L^{cn}(T_{env})}_{L_{refl}} \quad 31$$

Certaines mesures de température ont nécessité l'ajout d'un miroir sur le trajet objet-mesure. Le signal reçu par l'appareil de mesure est alors affecté du coefficient de réflexion du miroir ρ_{mir} (qui dépend de son orientation). Le miroir étant à température ambiante, il est possible de négliger son rayonnement propre. L'équation 31 devient :

$$L_{tot}^{mir} = (L_{obj} + L_{refl}) \rho_{mir} \quad 32$$

Au final, les deux principales contributions au rayonnement reçu par l'appareil de mesure sont le rayonnement émis par l'objet et le rayonnement réfléchi de l'environnement. Pour tenir compte de la contribution de l'environnement, il est courant d'utiliser l'émissivité apparente. L'émissivité apparente est l'émissivité qu'un objet équivalent, ne réfléchissant aucun rayonnement, devrait avoir pour émettre le même rayonnement que l'objet réel visé, lorsqu'ils sont portés à la même température. Cela revient à réécrire l'équation 31 :

$$L_{tot} = L_{obj\ eq} = \epsilon_{app} L^{cn}(T_{obj\ réel}) \quad 33$$

- $L_{obj\ réel}$: luminance de l'objet équivalent
- ϵ_{app} : l'émissivité de l'objet équivalent, dite apparente
- $L^{cn}(T_{obj\ réel})$: luminance d'un corps noir porté à la température $T_{obj\ réel}$
- $T_{obj\ réel}$: la température de l'objet réel

4. Mesure de température

L'émissivité apparente peut alors s'exprimer selon la relation :

$$\epsilon_{app} = \epsilon_{obj} + (1 - \epsilon_{obj}) \frac{L_{env}}{L^{cn}(T_{obj})} \quad 34$$

L'émissivité apparente dépend donc principalement de l'émissivité de l'objet et du rayonnement de l'environnement. En fonction de l'objet considéré et de son environnement, l'émissivité apparente sera totalement différente.

La Figure 68 présente l'évolution d'émissivité apparente de deux objets d'émissivités différentes, à la température $T_{obj} = 1200^\circ\text{C}$, en fonction de la température de leur environnement. De plus, pour chaque objet, il est reporté la température qui serait lue par un appareil de mesure se basant uniquement sur la valeur d'émissivité de l'objet, et non de l'émissivité apparente. L'environnement est considéré comme un corps noir ($\epsilon_{env} = 1$) et l'émissivité apparente est calculée pour un rayonnement monochromatique :

$$\epsilon_{app} = \epsilon_{obj} + (1 - \epsilon_{obj}) \frac{L^{cn}(T_{env})}{L^{cn}(T_{obj})} = \epsilon_{obj} + (1 - \epsilon_{obj}) \times \left(\frac{e^{\frac{hc}{\lambda k T_{obj}}} - 1}{e^{\frac{hc}{\lambda k T_{env}}} - 1} \right) \quad 35$$

Moins un objet opaque est émissif, plus il est réfléchissant (équation 29), et plus le rayonnement total émanant de l'objet est sensible au rayonnement environnant. C'est la raison pour laquelle on observe une variation plus importante de l'émissivité apparente des objets à faible émissivité, avec la température de l'environnement. Cette variation, si elle n'est pas indiquée à l'appareil de mesure, induit un relevé de température erroné. De plus, en comparant les mesures de température des graphiques a et b de la Figure 68, on remarque qu'en fonction du domaine de longueur d'onde considéré, l'appareil de mesure est plus ou moins sensible à l'erreur d'émissivité. Plus la longueur d'onde est courte, moins l'erreur sur l'émissivité a de poids dans la mesure de la température.

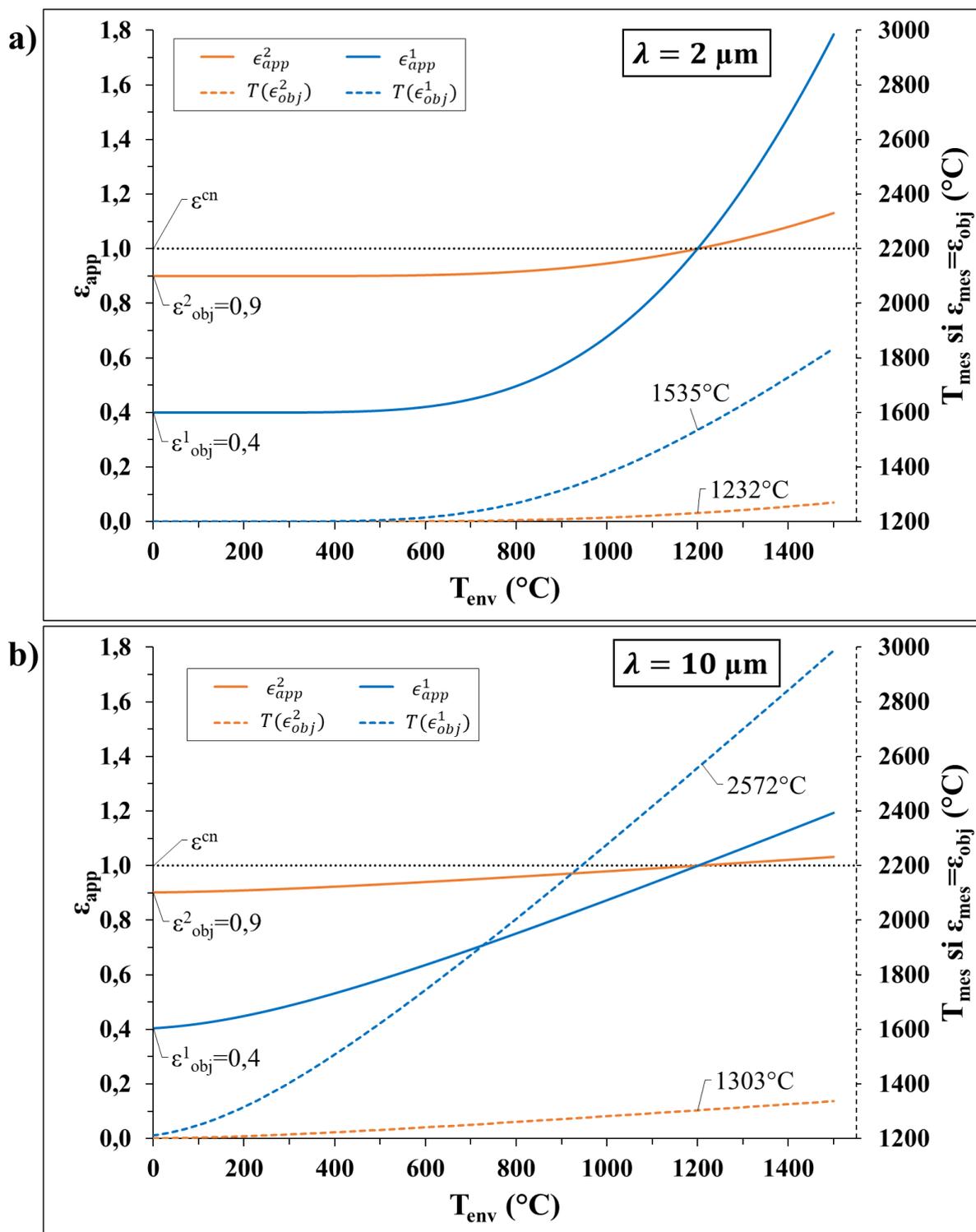


Figure 68 : Évolution de l'émissivité apparente et conséquence sur la lecture de température de deux objets d'émissivités différentes $T_{obj} = 1200^\circ\text{C}$ à en fonction de la température de leur environnement T_{env} pour un rayonnement monochromatique de longueur d'onde a) $2 \mu\text{m}$ b) $10 \mu\text{m}$

4.4. Choix de l'appareil de mesure

Au cours de cette thèse, deux appareils de thermométrie par rayonnement étaient disponibles : une caméra thermique et un pyromètre infrarouge dont les caractéristiques sont fournies dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Caractéristiques du pyromètre infrarouge et de la caméra thermique disponibles

Type	Relevé de température	Référence	Gamme de température	Longueur d'onde de travail	Domaine
Pyromètre infrarouge	Point	Ircon Modline 5G 2024	[350 ; 2000]°C	1,6 μm	SWIR
Caméra thermique	Image	FLIR A665sc	1 : [-20 ; 150]°C 2 : [100 ; 650]°C 3 : [300 ; 2000]°C	[7,5 ; 14,0] μm	LWIR

Pour comparer ces deux appareils, un essai de chauffage par micro-ondes assisté a été effectué avec deux relevés de température. Le pyromètre infrarouge travaillant dans la gamme SWIR, dont l'émissivité est fixée à $\epsilon_{pyro} = 0,5$, vise la surface inférieure de l'échantillon à travers un miroir réfléchissant. La caméra thermique travaillant dans la gamme LWIR, dont l'émissivité est fixée à $\epsilon_{cam} = 0,95$, vise la surface supérieure de l'échantillon. La caméra thermique, offrant une multitude de points de mesure (image), permet aussi de mesurer la température des suscepteurs pendant l'essai. La Figure 69 décrit la configuration expérimentale et les résultats obtenus pour un échantillon d'alumine et de zircone. Les graphiques de la Figure 69b présentent les températures mesurées par la caméra thermique (en lignes discontinues) et du pyromètre infrarouge (en trait plein) lors d'un cycle de frittage suivant la méthode de régulation décrite dans la partie 3.3.

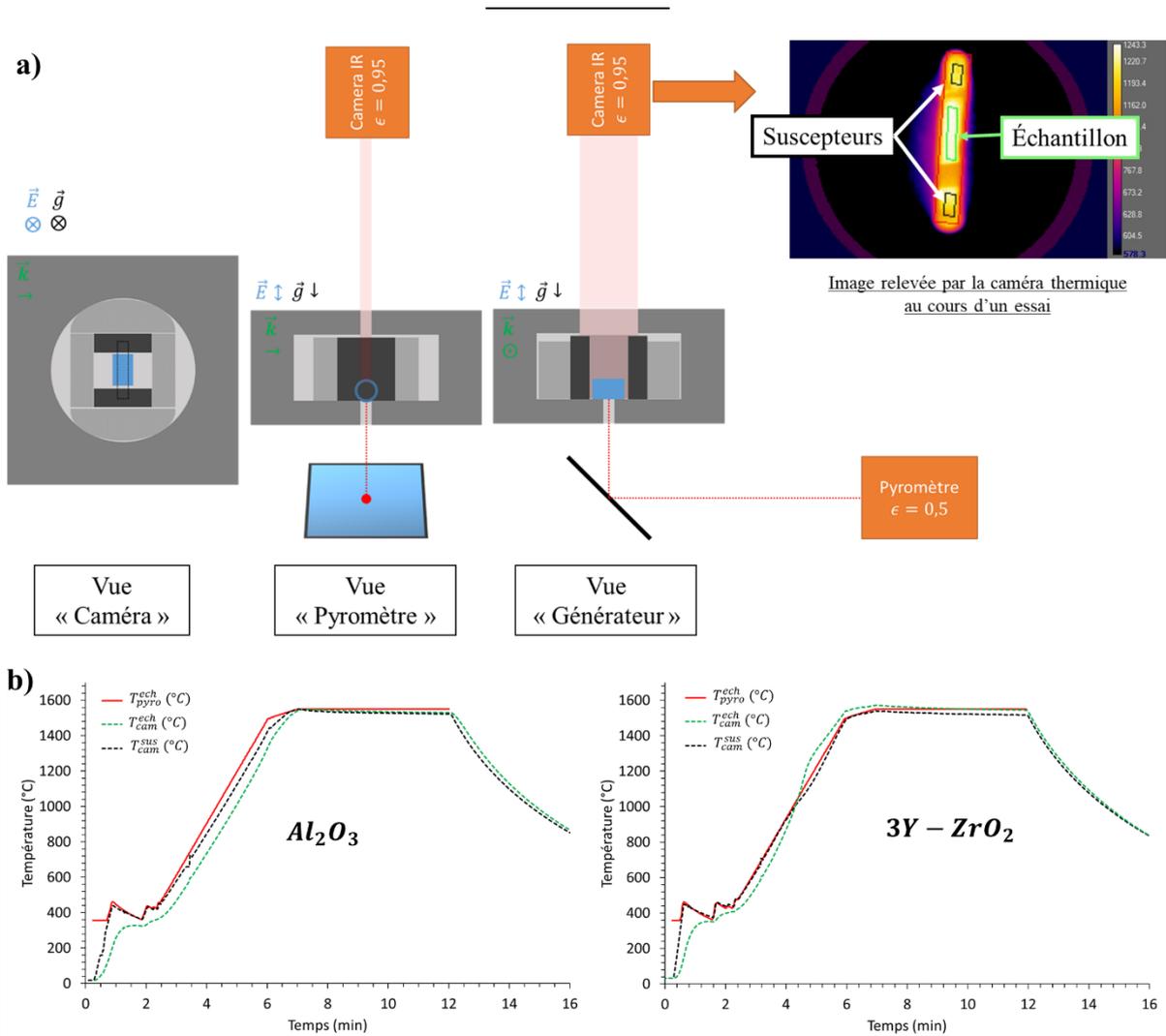


Figure 69 : a) Configuration expérimentale pour comparer l'émissivité de nos matériaux entre les domaines SWIR et LWIR, b) relevés de températures obtenus

Caméra thermique (LWIR ; $\epsilon_{cam} = 0,95$)

La caméra thermique parvient dans les deux cas à différencier la température de l'échantillon (en pointillés verts) de son environnement, les suscepteurs, (en pointillés noirs). Cela est plus visible au début de l'essai ($t = [0 ; 3] \text{ min}$). À basse température, les faibles pertes de nos matériaux (*cf.* partie 4 du Chapitre I) favorisent leur chauffage indirect. La quasi-totalité de la puissance électromagnétique est dissipée dans les suscepteurs. Ainsi, la température de l'environnement est nettement supérieure à celle de l'échantillon. Entre deux pulsations (*cf.* Calcul des coefficients PID dans la partie 2.3), la puissance électromagnétique dans l'applicateur est nulle et on observe le refroidissement rapide des suscepteurs. Du côté de l'échantillon, grâce à son inertie thermique et au fait que les suscepteurs restent relativement plus chauds, on observe un palier. Le fait de pouvoir obtenir ces informations avec la caméra thermique montre que l'échantillon est suffisamment émissif dans cette gamme de longueurs d'onde. La majorité du rayonnement reçu par la caméra thermique provient bien de l'échantillon. Dans le cas de la zircone on observe en plus, à partir de $t = 4 \text{ min}$, un changement de

4. Mesure de température

pende du chauffage de l'échantillon. Ceci est expliqué par la forte capacité de couplage de la zircone à haute température. La puissance dissipée dans l'échantillon augmente, accélérant son chauffage. Le rayonnement provenant de la surface de la zircone devient plus intense que celui des suscepteurs.

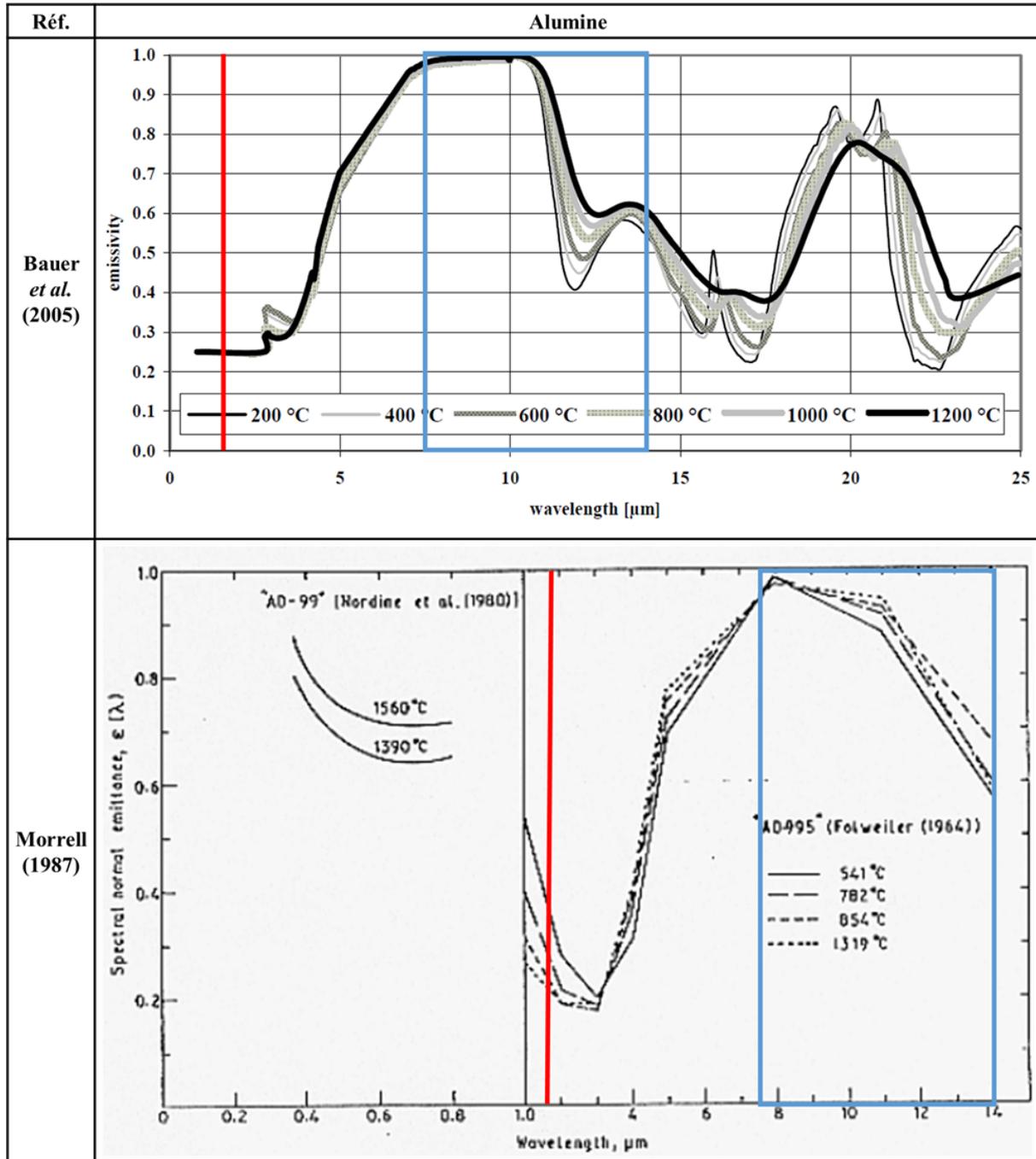
Pyromètre infrarouge (SWIR ; $\epsilon_{pyro} = 0,5$)

Bien que le pyromètre infrarouge vise la surface de l'échantillon, la température mesurée (en trait plein rouge) suit fidèlement l'évolution de la température des suscepteurs (ligne discontinue noire). C'est notamment flagrant au début de l'essai lors des impulsions de puissance ($t = [0 ; 3] \text{ min}$). Cela peut être expliqué par une faible émissivité dans le domaine SWIR de nos matériaux, qui réfléchissent en grande partie le rayonnement environnant. La majorité du rayonnement reçu par le pyromètre est donc probablement la réflexion du rayonnement des suscepteurs sur l'échantillon.

Ces résultats sont confirmés par les mesures d'émissivité que l'on trouve dans la littérature, présentées dans les Tableau 14 et Tableau 15. Les gammes de longueurs d'onde de nos appareils sont repérées par un trait rouge pour le pyromètre, et un carré bleu pour la caméra thermique. On observe bien que la zircone et l'alumine émettent nettement plus dans le domaine LWIR ($\epsilon_{LWIR} > 0,9$) que dans le domaine SWIR ($\epsilon_{SWIR} < 0,4$).

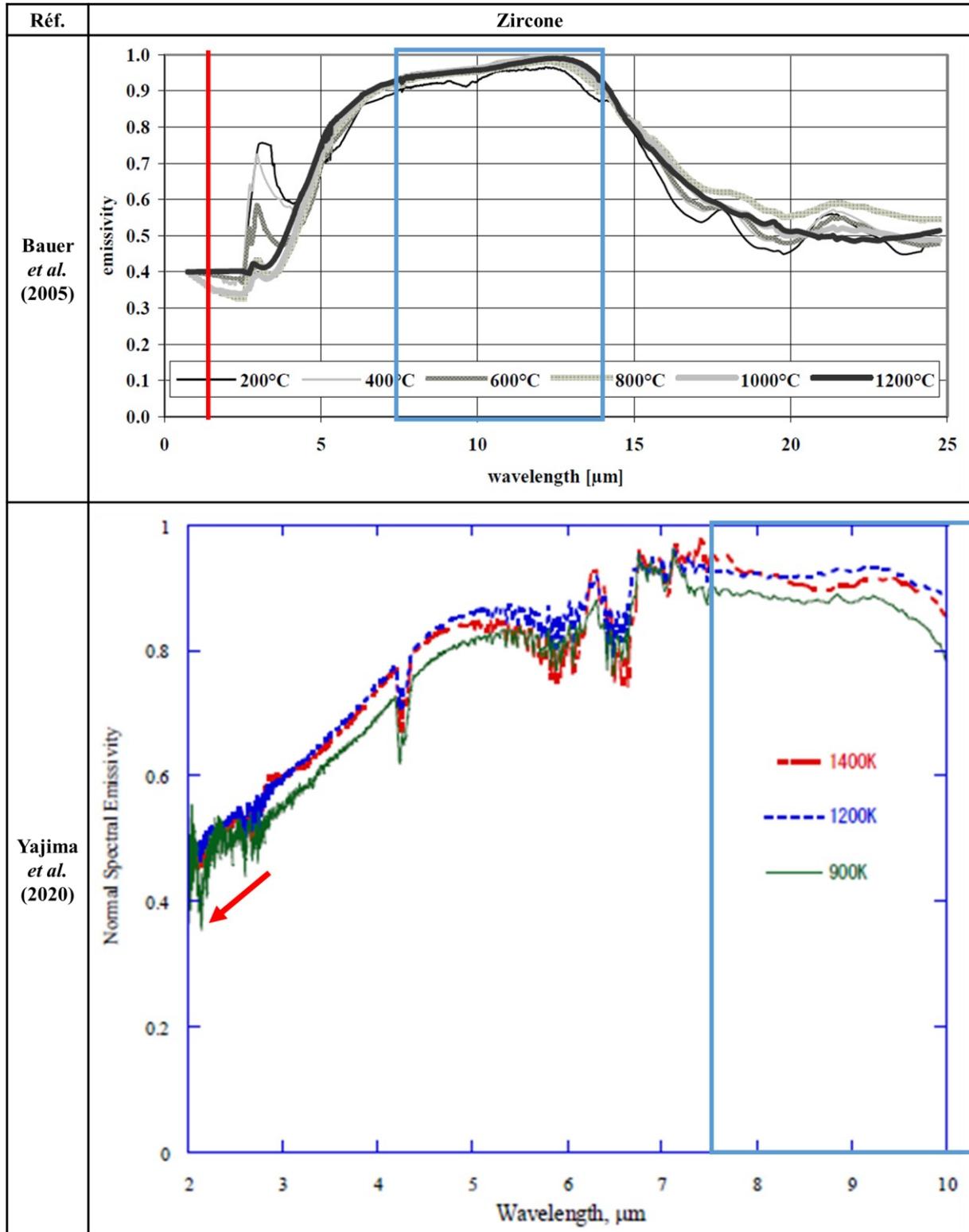
Chapitre II : Dispositifs expérimentaux

Tableau 14 : Émissivité de l'alumine dans le domaine infrarouge selon Bauer et al. (2005) [64] et Morrell (1987) [65], les gammes de longueurs d'onde des appareils disponibles sont indiquées en rouge pour le pyromètre, et en bleu pour la caméra thermique



4. Mesure de température

Tableau 15 : Émissivité de la zirconie dans le domaine infrarouge selon Bauer et al. (2005) [64] et Yajima et al. (2020) [66], les gammes de longueurs d'onde des appareils disponibles sont indiquées en rouge pour le pyromètre, et en bleu pour la caméra thermique



L'utilisation de la caméra thermique pour le relevé de température a donc été privilégiée au vu des avantages qu'elle présente par rapport au pyromètre (Tableau 16). En plus de fournir une information moins dépendante de l'environnement, la caméra thermique permet d'obtenir plusieurs points de mesure. Cela sera très utile pour observer l'apparition de gradients thermiques sur la surface de l'échantillon et pour contrôler la température de son environnement (suscepteur et isolant). La valeur d'émissivité, en considérant les valeurs du Tableau 14 et Tableau 15 et l'influence du rayonnement des suscepteurs, a été choisie à $\epsilon_{cam} = 0,95$.

Il est important de noter que les températures mesurées peuvent différer des températures réelles. La mesure de la température réelle nécessite la connaissance exacte de l'émissivité des matériaux, qui dépend de son état de surface, susceptible d'évoluer d'une pièce à l'autre et avec le frittage, ainsi que la connaissance de la température de l'environnement. Le fait de travailler dans un domaine de longueur d'onde où nos matériaux possèdent une émissivité intrinsèque élevée, permet de réduire l'influence de ces paramètres. Ainsi, l'utilisation de la caméra thermique permet d'obtenir un relevé de température, certes relatif, mais moins dépendant des différentes géométries de l'échantillon, de l'arrangement de la cellule de frittage et du rayonnement des suscepteurs.

Tableau 16 : Comparaison des caractéristiques principales des deux appareils de mesure

	Pyromètre infrarouge Iacon Modline 5G 2024	Caméra thermique FLIR A665sc
Gamme de température	[350 ; 2000°C]	[-20 ; 2000°C]
Relevé de température	0D	2D
Longueur d'ondes	Courte	Longue
Emissivité de nos matériaux	< 0,4	> 0,9

4.5. Montage expérimental pour la mesure de température

4.5.1. Cavité résonante 2,45 GHz : chauffage direct

Le logiciel de régulation du dispositif monomode 2,45 GHz de chauffage direct (partie 2.2) est un programme développé au laboratoire SIMaP par C. Josserond, avec la température de l'échantillon mesurée par un pyromètre infrarouge. Il a été possible de modifier le programme pour l'adapter à une mesure provenant de la caméra thermique (FLIR A665sc). La caméra thermique est placée au-dessus de la chambre de la cavité résonante, comme présenté sur la Figure 70.

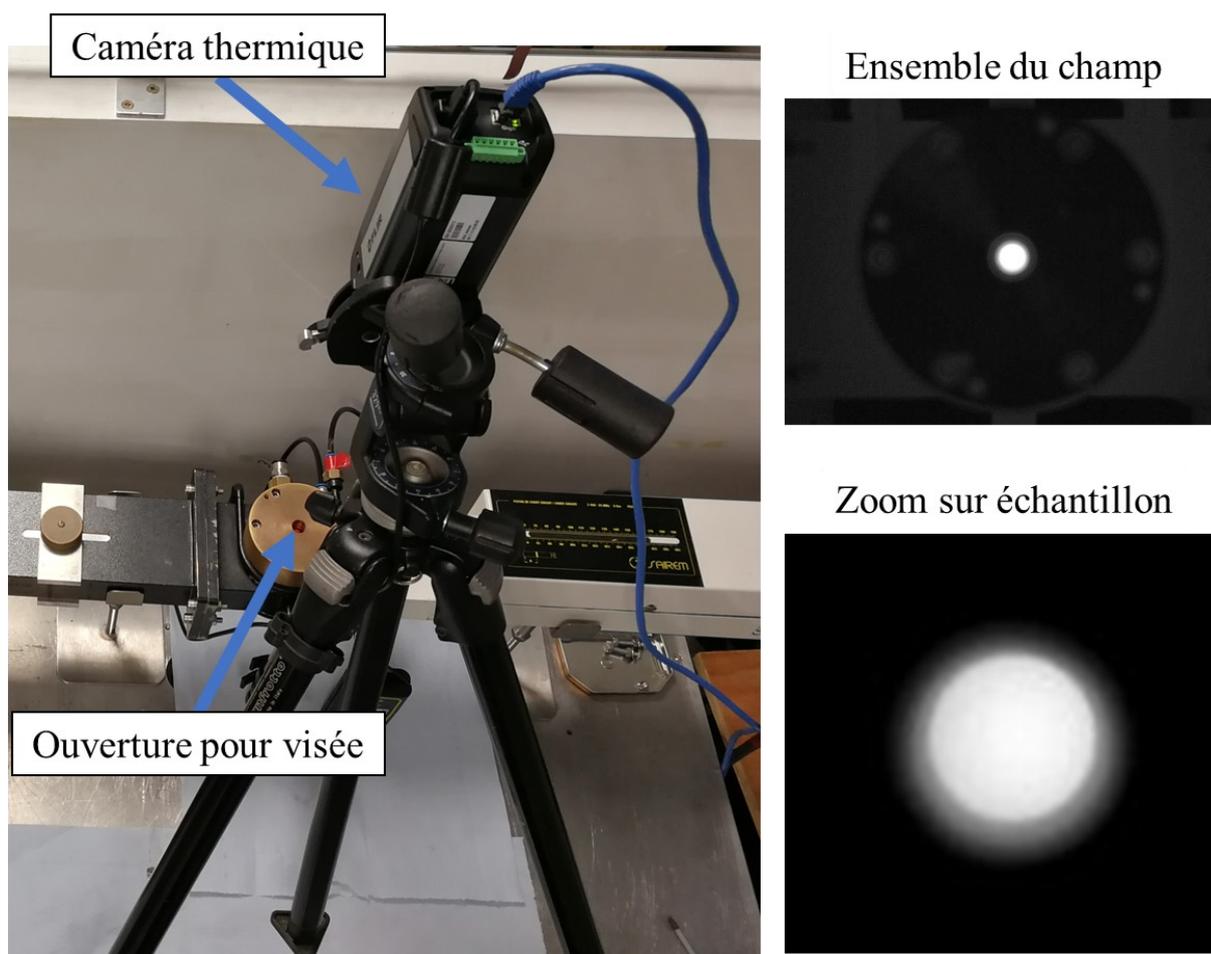


Figure 70 : Photographie de la caméra thermique disposée sur le dispositif monomode de chauffage direct ; exemple d'image enregistrée lors d'un essai

L'opérateur sélectionne une zone d'intérêt avec le logiciel de régulation. Pendant un essai, le logiciel enregistre une image par seconde ainsi que les températures minimale, moyenne et maximale de la zone d'intérêt. La température prise en compte pour la régulation est l'une de ces trois températures, au choix de l'opérateur.

4.5.2. Cavité résonante 2,45 GHz : chauffage assisté

Le logiciel de régulation du dispositif monomode 2,45 GHz de chauffage assisté (partie 2.3) est un logiciel commercial développé par SAIREM. Il était prévu pour fonctionner avec le pyromètre Ircon Modline (Tableau 13) et il n'a pas été possible de modifier le programme pour y intégrer la caméra thermique. Le pyromètre infrarouge était donc le seul capteur utilisable pour le pilotage automatique des cycles thermiques. La présence de deux cheminées de part et d'autre de la chambre permet cependant d'assurer la mesure de température simultanément par la caméra thermique et le pyromètre infrarouge. La caméra thermique observe la cellule de frittage par le dessus via la première cheminée. Le pyromètre vise la surface inférieure de l'échantillon via la seconde cheminée. L'ajout d'un miroir sur le trajet pyromètre-échantillon permet de placer aisément le pyromètre infrarouge. Le montage expérimental est présenté sur la Figure 71. La température lue par le pyromètre infrarouge est donc prise en compte dans la régulation automatique lors d'un essai. En parallèle la caméra thermique filme l'essai via le logiciel commercial de FLIR, ResearchIR qui permet également le post-traitement de l'enregistrement. L'émissivité du pyromètre est ajustée pour que la température maximale atteinte au cours l'essai corresponde à la température lue par la caméra thermique (avec $\epsilon_{cam} = 0,95$).

4. Mesure de température

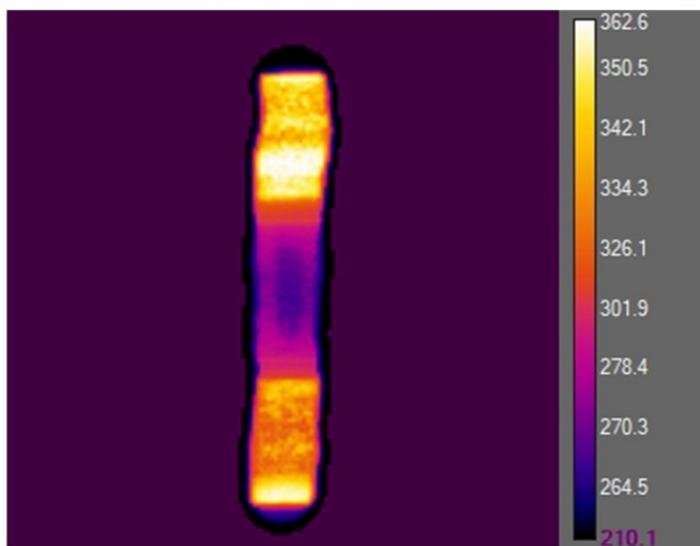
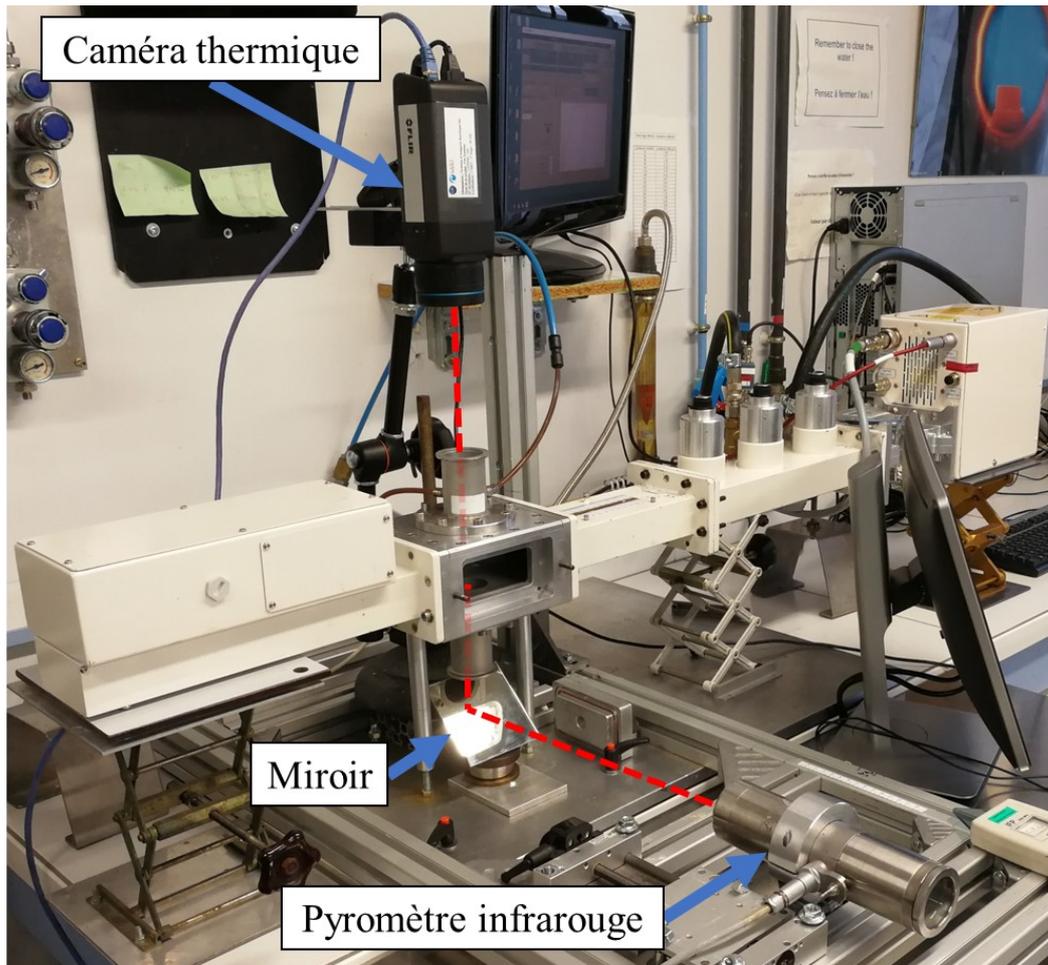


Image enregistrée
par la caméra

Figure 71 : Photographie de la caméra thermique et du pyromètre infrarouge disposés sur le dispositif monomode 2,45 GHz de chauffage assisté ; exemple d'image post-traitée à l'aide du logiciel FLIR ResearchIR

5. Méthodes de caractérisation

5.1. Analyse ThermoMécanique – ATM

L'analyse thermomécanique mesure la variation dimensionnelle d'un échantillon en fonction de la température, du temps et de la force appliquée. La mesure s'effectue à l'aide d'un palpeur (tige en alumine) en contact de l'échantillon. Cette méthode permet de suivre l'évolution du retrait d'un échantillon se dilatant et se densifiant lors d'un cycle thermique (Figure 72). Les analyses thermomécaniques ont été effectuées sous air, en appliquant une légère charge ($\sim 1\text{ g}$), pour assurer le contact entre le palpeur et l'échantillon.

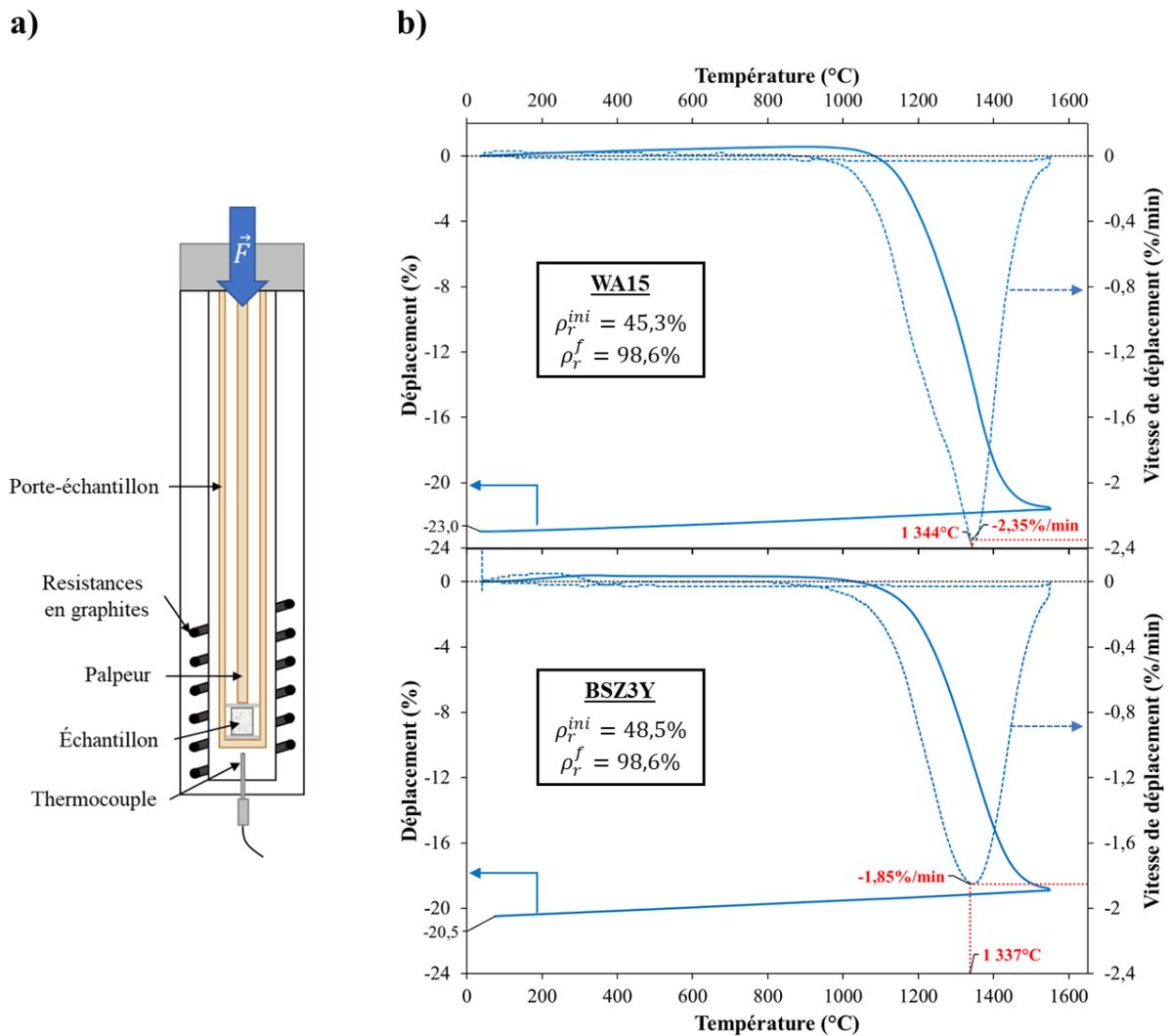


Figure 72 : a) Schéma de la partie interne du système ATM b) Courbes de retrait d'un comprimé d'alumine (WA15) et d'un comprimé de zircon 3Y (BSZ3Y) en fonction de la température, à $25^\circ\text{C}/\text{min}$

5.2. Tomographie par rayons X

La tomographie par rayons X est une technique de caractérisation non destructive. Elle permet la reconstruction d'images de coupe d'un objet. Son principe repose sur l'absorption d'un faisceau de rayons X par la matière [67]. Une source émet un rayonnement X en direction de l'échantillon. En fonction de sa composition locale, l'échantillon absorbe plus ou moins le rayonnement émis. Le rayonnement transmis est enregistré par un détecteur placé après l'échantillon (Figure 73). L'enregistrement est effectué suivant différentes orientations de l'échantillon. Une carte numérique 3D des coefficients d'absorption est ensuite calculée à partir de ces enregistrements. Le traitement numérique de ces cartes permet de visualiser et mesurer des répartitions de composition, d'inclusions ou de pores dans le volume de l'échantillon.

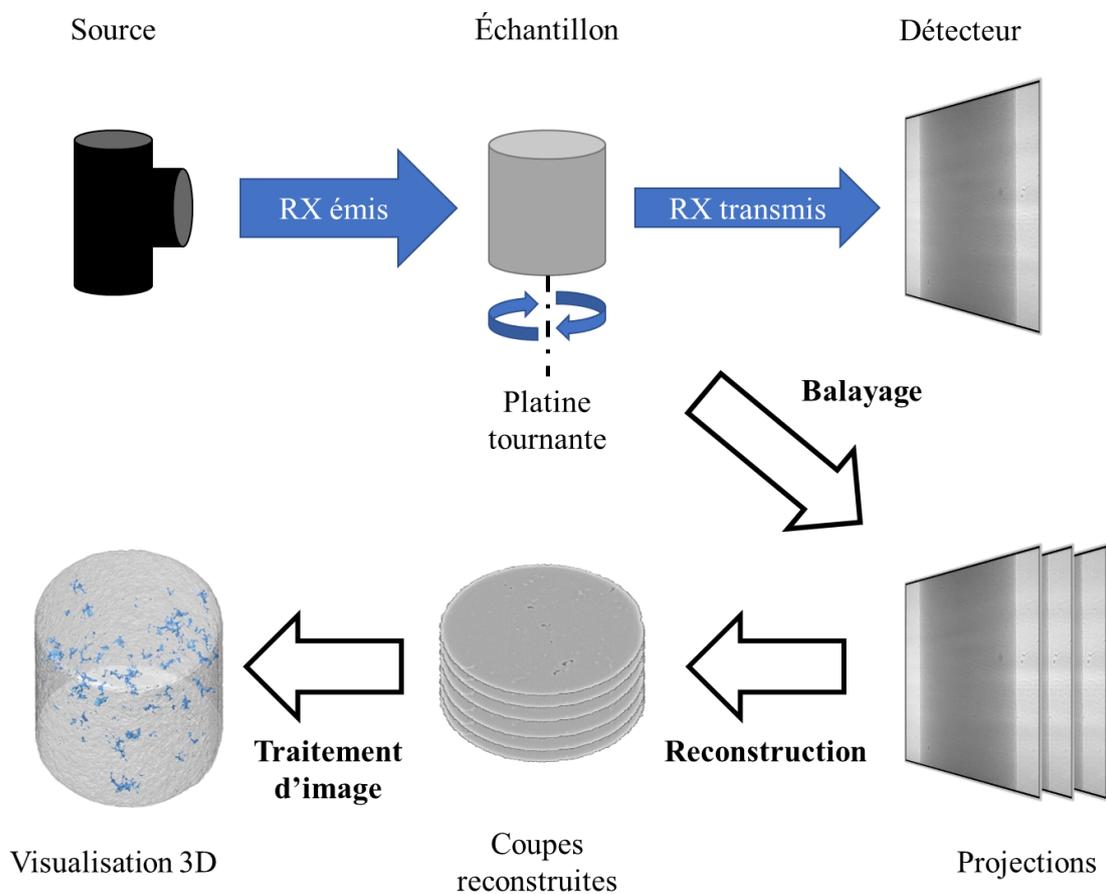


Figure 73 : Principe de la tomographie à rayons X (extrait de la soutenance de thèse de P. Gravier [68])

Dans cette étude, les observations tomographiques ont été effectuées avec une taille de voxel de $2,65 \mu\text{m}$. Tout objet de taille inférieure ne peut pas être observé par cette méthode. Il sera donc impossible d'enregistrer les microporosités. Cependant, les observations tomographiques pourront nous renseigner sur la présence de plus gros défauts comme des macroporosités apparues lors de l'impression.

5.3. Observations microstructurales des pièces frittées

5.3.1. Microscopie électronique à balayage - MEB

Les pièces frittées sont observées après une étape de polissage, sans traitement thermique supplémentaire ni métallisation. Les observations microstructurales ont été effectuées avec un microscope électronique à balayage FEG JSM-7200F de JEOL. Les images sont obtenues grâce à un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BED-C). Ces images sont sensibles aux variations de composition et d'orientation cristalline. Ainsi, il est possible d'observer les grains sans avoir recours à une étape de révélation thermique des joints de grains (Figure 74) qui pourrait potentiellement faire évoluer la microstructure.

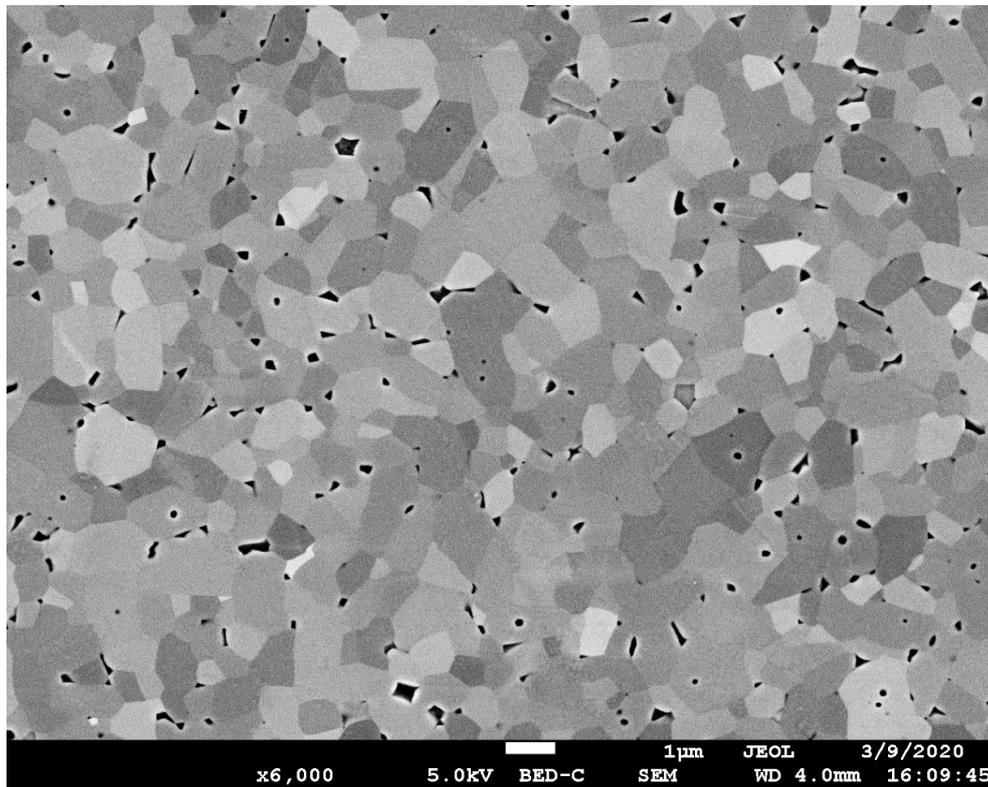


Figure 74 : Image MEB obtenue en électrons rétrodiffusés d'un échantillon d'alumine

5.3.2. Mesure de la taille des grains

La taille des grains des échantillons est estimée grâce à la méthode des intercepts. Cette méthode consiste à tracer des segments de longueur L directement sur l'image de la microstructure. Pour chaque segment, le nombre N de points d'entrée (ou de sortie) d'un grain est compté. Ainsi, on obtient la longueur moyenne des intercepts :

$$\bar{L} = \frac{L}{N} \quad 36$$

La taille des grains est déduite de cette valeur en utilisant une constante de proportionnalité. La valeur communément utilisée, proposée par Mendelson (1969) [69], est 1,56 :

$$\bar{D} = 1,56 \times \bar{L} \quad 37$$

5.3.3. Estimation de la densité de la matrice par traitement d'image

Certains échantillons imprimés présentaient des macroporosités issues de bulles dans la pâte d'impression. La taille de ces pores (plusieurs dizaines à la centaine de microns) ne permet pas leur élimination au cours de l'étape de frittage. Ces échantillons peuvent alors être assimilés à des composites constitués d'une « matrice » matériau + microporosité et d'« inclusions » de macroporosités, comme illustré sur la Figure 75.

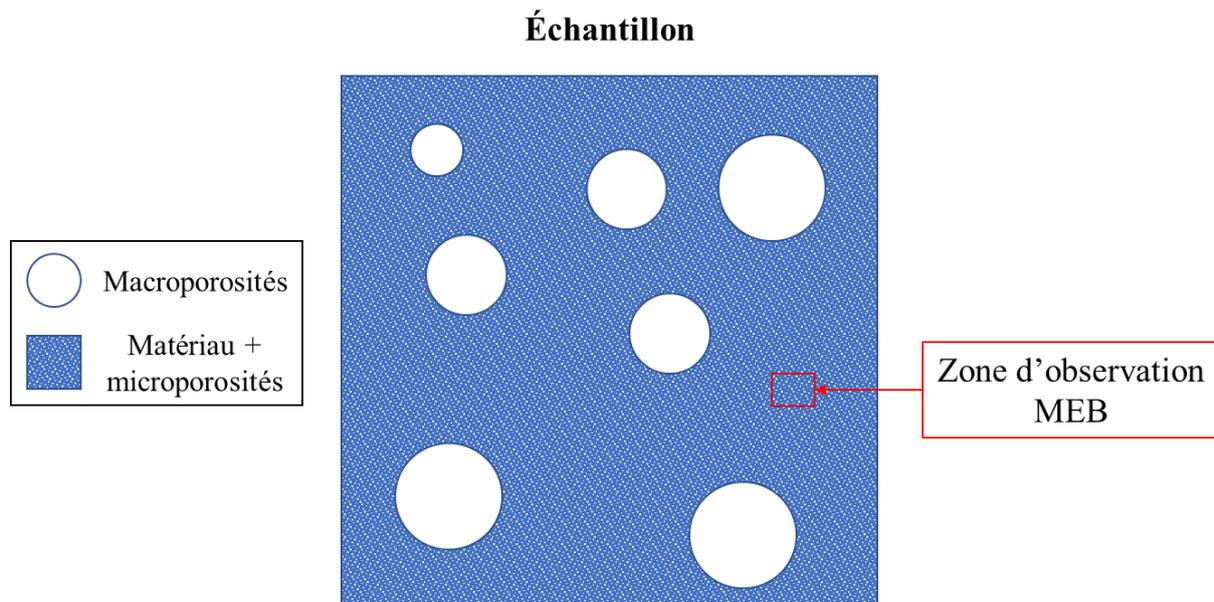


Figure 75 : Illustration d'un échantillon constitué d'une matrice matériau + microporosité et d'inclusions de macroporosités héritées de bulles dans la pâte d'impression

Les mesures de densité par la méthode classique de double pesée d'Archimède, dans l'éthanol, permettent d'accéder à la densité totale de l'échantillon, prenant en compte macro et microporosités. Or, la quantité des macroporosités est directement liée à la qualité de l'impression et est susceptible de varier d'une pièce à l'autre. Cette méthode ne permet donc pas de comparer l'avancée du frittage de plusieurs pièces. Une pièce ayant subi un cycle de frittage menant à une meilleure densification de la matrice pourrait présenter une densité plus faible qu'une pièce dont la matrice est moins dense, mais ne présentant pas de macroporosité. C'est pourquoi une estimation de la densité de la matrice a été effectuée par analyse d'images MEB à l'aide du logiciel ImageJ. Cette mesure locale de la densité permet de ne prendre en

compte que la microporosité, dépendante du cycle de frittage, et d'exclure l'influence des macroporosités, dépendantes de l'étape d'impression. Elle fait l'hypothèse qu'en dehors des macroporosités, la matrice est homogène.

Le traitement d'image est composé d'un léger filtre gaussien (1px) visant à faciliter le seuillage des porosités en gommant le grain de l'image (Figure 76).

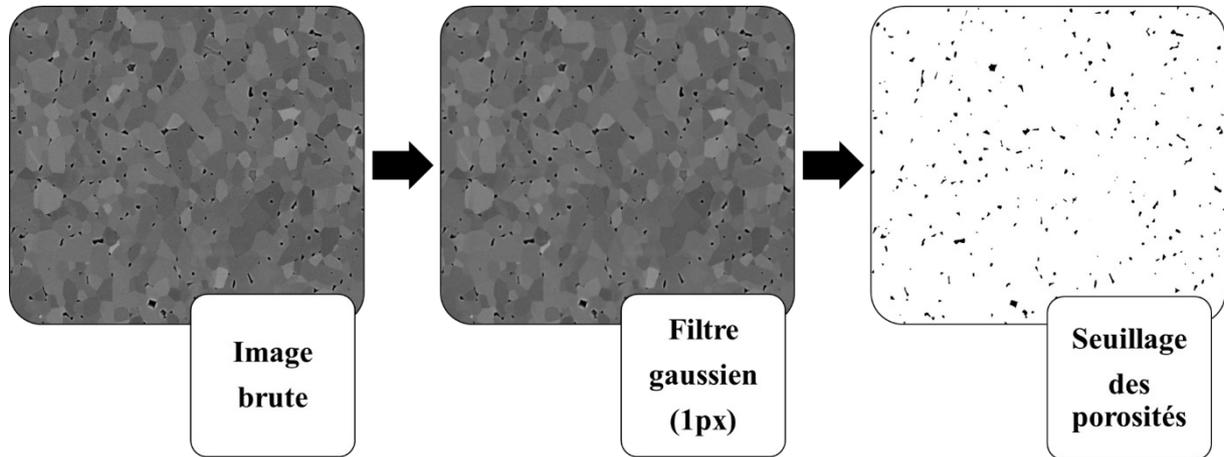


Figure 76 : Traitement des images pour l'estimation de densité de la matrice à partir d'une micrographie

Une fois les porosités seuillées, la densité locale est obtenue par la relation :

$$\rho_r^{matrice} = \frac{S_{blanc}}{S_{blanc} + S_{noir}} \quad 38$$

6. Modélisation du frittage par micro-ondes

6.1. Outil numérique : COMSOL Multiphysics®

Les modélisations numériques ont été effectuées à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics® 5.4. Basé sur la méthode des éléments finis, ce logiciel permet de simuler des phénomènes 3D en couplant différentes « physiques ». Cet outil a permis de simuler les essais de chauffage par micro-ondes dans nos cavités résonantes en couplant les physiques suivantes :

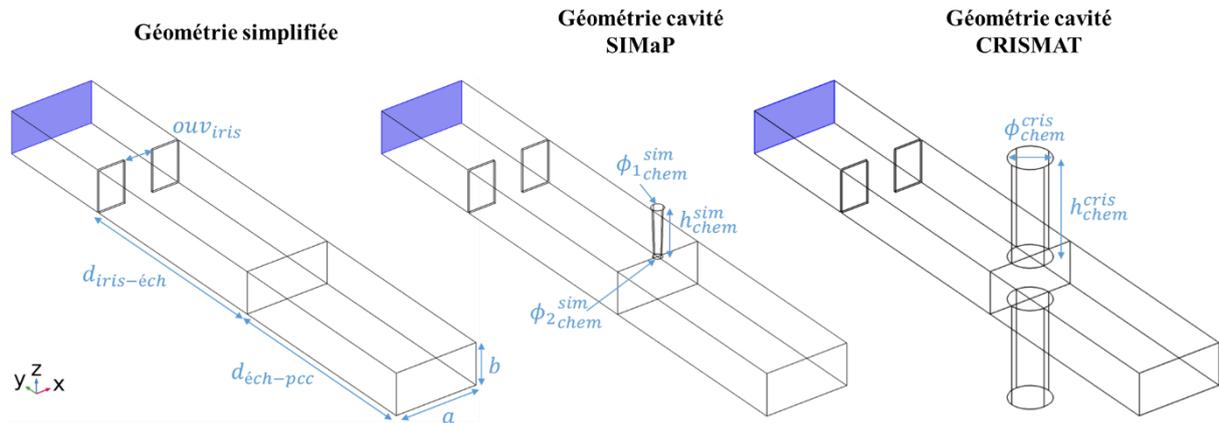
- L'**électromagnétisme**, afin de simuler la répartition du champ électrique dans la cavité et les différents éléments composant la cellule de frittage.
- La **thermique**, qui, couplée au résultat des calculs électromagnétiques, permet de simuler le chauffage par micro-ondes ainsi que les échanges thermiques au sein de la cellule de frittage.
- La **mécanique**, qui couplée au résultat des calculs thermiques, permet de simuler la déformation de l'échantillon sous l'effet de la température et des contraintes qu'il subit.

L'évolution des propriétés matériaux liée au résultat d'un de ces calculs est prise en compte dans les calculs des autres physiques.

Les principes communs des modèles utilisés sont présentés dans cette partie. Les grandeurs physiques utilisées pour les matériaux composant les différents domaines sont fournies en Annexe B, ou ils seront explicités lorsque des résultats de modélisation seront présentés.

6.2. Géométries des cavités 2.45 GHz

En fonction du dispositif considéré, différentes géométries ont été utilisées pour modéliser la répartition du champ électrique. Elles se différencient par le nombre et la taille des cheminées présentes au niveau de la chambre, permettant l'observation de la cellule de frittage au cours d'un essai. Elles ont été comparées à une géométrie simplifiée, considérée comme une cavité « parfaite », ne présentant aucune cheminée. Les géométries des cavités 2,45 GHz sont présentées sur la Figure 77.



Paramètres	Valeur
a	86,36 mm
b	43,18 mm
ouv_{iris}	30 mm
$d_{iris-éch}$	Variable
$d_{éch-pcc}$	Variable
h_{chem}^{sim}	50 mm
$\phi_{1_{chem}}^{sim}$	12 mm
$\phi_{2_{chem}}^{sim}$	9 mm
h_{chem}^{cris}	100 mm
ϕ_{chem}^{cris}	40 mm

Figure 77 : Cavités 2,45 GHz modélisées sous COMSOL

6.3. Calculs électromagnétiques

COMSOL permet de modéliser la répartition du champ électrique dans une cavité grâce aux solutions approchées des équations de Maxwell. L'onde de type TE_{10} et de puissance incidente P_i est introduite par la section d'entrée (en bleu sur la Figure 77) sous la forme d'une condition aux limites appelée « port ». Les autres parois sont considérées comme des conducteurs parfaits ($\sigma \rightarrow \infty$).

Les conditions de résonance sont obtenues en faisant varier la longueur L de l'applicateur, jusqu'à obtenir un maximum d'intensité de champ électrique dans la cavité pour une cavité vide, ou obtenir le maximum de puissance dissipée dans une cavité avec cellule de frittage. La Figure 78 présente les résultats de la répartition de champ électrique à la résonance pour les cavités simplifiée, du laboratoire SIMaP (petite cheminée) et du laboratoire CRISMAT (grandes cheminées).

6. Modélisation du frittage par micro-ondes

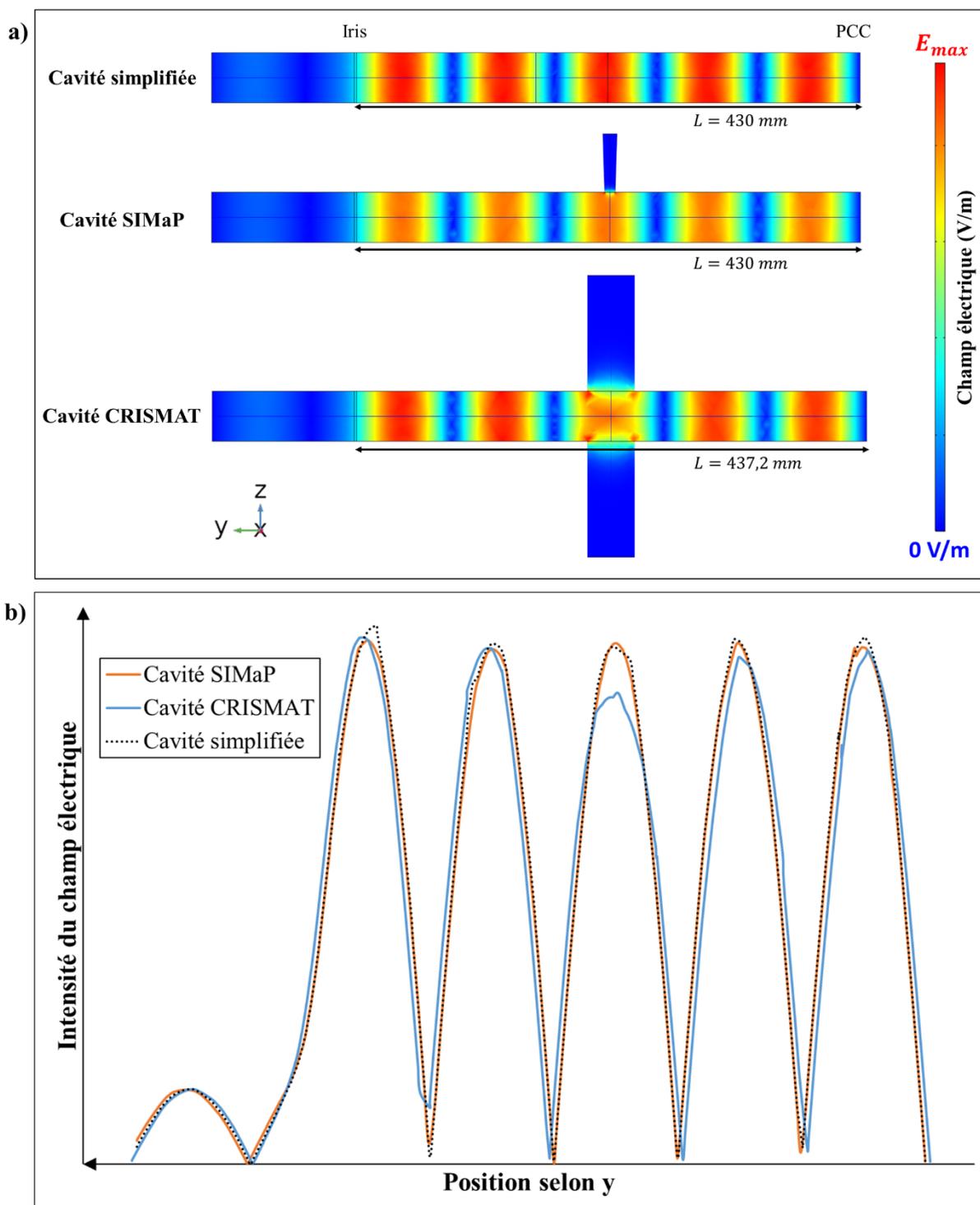


Figure 78 : a) Répartition du champ électrique à la résonance dans les cavités simplifiée, du laboratoire SIMaP et du laboratoire CRISMAT b) Intensité du champ électrique au centre des trois cavités, le long de l'axe y

Les dimensions de la cheminée de la cavité SIMaP ont été choisies pendant la thèse de J. Croquesel (2015) [8] afin de perturber au minimum le champ dans la cavité. Ainsi, le résultat de la répartition du champ est proche de celle d'une cavité parfaite sans cheminée. Dans le cas de la cavité CRISMAT, deux cheminées, de dimensions nettement supérieures, facilitent les

observations de la cellule de frittage. On observe cependant que le champ électrique s'en trouve perturbé. La longueur de résonance L augmente, conséquence de l'augmentation locale de λ_g . Cette augmentation de λ_g , au niveau des cheminées, s'explique par l'augmentation locale de la dimension de la section de la cavité, induisant une augmentation de λ_c (équations 17 et 18). Cette perturbation se traduit par une perte d'intensité moyenne du champ au voisinage des cheminées. Pour les modélisations de la cavité du laboratoire SIMaP, il sera donc acceptable et préférable d'utiliser la géométrie simplifiée. Au contraire, dans le cas de la cavité du laboratoire CRISMAT, la présence des cheminées ne pourra pas être négligée.

On appelle « domaine » un élément géométrique auquel sont associées des propriétés physiques propres. L'air, l'isolation, et l'échantillon sont par exemple trois domaines différents. À partir de la distribution du champ électrique, COMSOL calcule la puissance électromagnétique dissipée en chaque point des différents domaines qui composent la cellule de frittage suivant la relation :

$$Q_e = \sigma E^2 + 2\pi f(\epsilon'' E^2 + \mu'' H^2) \quad 39$$

Dans nos modèles la perméabilité relative des matériaux vaut 1, soit $\mu'' = 0$. Nous considérons que les valeurs de ϵ'' utilisées prennent en compte les pertes par conduction (cf. partie 3.2.2.2 du Chapitre I), et la conductivité électrique des domaines est considérée comme nulle.

6.4. Calculs thermiques

Les transferts thermiques dans les domaines sont décrits par la relation :

$$Q = \rho C_p \frac{\delta T}{\delta t} + \rho C_p u \cdot \nabla T - \nabla \cdot (k \nabla T) \quad 40$$

La source de chaleur Q prend comme la valeur Q_e déterminée par les résultats des calculs électromagnétiques (équation 39). Seuls les domaines constituant la cellule de frittage (isolant, air interne à la boîte isolante, échantillon...) et leur échange avec l'extérieur sont intégrés dans les calculs thermiques (Figure 79). L'air extérieur à la cellule de frittage et les parois de la cavité ne sont donc pas pris en compte dans les calculs thermiques.

6. Modélisation du frittage par micro-ondes

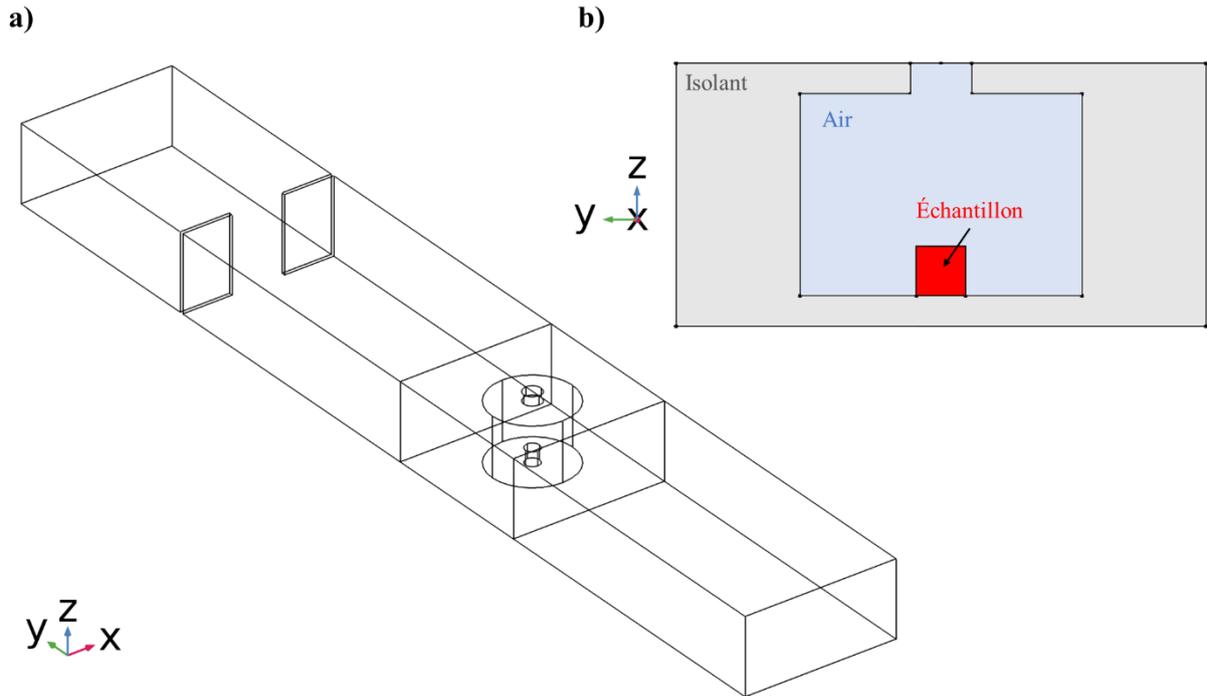


Figure 79 : a) Exemple de modèle avec cellule de frittage b) Coupe de la cellule de frittage et domaines pris en compte dans le problème thermique

Les surfaces externes de la boîte isolante sont soumises aux conditions aux limites d'échanges radiatif et convectif vérifiant :

$$q_{conv} = h(T_{ext} - T) \quad 41$$

$$q_{rad} = \epsilon \sigma_{SB} (T_{ext}^4 - T^4) \quad 42$$

où h est le coefficient d'échange thermique par convection, T_{ext} la température aux conditions limites, ϵ l'émissivité de la surface, et σ_{SB} la constante de Stefan-Boltzmann.

Les transferts de chaleur à l'intérieur de la cellule de frittage se font par conduction et rayonnement. Les échanges radiatifs de surface à surface au sein de la cellule sont calculés en considérant en chaque point le rayonnement émis ($\epsilon e_b(T)$) et le rayonnement reçu (G). Le rayonnement émanant d'une surface est la somme du rayonnement émis et réfléchi, mesuré par la radiosité de surface :

$$J = \underbrace{(1 - \epsilon)G}_{\text{Ray refl}} + \underbrace{\epsilon e_b(T)}_{\text{Ray émis}} \quad 43$$

Et le flux de chaleur radiatif est la différence entre le rayonnement absorbé et émis :

$$q_{rad} = \epsilon(G - e_b(T)) \quad 44$$

Dans ce modèle, les mouvements convectifs, et les échanges associés, de l'air à l'intérieur de la cellule ne sont pas pris en compte. Ces échanges sont considérés comme rapidement négligeables devant les échanges radiatifs dans la cellule de frittage et leur intégration engendrerait des problèmes de convergence numérique ainsi que des temps de calcul longs.

6.5. Calculs des déformations

L'échantillon soumis à chaque instant au champ de température fourni par le calcul thermique précédent se déforme sous l'action des mécanismes de frittage et des contraintes internes induites par les gradients thermiques. Il est important d'évaluer cette déformation, d'une part, parce que la géométrie de l'échantillon influence la distribution du champ électrique et les transferts de chaleur, d'autre part, parce que les paramètres électromagnétiques et thermiques dépendent fortement de la densité du matériau, qui varie avec sa déformation volumique.

Pour calculer de façon rigoureuse la déformation de l'échantillon pendant le chauffage, il faut introduire, dans le module mécanique de COMSOL, la loi de comportement du matériau en cours de frittage. Pour modéliser le frittage dans un schéma de milieu continu, quasiment tous les auteurs utilisent une loi de comportement de type visqueux linéaire avec un terme spécifique décrivant la vitesse de densification de frittage libre [70]–[73]. Cette loi a été introduite dans COMSOL, dans le cadre du projet CERAPIDE, permettant donc une simulation complète du frittage par micro-ondes qui couple les trois physiques pertinentes. Cependant, une telle simulation est difficile à mettre en œuvre, avec des problèmes de convergence numérique et des temps de calcul longs, sans parler des efforts nécessaires pour trouver les paramètres de la loi de comportement de chacune des poudres utilisées [74]. Nous avons donc décidé d'utiliser une approche simplifiée en supposant que le matériau obéit à une pseudo loi thermo-élastique fictive pour décrire de façon approchée les déformations de frittage pendant un essai avec une vitesse de chauffage donnée [75]. Le pseudo coefficient de dilatation thermique α^* de cette loi est déduit d'une courbe de retrait obtenue par ATM avec la relation :

$$\epsilon_{th} = \alpha^*(T - T_0) \quad 45$$

où ϵ_{th} est le retrait à la température T et T_0 est la température de début d'essai. Comme on le voit sur la Figure 80, α^* est le vrai coefficient de dilatation thermique du matériau entre la température initiale et la température de début de retrait de frittage. Ensuite ce coefficient devient négatif, ce qui correspond au retrait de frittage pendant le chauffage. On peut noter que cette approche ne permet pas de décrire un retrait pendant un palier.

6. Modélisation du frittage par micro-ondes

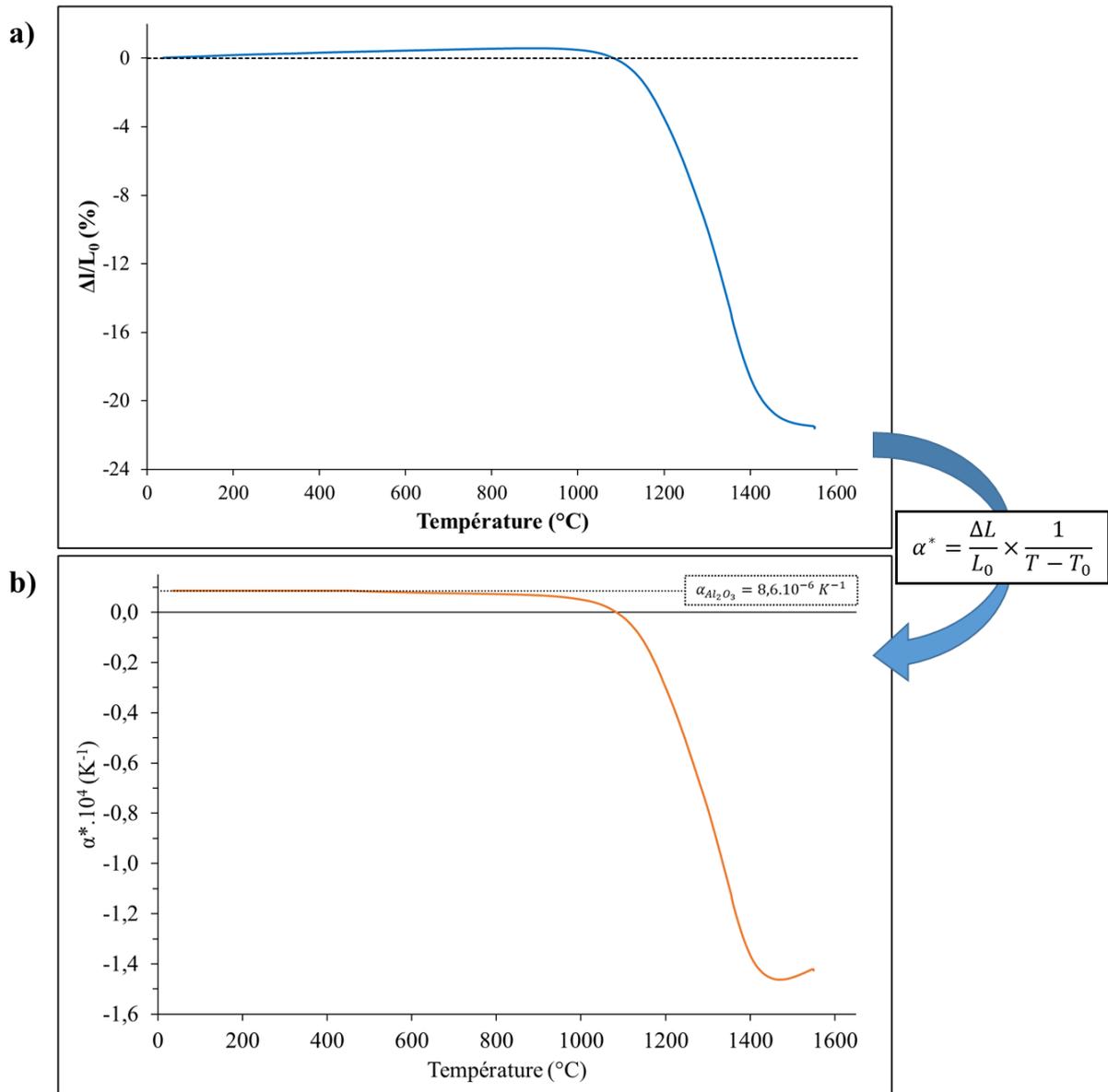


Figure 80 : a) Courbe de retrait d'un échantillon d'alumine obtenue par ATM et b) pseudo coefficient de dilatation équivalent α^* déduit

À chaque pas de temps, la géométrie du modèle est mise à jour pour tenir compte du changement dimensionnel de l'échantillon dans les calculs électromagnétique et thermique, grâce à l'utilisation d'un maillage mobile dans l'échantillon et l'air interne de la cellule.

6.6. Calculs de la densité relative

La densité relative, ρ_r , est calculée à chaque instant et en chaque point de l'échantillon en intégrant l'équation :

$$\frac{1}{\rho_r} \times \frac{d\rho_r}{dt} = -\frac{d\epsilon_{xx}}{dt} - \frac{d\epsilon_{yy}}{dt} - \frac{d\epsilon_{zz}}{dt} \quad 46$$

où $d\epsilon_{ij}/dt$ correspond à la composante ij du tenseur des vitesses de déformations. À $t = 0$, ρ_r vaut ρ_r^{ini} défini par l'utilisateur.

Cette densité est alors relative à la masse volumique théorique à la température ambiante, car les déformations induites par α^* comprennent le retrait de frittage et la dilatation thermique. Afin d'obtenir la densité relative à la température actuelle, il est nécessaire de soustraire la contribution de la dilatation thermique. Le calcul de la densité est alors corrigé, en considérant la dilatation thermique isotrope, suivant :

$$\rho_r^{corr} = \rho_r \times (1 + \alpha(T - T_0))^3 \quad 47$$

où α est le véritable coefficient de dilatation thermique du matériau considéré, calculé à l'aide de sa courbe ATM lors du refroidissement.

L'évolution de la permittivité avec la densification est calculée en chaque point de l'échantillon en utilisant la formule de Lichtenecker validée à partir des équations de Maxwell par Simpkin (2010) [76] :

$$\epsilon_{mel}^* = \prod_{n=1}^N \epsilon_n^* \alpha_n \quad 48$$

où ϵ_{mel}^* est la permittivité effective du mélange, ϵ_n^* la permittivité du composant n , et α_n la fraction volumique du composant n . Ainsi, dans notre modèle l'échantillon est considéré comme un mélange, entre le matériau dense de permittivité ϵ_{mat}^* et des pores de permittivité $\epsilon_{air}^* = 1$, dont la permittivité s'exprime par :

$$\epsilon_{ech}^*(T, \rho_r^{corr}) = \epsilon_{mat}^*(T) \rho_r^{corr} \times \underbrace{\epsilon_{air}^*}_{=1}^{1-\rho_r^{corr}} = \epsilon_{mat}^*(T) \rho_r^{corr} \quad 49$$

L'évolution de la conductivité thermique avec la densité relative est simplifiée à une relation proportionnelle :

$$k(T, \rho_r^{corr}) = \rho_r^{corr} \times k(T, \rho_r = 1) \quad 50$$

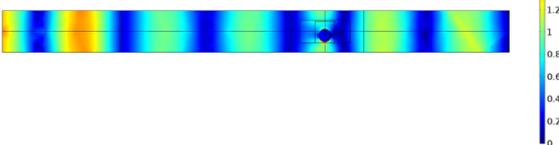
6.7. Régulation d'un cycle thermique

Pour simplifier la géométrie du modèle, les systèmes d'adaptation d'impédance (stubs) n'ont pas été intégrés.

6.7.1. Régulation via déplacement du piston

Afin de simuler une régulation par l'ajustement de la longueur de la cavité via le déplacement du piston de court-circuit (*cf.* partie 2.2), une déformation d'une partie du maillage est utilisée (Tableau 17). De cette façon, il est possible de modifier la géométrie de la cavité dans un calcul temporel.

Tableau 17 : Utilisation du maillage déformé pour simuler la régulation via déplacement du piston, exemple à $t = 0$ et 30 s pour une vitesse de piston de 1 mm/s

t	Maillage	Champ électrique (V/m)
0 s	 <p>Zone déformée</p>	 <p>Modification prise en compte dans le calcul électromagnétique</p>
30 s		

Le déplacement du piston de court-circuit (Δpcc), par rapport à sa position initiale, dans la simulation, est piloté par un calcul PID :

$$\Delta pcc = k_P(T_{set} - T) + k_I \int_{t_0}^t (T_{set} - T) + k_D \left(\frac{\delta T_{set}}{\delta t} - \frac{\delta T}{\delta t} \right) \quad 51$$

avec k_P et k_I en $mm.K^{-1}$ et k_D en $mm.s.K^{-1}$.

6.7.2. Régulation via la puissance incidente

Pour simuler une régulation via l'ajustement de la puissance incidente, il suffit d'exprimer la puissance à l'entrée du port par un calcul PID :

$$P_i = k_P(T_{set} - T) + k_I \int_{t_0}^t (T_{set} - T) + k_D \left(\frac{\delta T_{set}}{\delta t} - \frac{\delta T}{\delta t} \right) \quad (52)$$

avec k_P et k_I en $W.K^{-1}$ et k_D en $W.s.K^{-1}$.

Dans les deux cas, les coefficients PID (k_P, k_I, k_D), et la température à réguler (T), sont choisis par l'utilisateur.

Chapitre III : Chauffage par micro-ondes direct

Ce chapitre se concentre sur l'étude de l'évolution du couplage de nos matériaux au cours d'un cycle de frittage. L'étude bibliographique effectuée dans le Chapitre I prévoit un comportement très différent de nos matériaux. L'alumine présenterait un comportement transparent aux micro-ondes jusqu'à haute température ($\sim 1000^\circ\text{C}$). Cependant, les résultats de Croquesel *et al.* (2016) [45] semblent montrer que son frittage par micro-ondes direct est tout de même possible. Au contraire, la zircone serait capable de coupler rapidement et fortement avec les micro-ondes, rendant la maîtrise de son frittage direct difficile. Ce problème de maîtrise des cycles thermiques pourrait alors être solutionné par l'utilisation d'une cavité automatisée. Ainsi, ce chapitre vise le double objectif : (i) investiguer la viabilité du chauffage direct et (ii) améliorer notre compréhension de l'interaction onde-matière avec l'évolution des propriétés de nos matériaux au cours d'un cycle de frittage. Pour cela, des essais de frittage par micro-ondes direct sont menés sur des comprimés cylindriques d'alumine, de zircone et de composites alumine-zircone. Les interprétations des observations faites au cours de ces essais sont confrontées aux résultats numériques.

1. Chauffage direct de l'alumine

1.1. Cellule de frittage initiale

Afin de limiter les pertes thermiques, les échantillons sont placés dans une cellule isolante. En plus des propriétés thermiques d'un isolant classique (faible conductivité thermique, stabilité chimique et dimensionnelle à haute température, etc.), l'isolant doit perturber au minimum le champ électrique dans la cavité micro-onde, c'est-à-dire que ses propriétés diélectriques doivent tendre idéalement vers celles de l'air. Compte tenu de ces contraintes, les isolants majoritairement utilisés sont des matériaux de faible densité (poreux, fibreux) à base d'aluminosilicates. Dans cette étude, l'isolant utilisé est l'Altraform® KVS 184/400 de RATH, dont les propriétés sont présentées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Propriétés de l'isolant Altraform® KVS 184/400, RATH

Référence	Température maximale d'utilisation	Masse volumique	Composition	Conductivité thermique
Altraform® KVS 184/400	1800°C	400 kg.m ⁻³	78%wt Al ₂ O ₃ 22%wt SiO ₂	[0,17 ; 0,33] W.m ⁻¹ .K ⁻¹

Initialement, la cellule de frittage était un bloc d'isolant creusé d'un cylindre de diamètre 10 mm, soit légèrement supérieur au diamètre des comprimés cylindriques (8 mm), comme illustré sur la Figure 81. Cette géométrie offre une isolation efficace de l'échantillon, à l'exception de la surface supérieure, à cause de l'ouverture nécessaire pour l'observation de l'échantillon par le système de mesure de température.

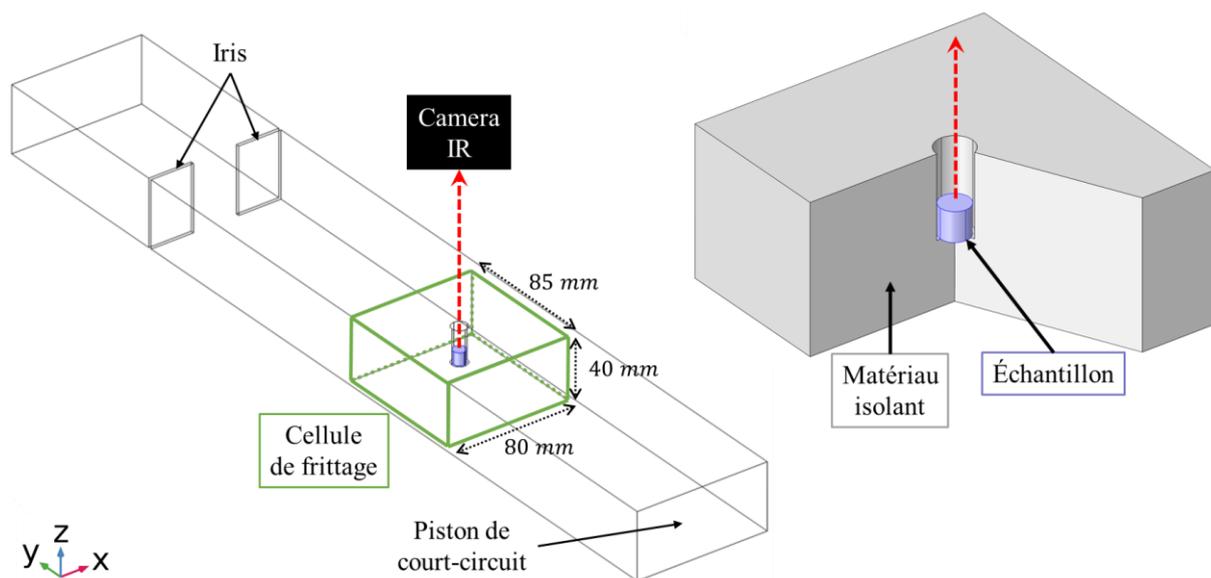


Figure 81 : Illustration de la cellule de frittage initiale dans la cavité micro-onde

1. Chauffage direct de l'alumine

Malgré son caractère supposé transparent, des surchauffes locales de l'isolant, menant à une dégradation de la cellule, ont été observées. La Figure 82 présente des photographies d'une cellule de frittage dégradée. Après l'essai, il y a une fissure dans la cellule ainsi que des zones dégradées sur la paroi de l'alvéole. La cellule a été coupée en deux, suivant la fissure, révélant une fusion partielle de l'isolant tout autour de la paroi de l'alvéole.

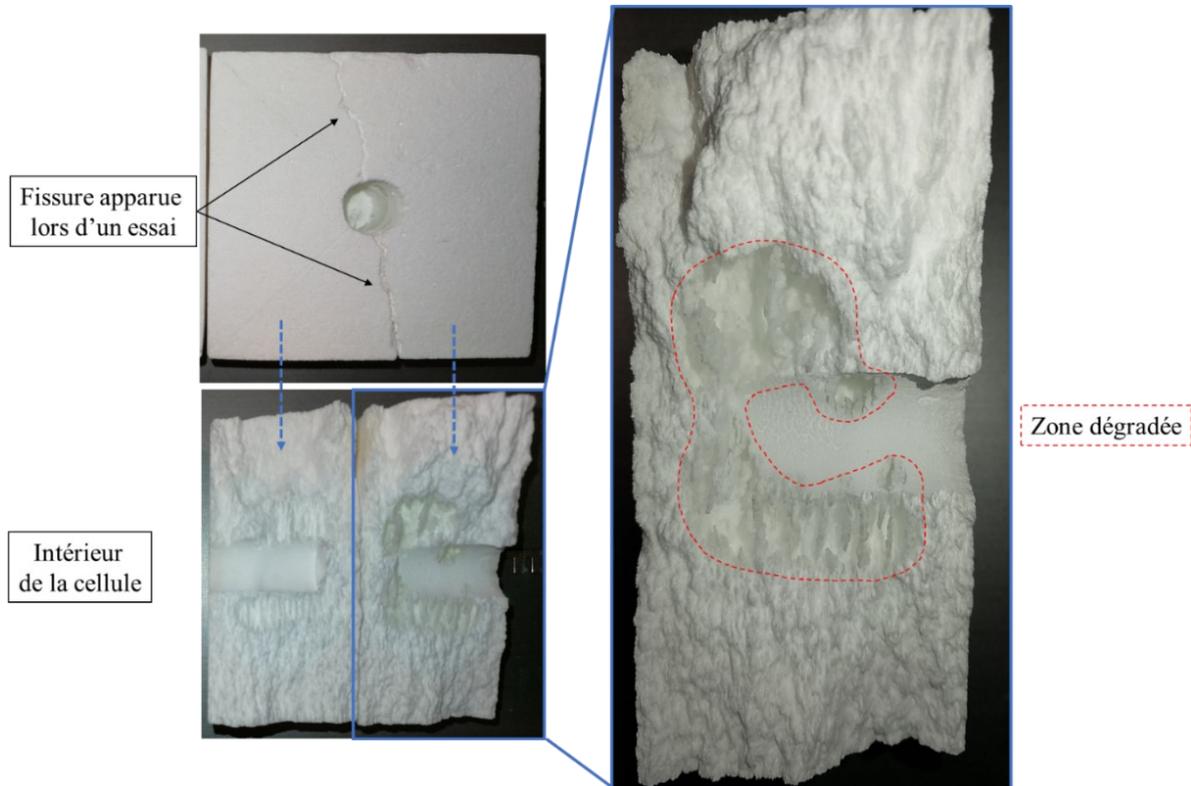


Figure 82 : Photographies d'une cellule de frittage dégradée lors d'un essai micro-onde

La surchauffe de l'isolant, qui mène à sa fusion locale, montre que sa température a dépassé 1800°C . L'observation de la tranche de la cellule montre que la source de chaleur se situe dans le volume de l'isolant et qu'il ne s'agit pas d'un transfert de chaleur de l'échantillon vers la cellule. La cellule aurait donc été chauffée par le rayonnement micro-onde. Afin de valider cette hypothèse, une simulation d'un cycle de frittage a été effectuée à l'aide du modèle présenté dans la partie 6 du Chapitre II. Dans ce modèle, les valeurs de permittivité associées à l'alumine dense, $\epsilon_{mat}^*(T)$, correspondent aux valeurs proposées par la série de l'université de Staffordshire dans l'étude de Batt *et al.* (1995) [36]. L'évolution de la permittivité de l'échantillon avec sa densification est décrite par la loi de mélange présentée dans la partie 6.6 du Chapitre II : $\epsilon_{ech}(T, \rho_r^{corr}) = \epsilon_{mat}^*(T) \rho_r^{corr}$. L'isolant étant majoritairement composé d'alumine, les valeurs de ϵ_{mat}^* utilisées pour la cellule correspondent aussi aux valeurs utilisées pour l'échantillon. Cependant, pour l'isolant, ρ_r^{corr} est remplacé par une faible valeur fixe de densité relative, traduisant le caractère poreux de l'isolant. Dans les simulations que l'on présentera ici, cette valeur a été fixée à 0,16, ce qui signifie que 84% de l'isolant est constitué d'air. L'évolution des permittivités de l'alumine dense et de l'isolant poreux est présentée sur la Figure 83.

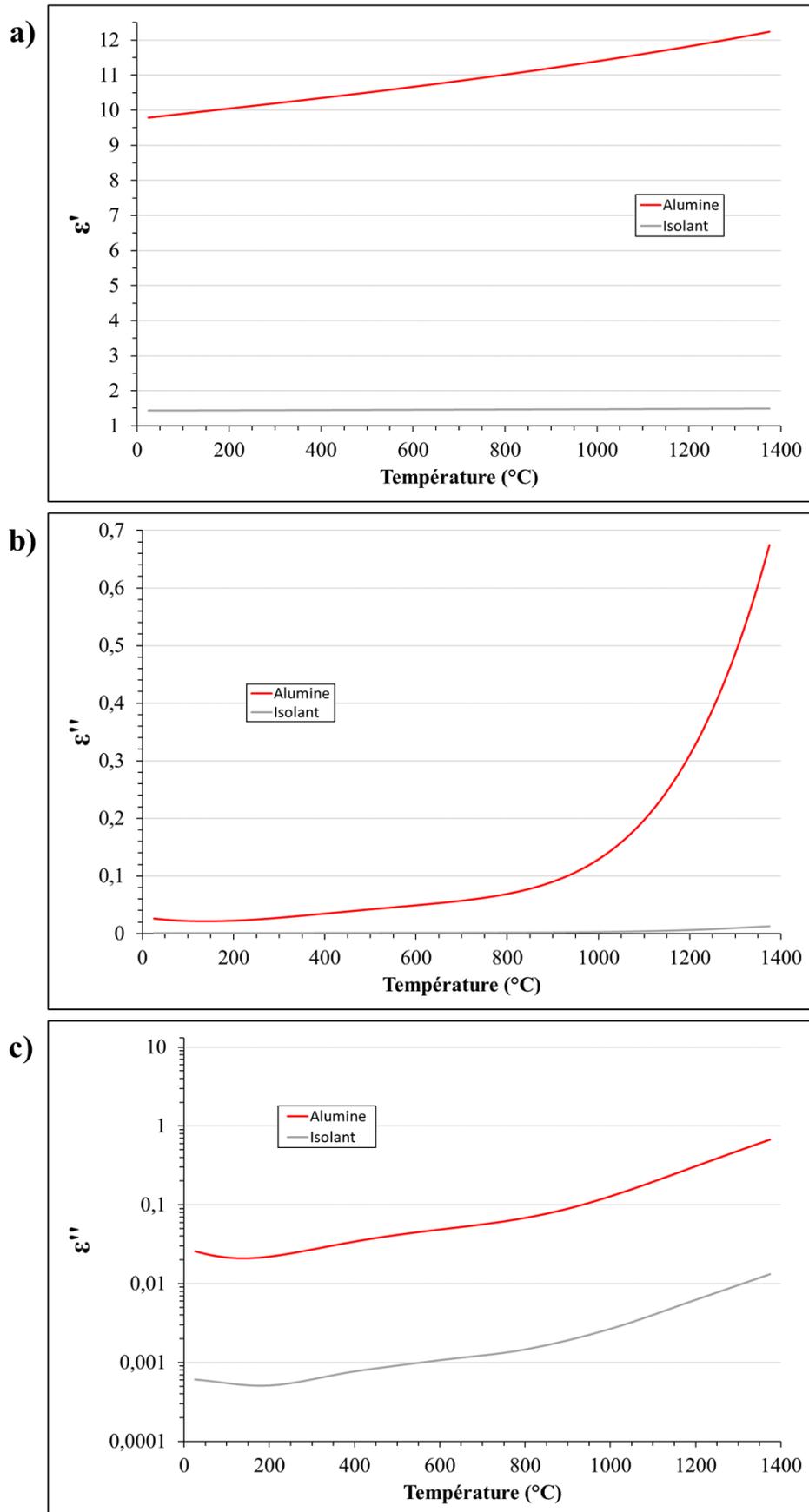


Figure 83 : Évolution en fonction de la température, des valeurs a) de ϵ' et b) et c) de ϵ'' pour l'alumine dense et l'isolant thermique utilisée dans la simulation du chauffage direct

1. Chauffage direct de l'alumine

À partir de ces valeurs, un essai de frittage à $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1500°C a été simulé. La régulation se fait par l'ajustement de la position du piston de court-circuit de sorte que la température maximale sur la surface supérieure de l'échantillon ($T_{\text{surfechmax}}$) suive la consigne (T_{set}). La Figure 84 présente les résultats de la simulation. Sur le graphique a), sont tracés les températures **maximales** à la surface de l'échantillon, dans le volume de l'échantillon (T_{echmax}) et dans le volume de la cellule isolante (T_{isomax}), en fonction du temps. Sur le graphique b), sont tracés l'évolution de la puissance dissipée dans l'échantillon (Pd_{ech}), dissipée dans l'isolant (Pd_{iso}) et totale (Pd_{tot}).

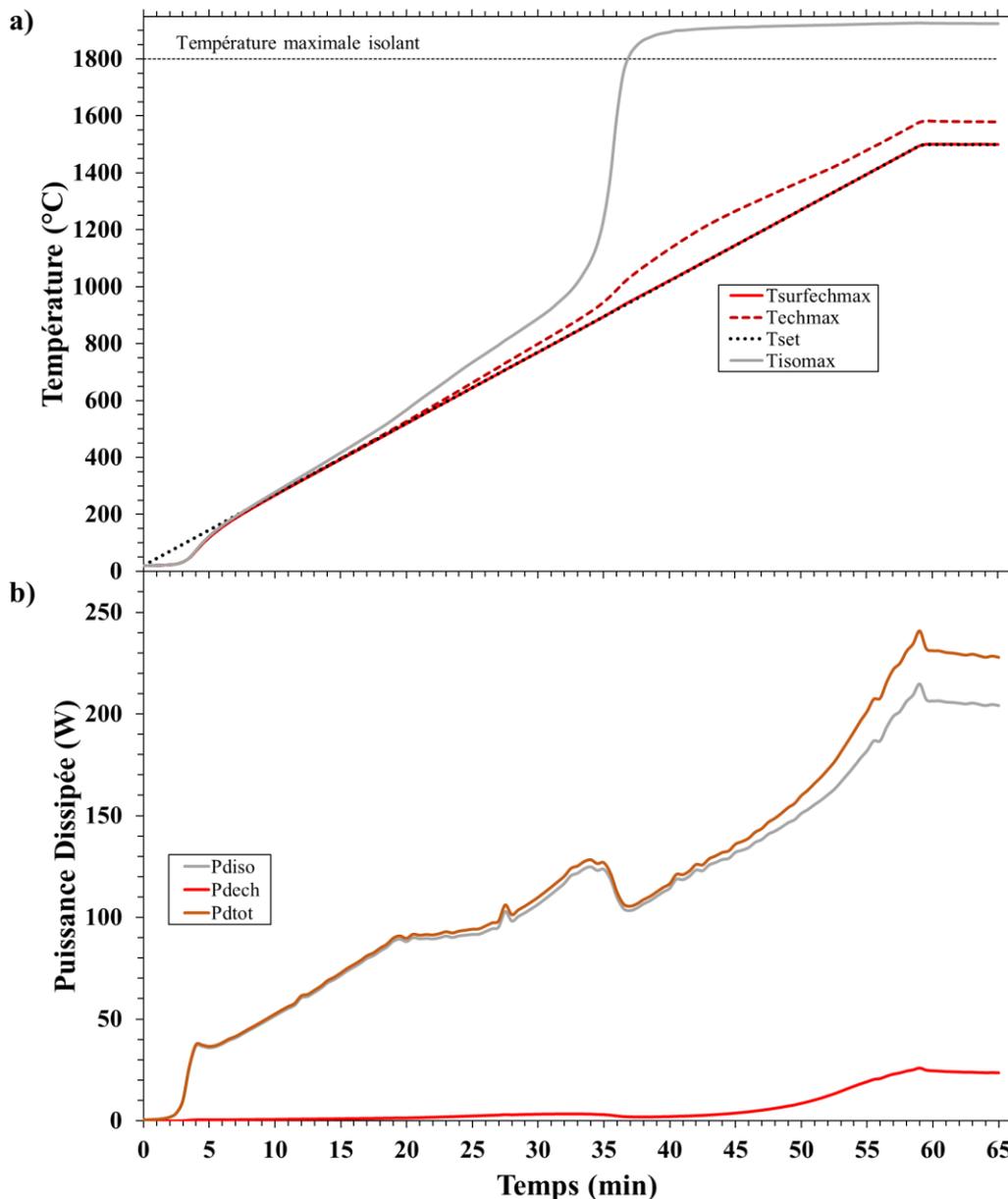


Figure 84 : Évolution a) des températures maximales dans l'isolant (T_{isomax}), à la surface supérieure de l'échantillon ($T_{\text{surfechmax}}$), dans l'échantillon (T_{echmax}) et la température de consigne (T_{set}) et b) des puissances dissipées dans l'isolant (Pd_{iso}) et dans l'échantillon (Pd_{ech}) d'après la simulation numérique

Malgré un ϵ'' beaucoup plus faible que celui de l'échantillon, l'isolant dissipe la majeure partie de l'énergie micro-onde tout au long de l'essai. Ceci s'explique par un volume de la cellule nettement plus grand que celui de l'échantillon. Néanmoins, la faible conductivité thermique de l'isolant limite sa capacité à dissiper la chaleur produite par l'absorption du rayonnement micro-onde. Cela se traduit par l'apparition, tôt dans le cycle, d'une zone plus chaude dans l'isolant que dans l'échantillon. Cette augmentation locale de la température de l'isolant augmente sa capacité à dissiper l'énergie micro-onde. Par conséquent, un emballement de la température localisé dans l'isolant, un point chaud, peut être observé (Figure 85). Cet emballement peut conduire localement à une température supérieure au point fusion de l'isolant et provoquer sa dégradation prématurée.

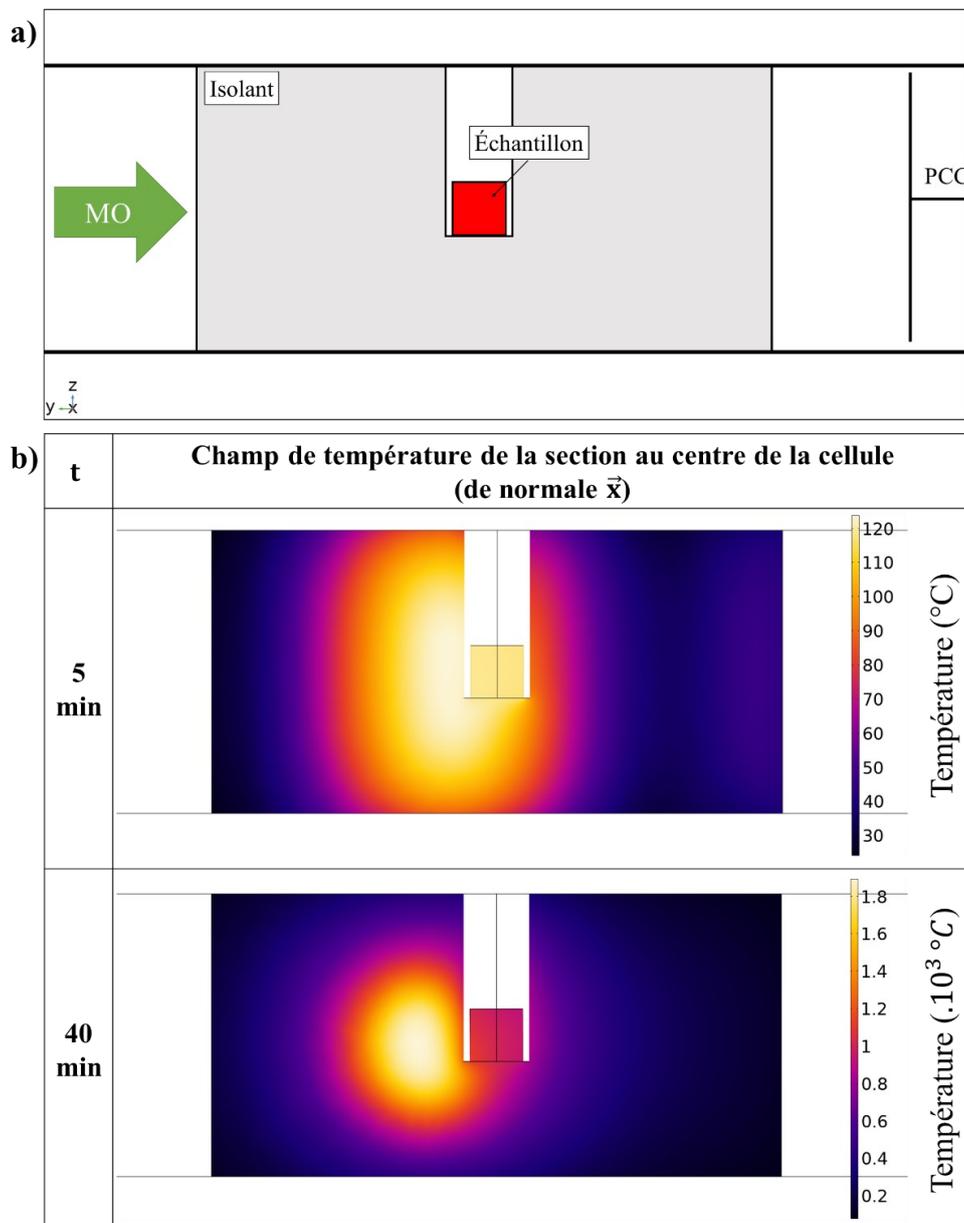


Figure 85 : a) Schéma de la vue de la section au centre de la cellule, de normale \vec{x} et b) champ de température dans l'isolant et l'échantillon, à différents temps, issus de la simulation du chauffage direct de l'alumine

1. Chauffage direct de l'alumine

Les résultats de la simulation sont donc cohérents avec les observations expérimentales. On en déduit que malgré une permittivité imaginaire faible, l'isolant est susceptible de dissiper de l'énergie micro-onde. Étant donné la faible capacité de couplage de l'alumine, il est nécessaire, pour chauffer l'échantillon, d'appliquer un champ électrique intense dans la cavité, ce qui favorise ainsi l'échauffement de l'isolant. Des points chauds peuvent alors apparaître et mener à la dégradation de l'isolant, et ce malgré un chauffage relativement lent pour un procédé micro-onde ($25^{\circ}\text{C}/\text{min}$). C'est pourquoi une nouvelle cellule de frittage a été conçue pour limiter l'interaction de l'isolant avec le champ.

1.2. Cellule de frittage n°2

Afin de limiter la présence d'isolant à l'amplitude maximale du champ électrique, l'alvéole de la cellule de frittage a été largement agrandie (Figure 86). Cette alvéole présente alors un diamètre de l'ordre de 46 mm . L'épaisseur de l'isolant, sous l'échantillon, est de l'ordre de 5 mm . Le haut de la cavité est fermé par un couvercle, constitué du même isolant, d'épaisseur 5 mm , et percé d'une ouverture de diamètre 10 mm , permettant l'observation de l'échantillon.

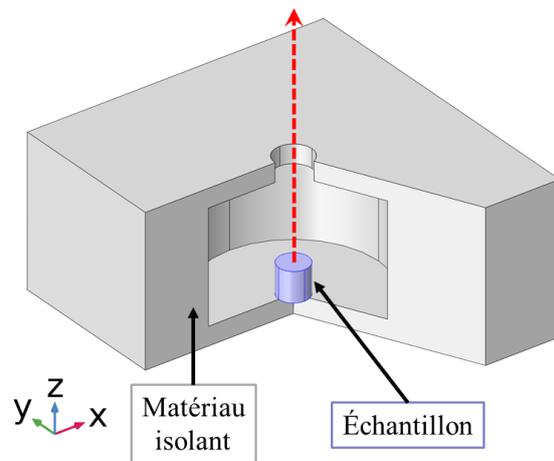


Figure 86 : Illustration de la cellule de frittage n°2

La simulation d'un essai de frittage, avec les mêmes paramètres que précédemment (partie 1.1), a été effectuée avec cette nouvelle géométrie de cellule. Les résultats sont présentés sur la Figure 87 et la Figure 88. Bien que la puissance dissipée totale soit équivalente au cas de la cellule initiale, on observe que les contributions de la cellule et de l'échantillon sont nettement différentes. La proportion de puissance dissipée dans l'échantillon est bien supérieure qu'avec la géométrie initiale. En fin d'essai, la puissance est d'ailleurs majoritairement dissipée dans l'échantillon. Aucun emballement thermique n'est observé dans la cellule. Cette géométrie permet effectivement de favoriser le couplage de l'échantillon par rapport à l'isolant. Cependant, la puissance nécessaire pour chauffer l'échantillon est largement supérieure avec cette configuration. En effet, les pertes par rayonnement de l'échantillon sont beaucoup plus importantes avec cette géométrie dont les parois plus éloignées sont plus froides. La cellule est donc moins efficace en termes d'isolation thermique. Cela se traduit par l'apparition d'un gradient thermique dans l'échantillon plus fort qu'avec la cellule initiale. La base de l'échantillon, en contact avec la cellule est nettement mieux isolée que ses autres surfaces, et en particulier que sa surface supérieure, qui fait face à l'orifice pour la visée de mesure de température. Ce gradient thermique conduit, d'après la simulation, à un retrait hétérogène au cours du frittage, visible à $t = 50\text{ min}$ sur la Figure 88.

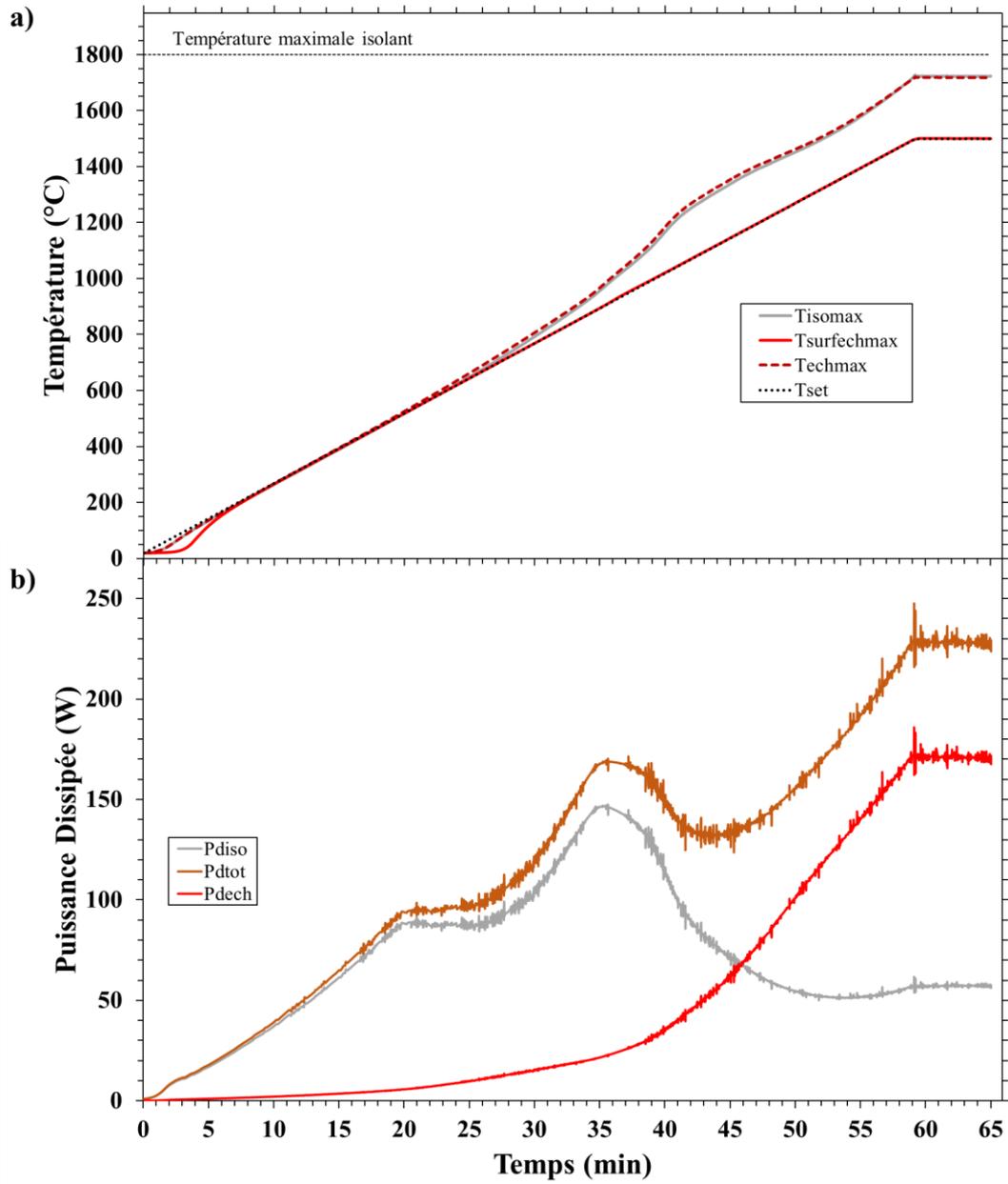


Figure 87 : Évolution a) des température et b) des puissances dissipées dans l'isolant et dans l'échantillon avec la cellule n°2, d'après la simulation numérique

1. Chauffage direct de l'alumine

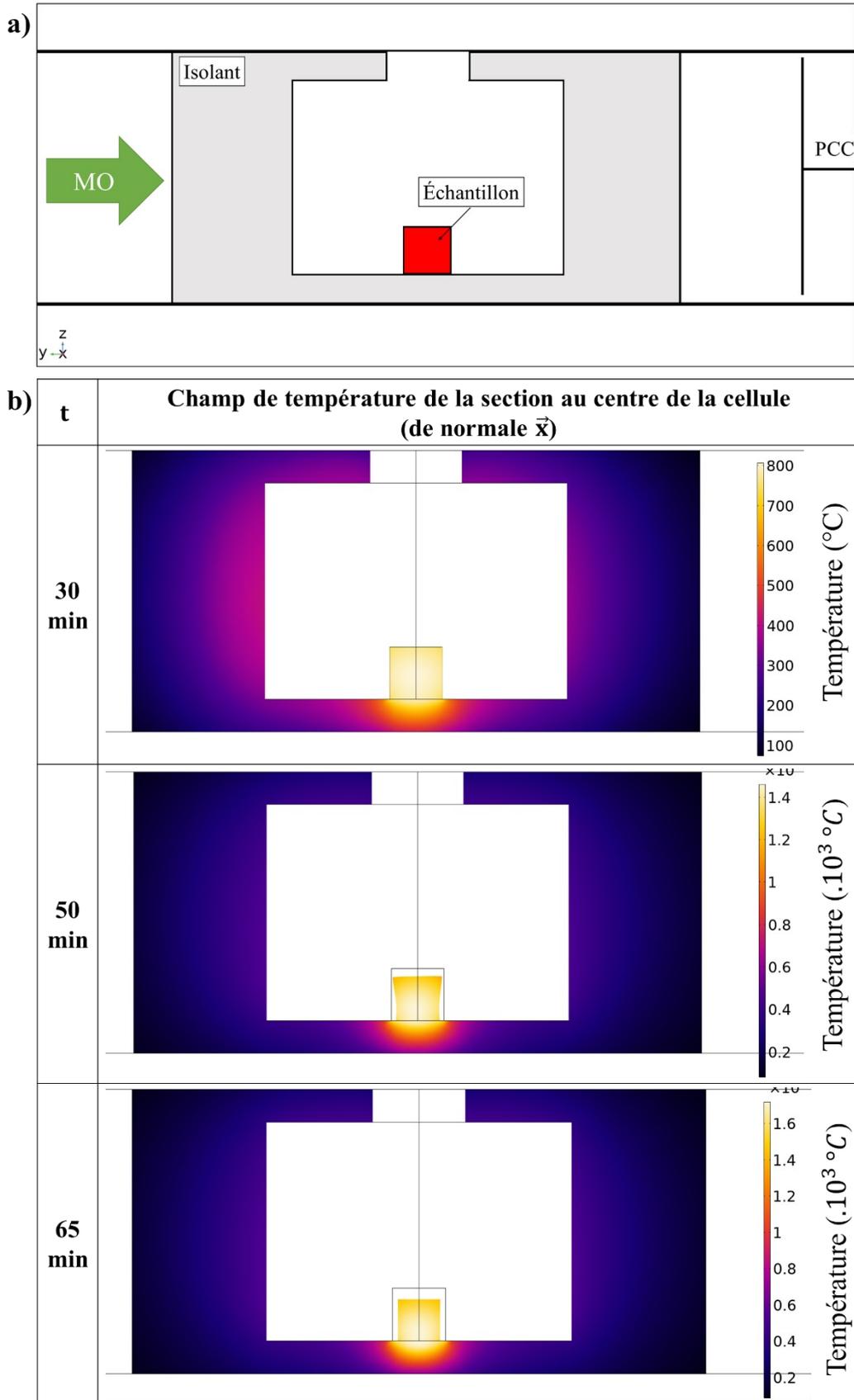


Figure 88 : a) Schéma de la vue de la section au centre de la cellule, de normale \vec{x} et b) champ de températures dans l'isolant et l'échantillon, à différents temps, issus de la simulation du chauffage direct de l'alumine avec la cellule n°2

Un essai a donc été mené dans cette nouvelle cellule. Le cycle thermique était composé de trois rampes, $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1300°C , $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1400°C et $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1500°C , suivies d'un palier de 10 min. Le cycle est présenté sur la Figure 89. Le cycle a pu être suivi de façon précise grâce à l'automatisation du déplacement du piston de court-circuit. Il a permis d'obtenir un échantillon fritté avec une densité relative de 98,7%. On remarque cependant que la puissance dissipée au cours de l'essai est nettement supérieure aux valeurs de la simulation. Bien qu'une différence soit effectivement attendue, du fait que la simulation ne prend pas en compte les pertes par convection, l'écart obtenu semble excessif. De plus, au cours de l'essai un rayonnement important de la cellule isolante a pu être observé, ainsi que la dégradation de la paroi de l'alvéole. On en conclut que cette géométrie n'a pas permis de limiter suffisamment le couplage de la cellule. Les différences observées entre la simulation et l'expérience peuvent s'expliquer par les raisons suivantes.

- Les pertes par convection ne sont pas négligeables dans cette géométrie. L'intensité de champ nécessaire au suivi du cycle a été sous-estimée dans la simulation. Lors de l'essai, le champ électrique est plus intense, ce qui favorise le couplage de la cellule et mène à sa surchauffe.
- Les valeurs de permittivité choisies sous-estiment la capacité de couplage de l'isolant et/ou surestiment celle de l'échantillon.

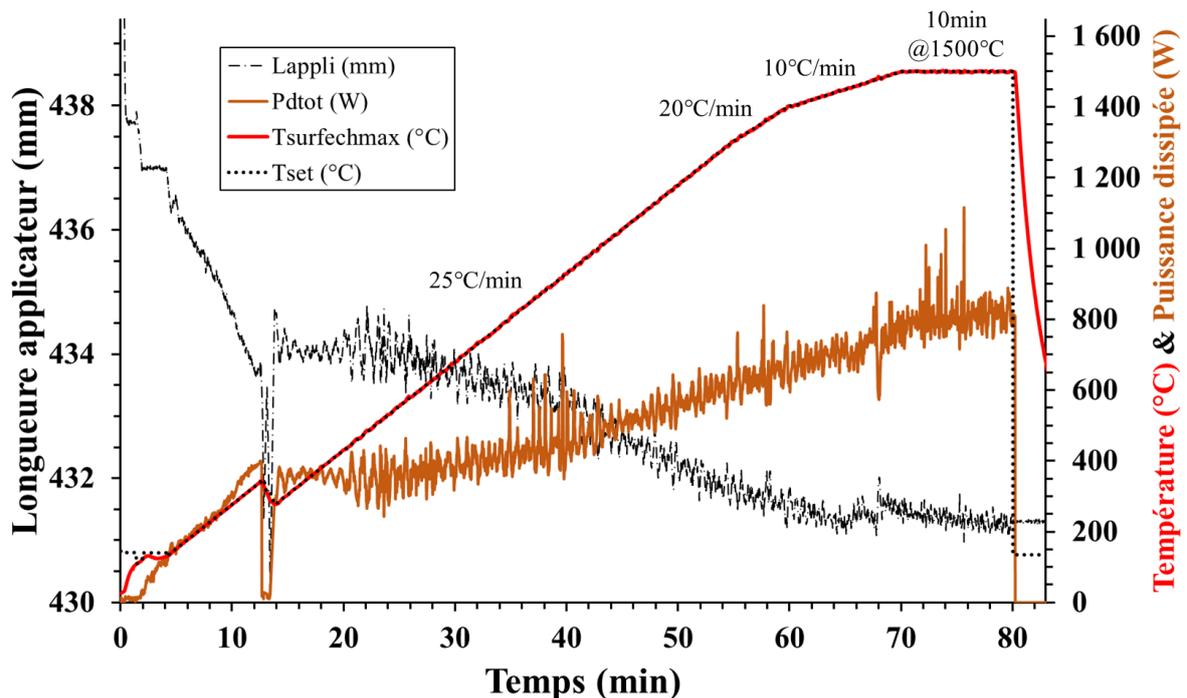


Figure 89 : Cycle de frittage d'un cylindre d'alumine dans la cellule n°2, en cavité résonante 2,45 GHz

Suite à ces résultats, une dernière configuration de cellule a été considérée, visant toujours à limiter l'interaction de l'isolant avec le champ, mais en améliorant l'isolation de l'échantillon.

1.3. Cellule de frittage n°3

Dans cette configuration, la cellule de frittage n°2 est conservée. Cependant, afin de limiter les pertes thermiques de l'échantillon, un anneau d'isolant a été ajouté autour de l'échantillon (Figure 90). L'anneau a une épaisseur de 7 à 8 mm et une hauteur de 10 mm. L'objectif est de limiter le volume de l'anneau pour que réduire son couplage avec le champ.

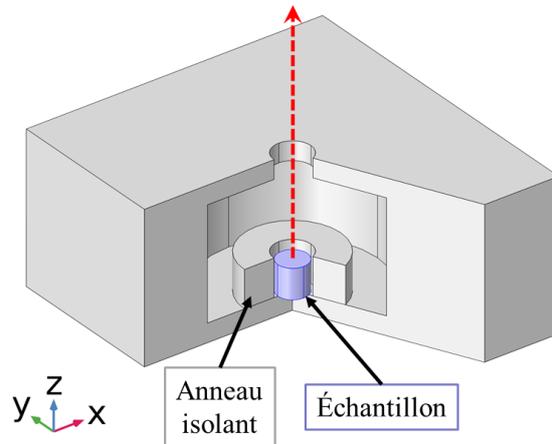


Figure 90 : Illustration de la cellule de frittage n°3

Cette configuration a permis de réaliser un cycle thermique (Figure 91) à $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1500°C , et de densifier l'échantillon à près de 96%, avec une puissance dissipée totale nettement inférieure à celle de la configuration précédente. Cependant, les images prises par la caméra thermique montrent que très tôt dans le cycle, l'environnement de l'échantillon est plus chaud que celui-ci. L'anneau d'isolant joue le rôle d'un suscepteur. La faible capacité de couplage de l'alumine rend donc impossible son chauffage direct, du moins avec cet isolant thermique, qui, malgré son supposé faible ϵ'' , couple avec le rayonnement micro-onde.

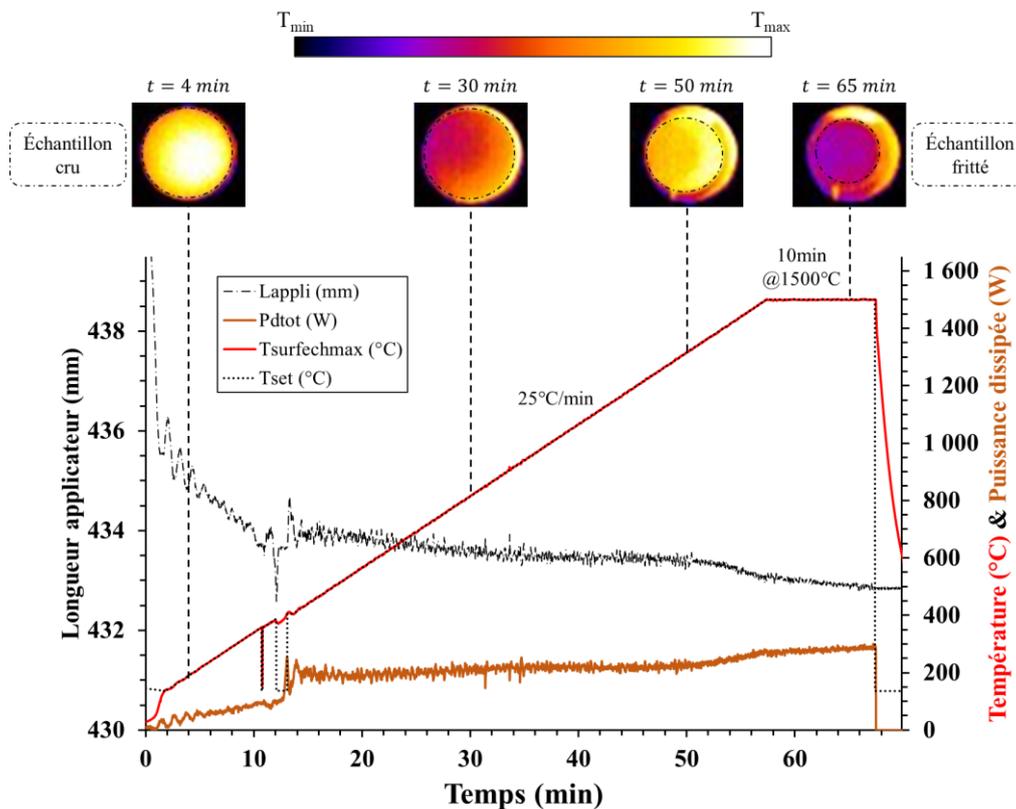


Figure 91 : Cycle de frittage d'un cylindre d'alumine dans la cellule n°3, en cavité résonante 2,45 GHz

1.4. Conclusion

L'alumine est un diélectrique couplant faiblement avec le champ, souvent qualifiée de transparente aux micro-ondes. Pour le chauffer directement par micro-ondes, il est nécessaire de lui appliquer un champ de forte intensité. En plus des risques de formation d'arcs électriques, la présence d'un champ électrique intense est susceptible de chauffer d'autres éléments à faible ϵ'' , tels que le réfractaire isolant. C'est ce phénomène qui a été observé avec notre isolant thermique poreux de type aluminosilicate. Dans nos essais de frittage 'direct' de l'alumine, l'isolant dissipe suffisamment d'énergie micro-onde pour se comporter comme un suscepteur vis-à-vis de l'échantillon. Cependant, sa faible conductivité thermique favorise la création de points chauds pouvant mener à sa dégradation. Ce n'est donc pas un suscepteur convenable pour des cycles de frittage courts. Ces résultats nous conduisent à reconsidérer le caractère 'direct' du frittage de l'alumine présenté par Croquesel *et al.* (2016) [45], qui utilisaient une cellule dont la géométrie correspond à notre configuration initiale. Cependant, les auteurs ont utilisé un autre isolant, le Fiberfrax® Duraboard® 1600. Bien que ce soit aussi un aluminosilicate, la proportion de silice le composant est plus importante que pour notre isolant ($\sim 40\%wt$ contre $22\%wt$), et sa densité est deux fois moindre (200 kg/m^3). Malgré sa plus faible limite d'utilisation (1600°C), il est peut-être plus adapté au chauffage direct de l'alumine. Cependant, les valeurs de puissance dissipée lors des essais reportés dans les travaux de thèse de Croquesel *et al.* (2015) [8] sont suffisamment élevées pour confirmer une absorption significative du rayonnement micro-onde par la cellule.

2. Chauffage direct de la zircone

2.1. Instabilités du frittage direct de la zircone

Des essais de frittage direct des comprimés cylindriques de zircone ont été effectués dans la cellule n°2, afin de limiter l'interaction de la cellule avec le champ. La Figure 92 présente un exemple typique de frittage de la zircone, dans ces conditions, à $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

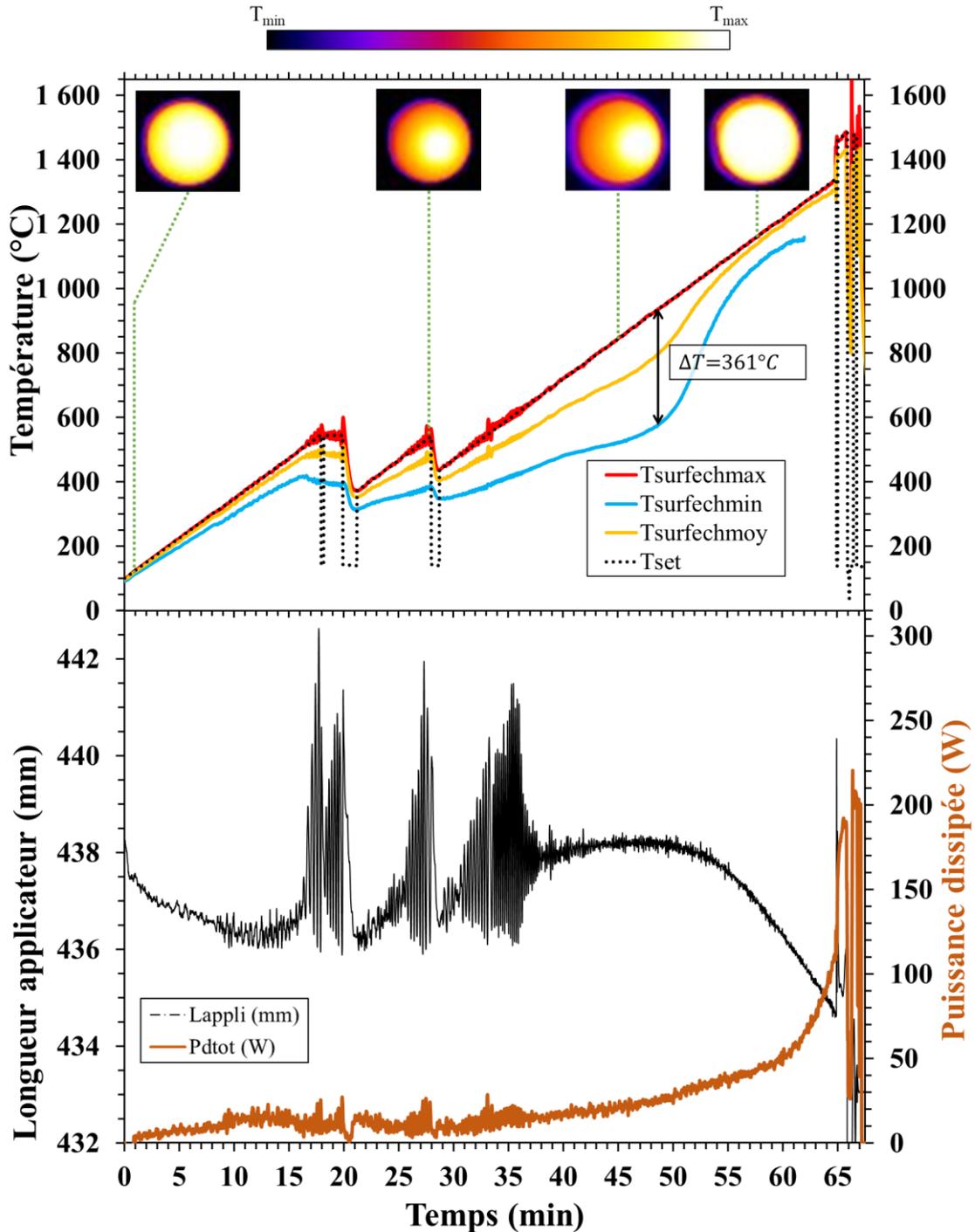


Figure 92 : Essai de frittage direct d'un compact de zircone 3Y a) températures maximale, moyenne et minimale de la surface supérieure de l'échantillon relevées par la caméra thermique b) longueur de l'applicateur et puissance dissipée

- **Entre T_{amb} et $500^{\circ}C$** : le cycle est très bien suivi avec moins de $30 W$ de puissance dissipée. Cela montre que la zircone couple suffisamment pour être chauffée directement. Les images relevées par la caméra thermique sont cohérentes avec un chauffage direct : l'échantillon rayonne plus que son environnement et le centre de la surface rayonne plus que sa périphérie.
- **Entre 500 et $700^{\circ}C$** : la régulation n'est pas maîtrisée. Le système essaye d'ajuster la longueur de la cavité pour réduire l'intensité du champ en réponse à la forte accélération du chauffage de l'échantillon. Au cours de l'essai, la régulation a dû être arrêtée (visible sur le graphique a) par les discontinuités de T_{set}) pour ajuster les coefficients PID afin d'éviter l'emballement thermique. Malgré les modifications des valeurs de PID, les résultats de régulation de la température n'ont pas été satisfaisants. C'est aussi dans cette gamme de température qu'un gradient thermique à la surface de l'échantillon est observé par la caméra thermique.
- **Entre 700 et $1000^{\circ}C$** : le système parvient à reprendre la maîtrise du chauffage. Le gradient thermique à la surface de l'échantillon persiste et s'intensifie. La différence entre les températures maximale et minimale relevées par la caméra thermique à la surface de l'échantillon peut dépasser $300^{\circ}C$.
- **Entre $1000^{\circ}C$ et $\sim 1350^{\circ}C$** : Le champ de température à la surface de l'échantillon s'homogénéise et le gradient thermique disparaît. L'intensité du champ est d'abord progressivement augmentée dans la cavité afin de suivre le cycle, jusqu'à dissiper une cinquantaine de watts aux alentours de $1200^{\circ}C$ ($t \sim 60 \text{ min}$). Le retrait de l'échantillon est alors observé et la puissance dissipée totale augmente beaucoup plus rapidement jusqu'à atteindre une centaine de watts aux alentours de $1350^{\circ}C$ ($t \sim 64 \text{ min}$).
- **Au-delà de $\sim 1350^{\circ}C$** : un plasma se forme systématiquement et empêche la poursuite du cycle. Une fois la cellule refroidie, il est courant d'observer la dégradation de la cellule isolante à la base de l'échantillon.

Cette configuration ne nous a pas permis de fritter de compact de zircone à cause de la maîtrise difficile du chauffage entre 500 et $700^{\circ}C$, mais aussi du fait de l'impossibilité d'atteindre des températures supérieures à $1300^{\circ}C$. De plus, les échantillons obtenus à l'issue de ces essais involontairement interrompus présentent une déformation très hétérogène, avec un cœur nettement plus dense que le reste de l'échantillon, ainsi que de multiples fissures. La Figure 93 montre la coupe axiale d'un cylindre de zircone 3Y observé par microscopie optique après un essai de frittage direct par micro-ondes.

2. Chauffage direct de la zircone



Figure 93 : Coupe axiale d'un cylindre de zircone 3Y observé par microscopie optique après un essai de frittage direct par micro-ondes. La partie centrale de l'échantillon s'est désolidarisée du reste de la pièce lors de sa découpe.

Afin de comprendre l'origine de ces difficultés, l'essai a été simulé numériquement.

2.2. Modélisation du frittage direct de la zircone

Comme pour l'alumine, l'essai a été reproduit grâce au modèle numérique présenté dans la partie 6 du Chapitre II. Les valeurs de permittivité associées à la zircone dense, $\epsilon_{mat}^*(T)$, correspondent aux valeurs proposées par la série de l'université de Staffordshire dans l'étude de Batt *et al.* (1995) [36], présentées sur la Figure 94. L'évolution de la permittivité de l'échantillon avec sa densification est décrite par la loi de mélange présentée dans la partie 6.6 du Chapitre II : $\epsilon_{ech}(T, \rho_r^{corr}) = \epsilon_{mat}^*(T) \rho_r^{corr}$.

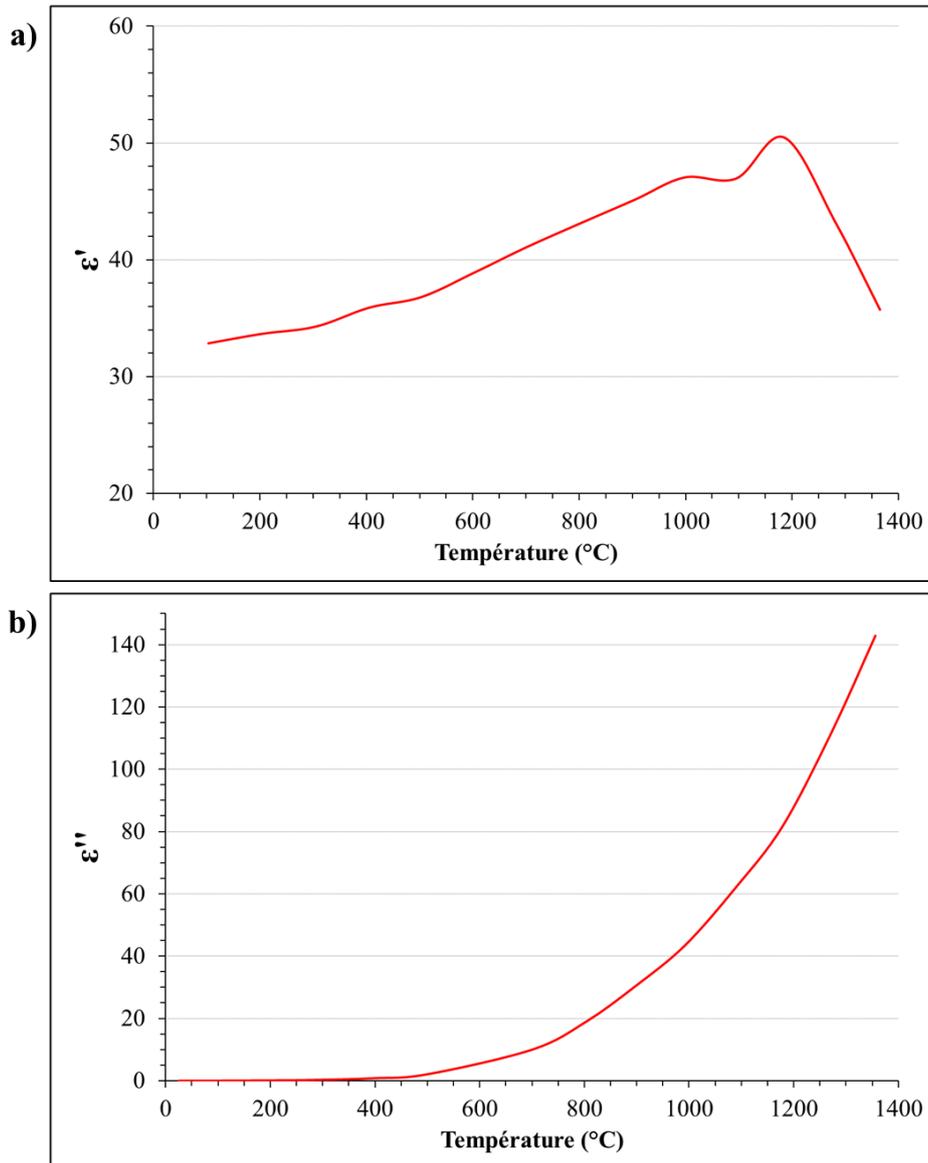


Figure 94 : Valeurs de permittivités de la zircone 3Y dense, utilisées pour les simulations, en fonction de la température, a) $\epsilon'(T)$; b) $\epsilon''(T)$

Le cycle obtenu par le calcul numérique (Figure 95) présente les tendances observées expérimentalement et nous apporte des informations supplémentaires :

- **Au début du cycle**, la faible valeur de ϵ'' de la zircone requiert l'application d'un champ favorable à la dissipation d'énergie dans la cellule isolante ($t < 10 \text{ min}$ sur la Figure 95b). Cependant l'augmentation rapide de ϵ'' de la zircone avec la température lui permet de dissiper plus d'énergie. L'intensité du champ nécessaire au suivi de cycle diminue. Cette diminution est assurée par le déplacement du piston de court-circuit, qui permet l'augmentation de la longueur de l'applicateur. La part de puissance dissipée dans la cellule est donc réduite et devient rapidement minoritaire par rapport à celle dans l'échantillon ($t > 20 \text{ min}$ sur la Figure 95b).
- **À partir de $t = 31 \text{ min}$** , la longueur de l'applicateur commence à diminuer. L'apport d'énergie nécessaire augmente avec la température. La capacité de couplage de la

2. Chauffage direct de la zircone

zircone reste suffisante pour dissiper la majorité de l'énergie micro-onde. Jusqu'à $t = 50 \text{ min}$, la quantité d'énergie dissipée dans la cellule reste négligeable malgré l'augmentation de l'intensité du champ électrique dans la cavité.

- À partir de $t = 50 \text{ min}$, on observe une augmentation rapide de la puissance dissipée dans l'isolant, se traduisant par l'accélération du chauffage de la cellule sous l'échantillon (Figure 96).
- À $t = 54,7 \text{ min}$ (repéré par la ligne verticale en pointillés noirs sur les graphiques de la Figure 95), la température de l'isolant sous l'échantillon dépasse sa température limite de 1800°C et elle continue ensuite d'augmenter très rapidement (jusqu'à plus de 4000°C au début du palier). Les résultats de la simulation à partir de cet événement s'éloignent alors grandement de la réalité.

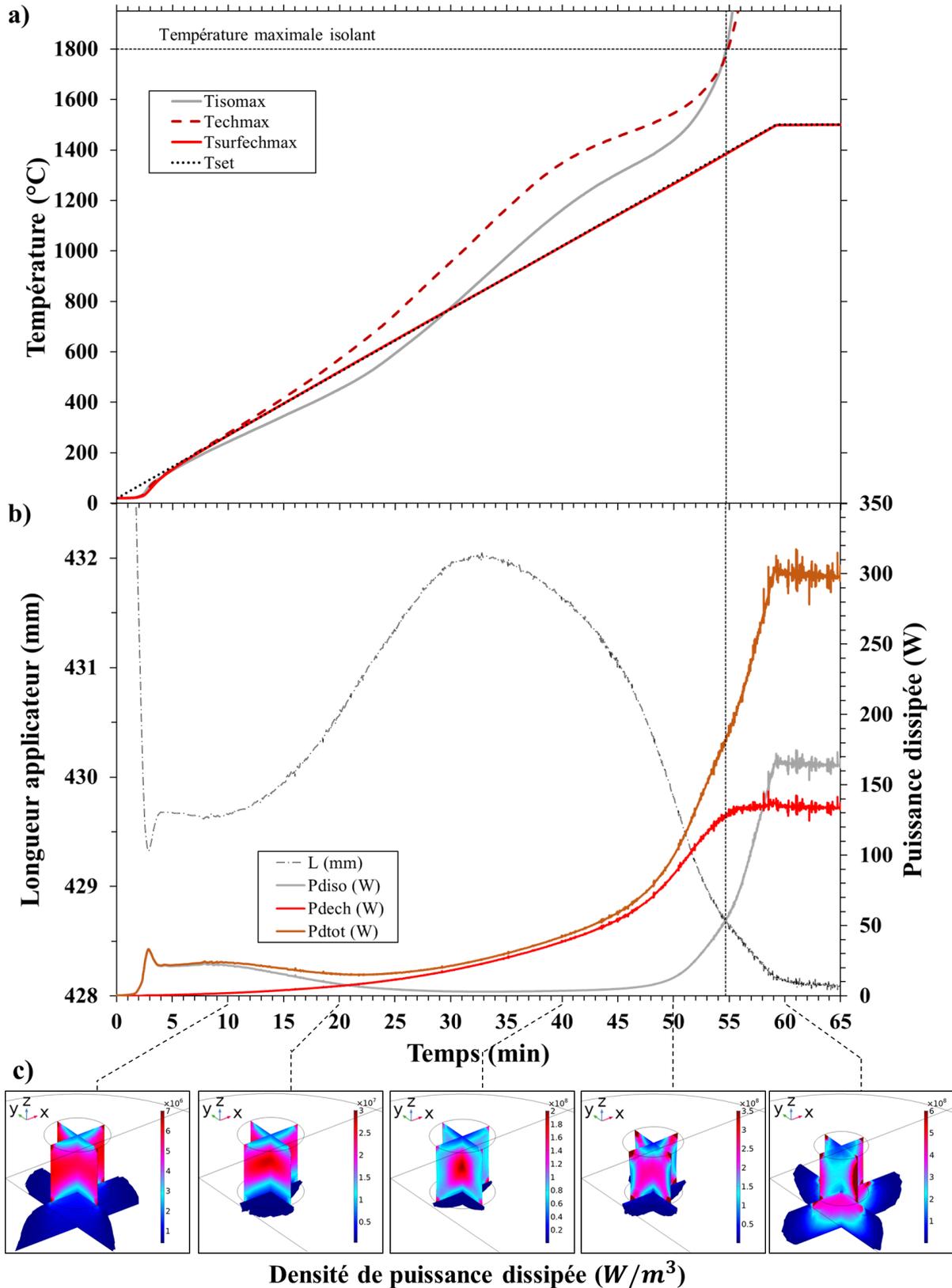


Figure 95 : Évolution a) des températures et b) des puissances dissipées dans l'isolant et dans l'échantillon, et c) répartition de la densité de puissance dissipée, lors d'un essai de frittage direct d'un compact de zirconie 3Y, d'après la simulation numérique

2. Chauffage direct de la zircone

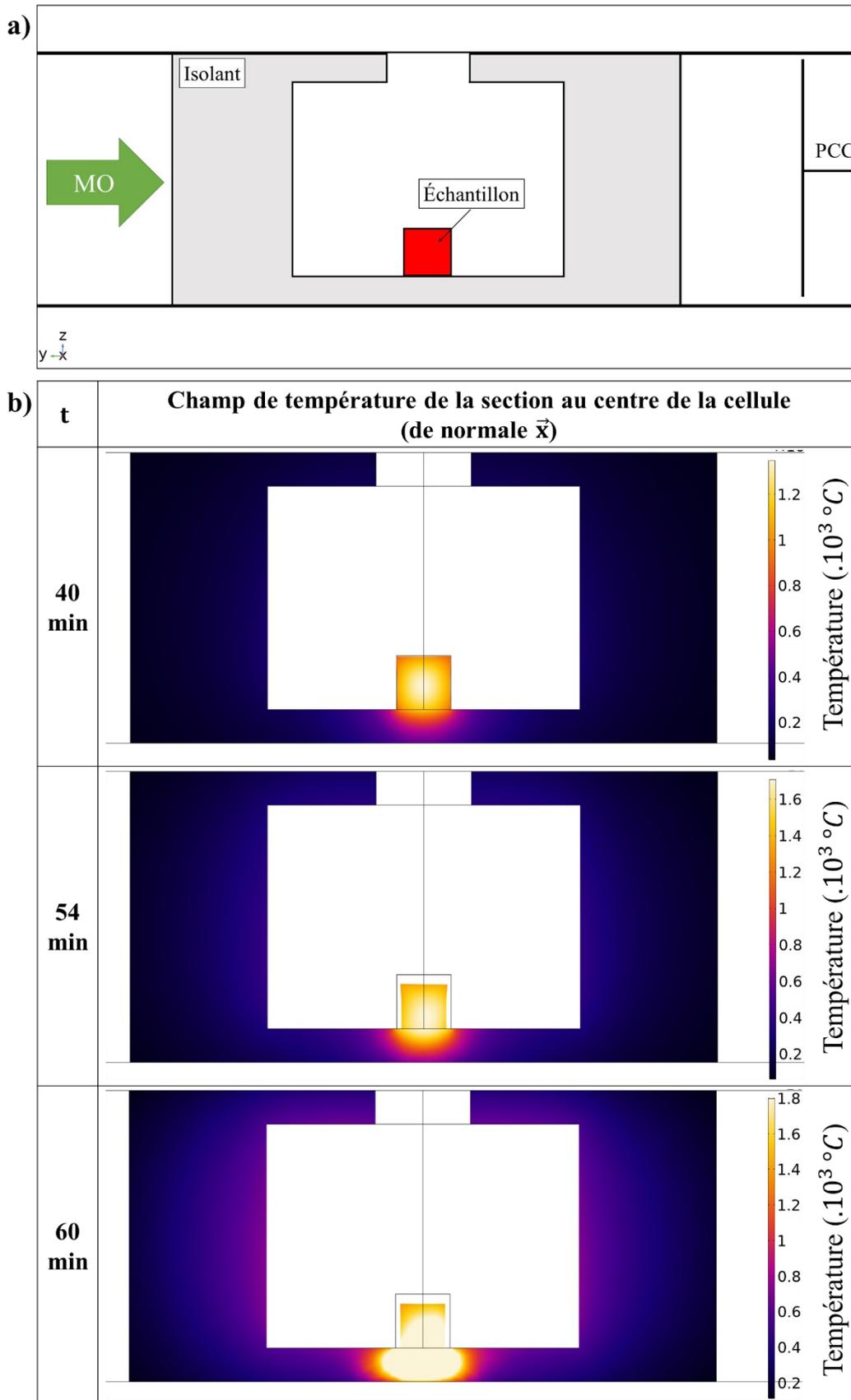


Figure 96 : Champ de températures dans la section au centre de la cellule de frittage, de normale \vec{x} , à différents temps, issu de la simulation du chauffage direct de la zircone 3Y

L'évolution de la densité de puissance dissipée dans l'échantillon, avec l'augmentation de ϵ'' , peut être observée sur la Figure 95c. À $t = 10 \text{ min}$ l'énergie micro-onde est dissipée de façon homogène dans l'échantillon. On observe entre $t = 20 \text{ min}$ et $t = 40 \text{ min}$, la concentration de l'énergie dissipée au centre de l'échantillon. Cela se traduit par l'apparition d'un gradient thermique entre le cœur et la périphérie de l'échantillon, visible sur la Figure 96 : on voit l'apparition d'un point chaud dans l'échantillon. Ceci s'explique par l'augmentation rapide du ϵ'' de la zircone avec la température. Naturellement, le chauffage direct favorise la création d'un tel gradient thermique. Dans le cas de la zircone, même un faible gradient thermique entraîne un gradient significatif de ϵ'' . Ce phénomène est alors accentué par la faible conductivité thermique de la zircone, limitant sa capacité à transmettre sa chaleur de son cœur vers sa surface. Son cœur devient alors de plus en plus chaud, et donc de plus en plus dissipatif, favorisant son échauffement localisé. Ce fort gradient thermique entraîne une hétérogénéité de la densification de l'échantillon. Cela explique donc l'endommagement des pièces frittées, observé expérimentalement (Figure 93). L'évolution des propriétés de l'échantillon avec la température et sa densification permet finalement d'homogénéiser la densité de puissance dissipée dans l'échantillon, comme on le voit à $t = 50 \text{ min}$ sur la Figure 95c. Cependant, l'augmentation de ϵ'' de l'échantillon avec sa température et sa densité, a pour conséquence de diminuer la profondeur de pénétration des micro-ondes (*cf.* partie 3.2.3.2 du Chapitre I). On observe alors une nouvelle hétérogénéité de la densité de puissance dissipée dans l'échantillon, cette fois-ci caractérisée par un gradient de sa surface vers son cœur ($t = 60 \text{ min}$ sur la Figure 95c).

Afin de comprendre l'origine de l'emballement thermique de l'isolant en fin d'essai, il est nécessaire d'étudier l'évolution de l'intensité du champ électrique dans la cavité. La Figure 97b présente l'évolution des intensités moyenne du champ électrique dans l'air, dans l'isolant et dans l'échantillon au cours de l'essai simulé de frittage direct de la zircone. La mesure de ces moyennes est limitée à l'intérieur d'une sphère de diamètre 14 mm dont le centre coïncide avec celui de l'échantillon (Figure 97a). On remarque qu'à partir de $t = 30 \text{ min}$, l'intensité du champ électrique dans l'échantillon (tracé en rouge) diminue malgré l'augmentation d'intensité du champ appliqué (soit celui de l'air, tracé en bleu). L'augmentation du champ dans la cavité, à partir de cet instant, n'est donc pas seulement la conséquence de l'augmentation de l'énergie nécessaire pour chauffer l'échantillon, mais aussi de la diminution de sa capacité de couplage : l'échantillon devient réfléchissant aux micro-ondes. Afin de conserver un champ suffisamment élevé dans l'échantillon pour continuer à le chauffer, le système doit augmenter significativement le champ dans la cavité. Cette élévation de l'intensité du champ dans l'air peut favoriser l'apparition d'un plasma, ce qui a été effectivement le cas lors des essais expérimentaux. Naturellement, cela augmente aussi le champ dans l'isolant, favorisant son échauffement.

2. Chauffage direct de la zircone

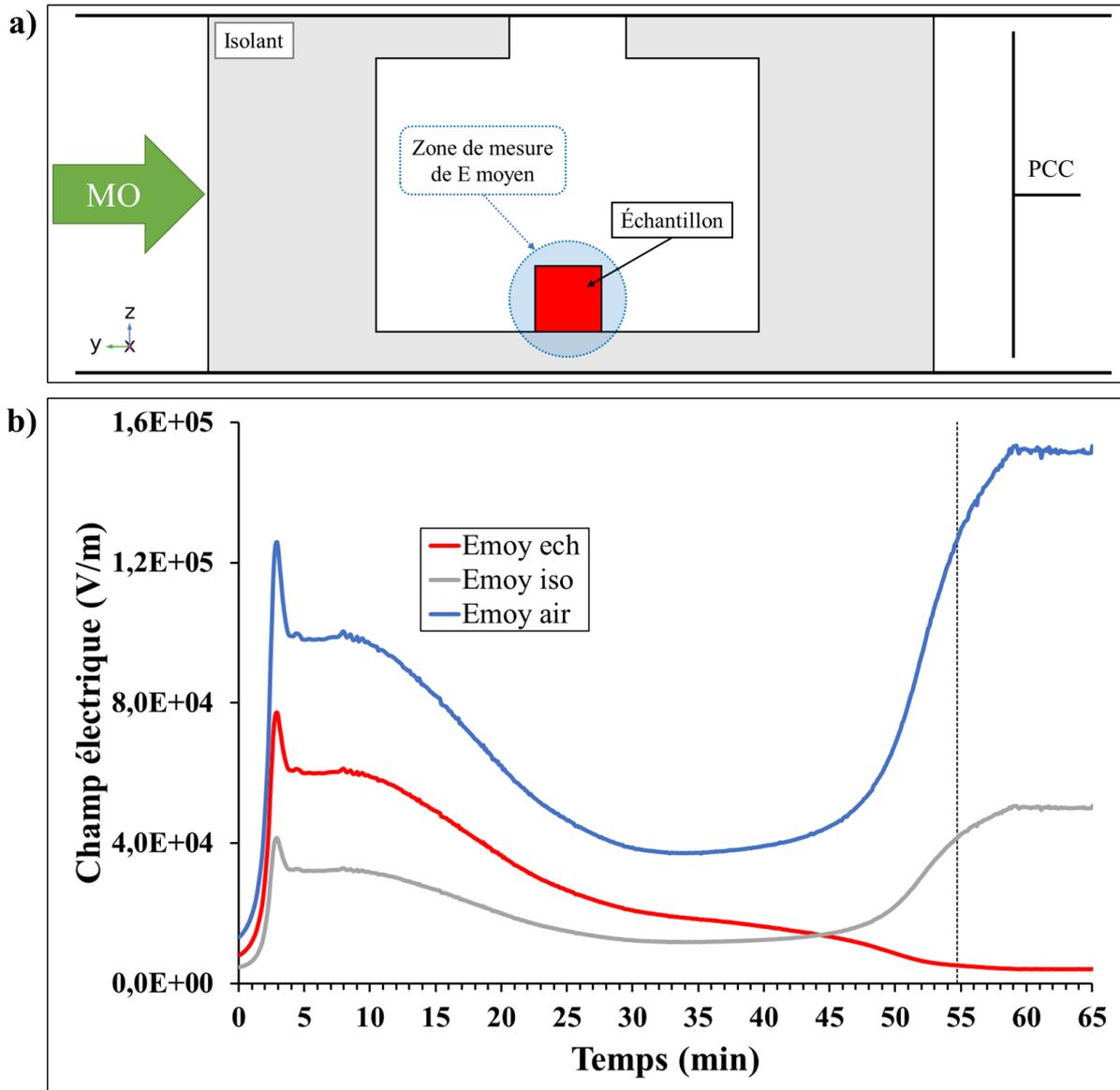


Figure 97 : a) Illustration de la zone d'intérêt autour de l'échantillon pour la mesure de la moyenne champ électrique b) Évolution des intensités moyennes du champ électrique dans l'air, dans l'isolant et dans l'échantillon, au cours du temps, issues de la simulation de l'essai de frittage direct du cylindre de zircone 3Y

2.3. Conclusion

La zircone présente un comportement très différent de celui de l'alumine. Bien qu'à basse température les propriétés de la zircone peuvent aussi favoriser une dissipation d'énergie dans la cellule isolante, sa capacité de couplage augmente rapidement. L'intensité de champ nécessaire au chauffage de l'échantillon diminue, limitant la dissipation d'énergie dans la cellule, qui devient négligeable. Cependant, cette augmentation rapide de la capacité de couplage de la zircone pose deux problèmes :

- Le système de régulation doit être suffisamment réactif afin de maîtriser la vitesse de chauffage et éviter l'emballement thermique.

- La forte dépendance du ϵ'' de la zircone avec la température, associée à sa faible conductivité thermique, a pour conséquence l'apparition d'un point chaud dans l'échantillon. Le fort gradient thermique dans l'échantillon persiste jusqu'à haute température, favorisant l'endommagement des pièces par un retrait hétérogène.

À haute température, et avec la densification de l'échantillon, la zircone tend d'un comportement absorbant à un comportement réfléchissant : la profondeur de pénétration des ondes diminue et son couplage avec le champ diminue. Il est alors nécessaire d'augmenter l'intensité du champ dans la cavité afin de pouvoir suivre la consigne, ce qui favorise la création de plasma et la dégradation de la cellule isolante.

En conclusion, il apparaît clairement que la forte dépendance des propriétés diélectriques de la zircone avec la température rend son chauffage par micro-ondes direct difficile à maîtriser. Dans ces conditions, le frittage par chauffage direct de ce matériau ne semble pas être la stratégie la plus pertinente. À ce stade, deux directions de recherche peuvent être envisagées. La première est de modifier les propriétés diélectriques macroscopiques du matériau en réalisant des composites de manière à mieux maîtriser son chauffage par micro-ondes direct (la partie suivante). La seconde stratégie sera d'employer des suscepteurs (Chapitre IV) afin d'homogénéiser le champ de température dans l'échantillon.

3. Chauffage direct de composites alumine-zircone

3.1. Essais expérimentaux

Les résultats précédents montrent que les propriétés de l'alumine et de la zircone ne sont pas favorables à leur frittage par chauffage direct. L'alumine ne couple pas suffisamment avec les micro-ondes, alors que la zircone évolue trop rapidement d'un caractère faiblement absorbant à réfléchissant. Un matériau avec des propriétés intermédiaires pourrait être favorable au frittage par chauffage direct. Pour vérifier cette hypothèse, des essais de frittage direct sur des comprimés composites ont été effectués. Les échantillons sont obtenus par la compaction d'un mélange des poudres d'alumine et de zircone. Les échantillons sont identifiés selon leur fraction volumique d'alumine, x , et noté $x\text{A}/(1-x)\text{Z}$. Les essais ont été effectués dans la cellule isolante n°2 (partie 1.2) et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 98.

3. Chauffage direct de composites alumine-zircone

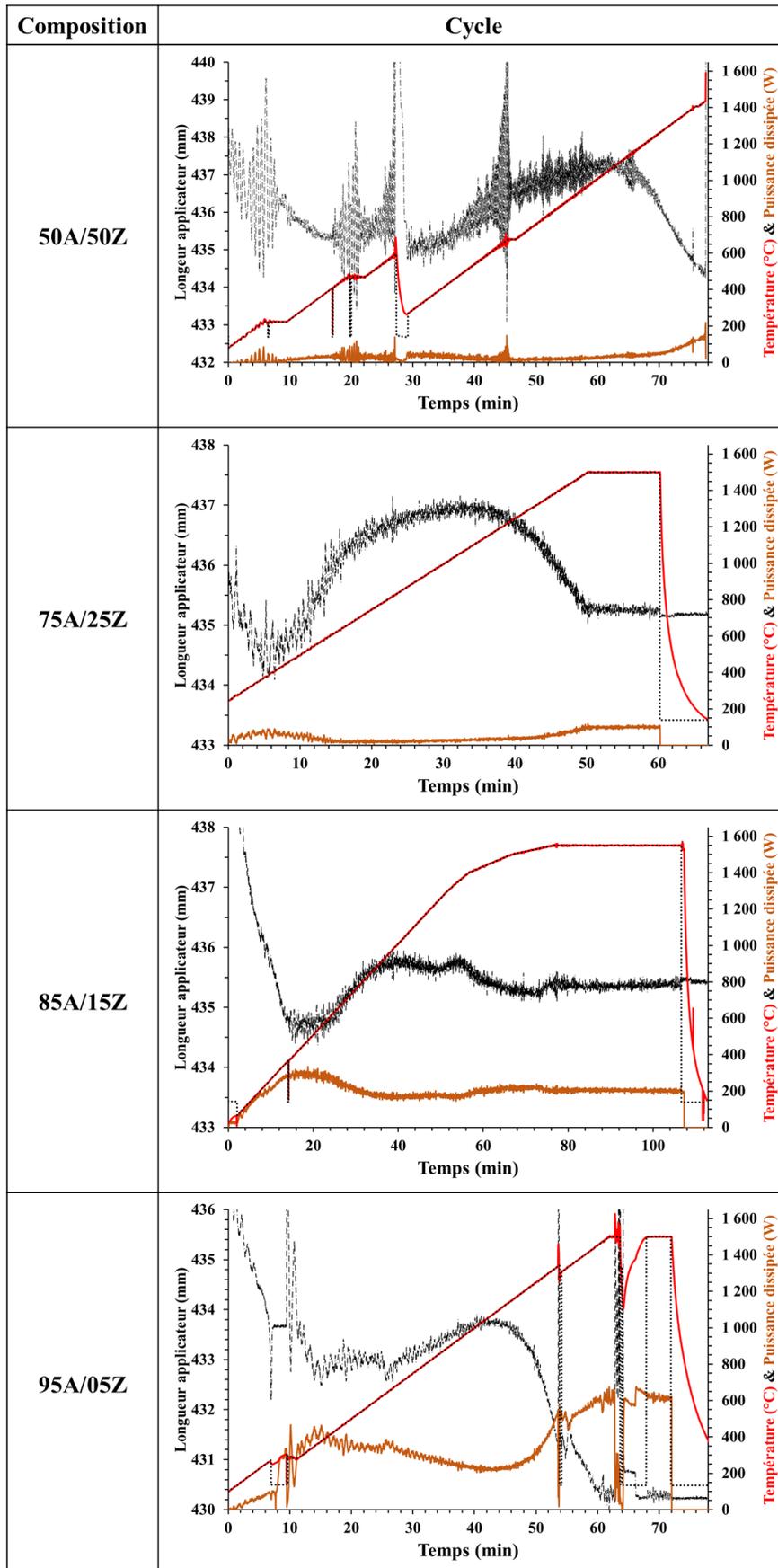


Figure 98 : Résultats des essais de frittage direct de comprimés cylindriques composites alumine-zircone

50A/50Z :

Le composite présente le même comportement que les échantillons de zircon pure, c'est-à-dire une maîtrise difficile du chauffage et la création d'un point chaud. Cependant, en fin de cycle, l'essai n'est pas interrompu par la formation d'un plasma, mais par la fusion partielle de l'échantillon (Figure 99a). Cette fusion s'explique par l'existence d'un eutectique dans le système à 1715°C [77]. La structure lamellaire observée est effectivement caractéristique d'une transformation à point eutectique (Figure 99b). Cette observation met en évidence la présence de forts écarts thermiques dans l'échantillon. Cependant, cela montre aussi qu'il n'y a pas eu de localisation du chauffage dans une couche fine près de la surface de l'échantillon, même à haute température. Cette hypothèse est cohérente avec les estimations de profondeur de pénétration proposées dans le Tableau 19.

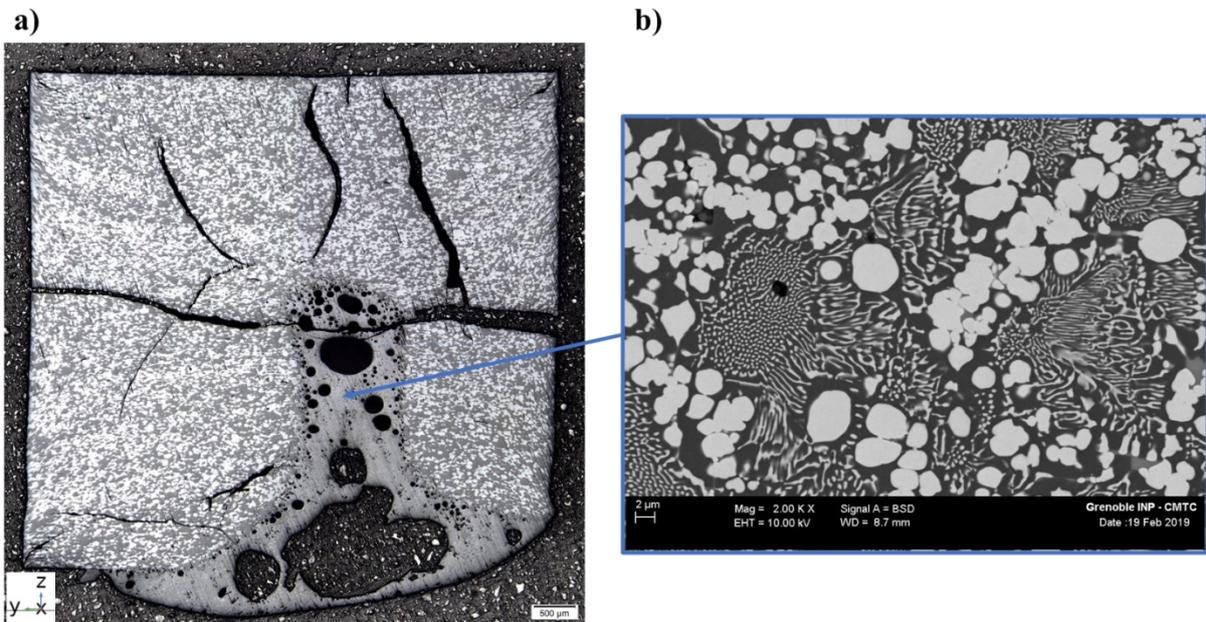


Figure 99 : a) Coupe axiale d'un comprimé 50A/50Z observée par microscopie optique b) Image MEB de la zone ayant fondu lors de l'essai de frittage direct

75A/25Z :

Le composite présente un comportement proche de la zircon. Néanmoins, le pilotage du chauffage est totalement maîtrisé et il a été possible d'atteindre le palier à haute température sans aucun problème. L'apparition d'un point chaud a cependant pu être observée dans la gamme moyenne haute température, mais sans endommager visiblement la pièce.

3. Chauffage direct de composites alumine-zircone

85A/15Z :

Il a été possible d'obtenir une bonne maîtrise du cycle de chauffage de ce composite sans observer de gradient thermique à la surface. Cependant, comme pour l'échantillon 50A/50Z, l'observation de la section de l'échantillon, révèle une fusion partielle (Figure 100). La température de palier trop élevée (1550°C) et la mauvaise isolation thermique de la cellule semblent avoir favorisé cette fusion du cœur de l'échantillon.

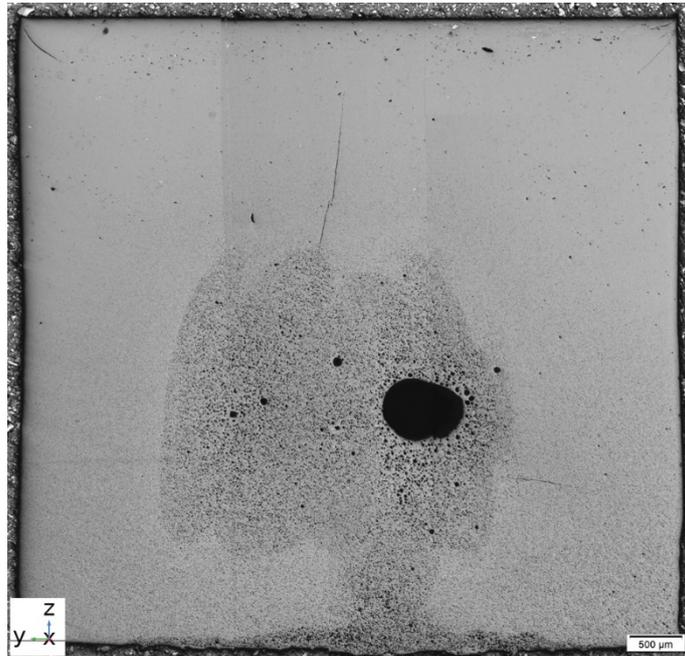


Figure 100 : Coupe axiale d'un comprimé 85A/15Z observée par microscopie optique

95A-05Z3Y :

Malgré la présence de seulement 5%vol de zircone, il est encore possible d'observer son influence. Entre $t = 24$ et $t = 40$ min, le piston de court-circuit doit reculer pour suivre le cycle en diminuant la puissance dissipée totale. Cet événement est caractéristique du comportement de la zircone. Cependant, le couplage du composite reste trop faible et l'intensité de champ requis dans la cavité conduit à une dissipation accrue de l'énergie dans la cellule. On observe logiquement l'échauffement de l'isolant ainsi que sa dégradation, origine des instabilités de régulation visible lors de l'essai.

Tableau 19 : Profondeurs de pénétration de la puissance dissipée, déduites des valeurs de permittivité des différentes compositions d'échantillon à 1360°C, d'après les valeurs de Batt et al. [36] et la loi de mélange présentée dans la partie 6.6 du Chapitre II, à comparer avec le diamètre des comprimés crus : $\phi = 8\text{mm}$

Composition	$\epsilon^*(T = 1360^\circ\text{C})$	$D_p(\text{mm})$
A	12,20 – 0,63i	186,2
95A/05Z	13,75 – 1,59i	73,8
85A/15Z	17,26 – 4,27i	27,5
75A/25Z	21,29 – 8,26i	14,3
50A/50Z	32,98 – 27,13i	4,6
Z	36,29 – 144,79i	1,3

3.2. Conclusion

Cette étude succincte du comportement de composites alumine-zircone sous champ micro-onde, nous apporte des informations intéressantes sur ce système. Même en faible quantité, la présence de zircone se traduit par un bon couplage micro-onde, malgré le fait que la phase majoritaire (l'alumine) soit quasi transparente vis-à-vis des micro-ondes. L'alumine permet ainsi de modérer l'augmentation de la permittivité du composite, phénomène observé sur la zircone seule. Par conséquent, la maîtrise du chauffage devient satisfaisante et il est même possible d'atteindre des températures élevées tout en conservant un chauffage volumique, et sans devoir appliquer un champ électrique trop intense, qui favoriserait la création de plasma. D'après ces résultats, un composite contenant entre 75 et 85%vol d'alumine et 25 à 15%vol de zircone présente les propriétés les plus favorables au frittage par chauffage direct. Il est cependant évident que la géométrie de la pièce jouera un rôle non négligeable dans le couplage du composite.

4. Effet de la forme des pièces

Nous nous sommes jusqu'à maintenant limités à l'influence du matériau sur le couplage micro-onde. Cependant, la géométrie des pièces est aussi un paramètre important. Nous avons vu dans la partie 3.4.2 du Chapitre I, que le rapport des dimensions d'une pièce et son orientation jouaient un rôle non négligeable dans le couplage. Or, la mise en forme par fabrication additive donne accès à un grand choix de géométries. Cette partie s'intéresse aux effets que l'on pourrait observer lors du frittage par micro-ondes d'une pièce de forme particulière : le cône. Cette partie est donc une première étude succincte de l'effet de forme sur le couplage micro-onde. Elle se base sur des résultats de simulation numérique.

4.1. Modèle

La Figure 101a présente les différentes géométries d'échantillons modélisées. La première géométrie correspond à celle des essais des parties précédentes et servira de référence. L'échantillon est donc un cylindre de diamètre et hauteur 8 mm . La seconde géométrie d'échantillon est un cône d' hauteur 8 mm avec une base de diamètre $8\sqrt{3}\text{ mm}$. Le cylindre et le cône développent ainsi un volume identique. Trois dispositions du cône ont été modélisées : (i) le cône posé sur sa base (ii) le cône renversé fixé sur sa pointe (situation de référence peu réaliste) et (iii) le cône renversé et maintenu à l'aide d'un support de dimensions $8 \times 8 \times 4\text{ mm}^3$. Dans ce modèle, l'isolant et le support sont supposés parfaitement transparents ($\epsilon'' = 0$). Seul l'échantillon est considéré absorbant et son coefficient ϵ'' varie de 1 à 201 afin de simuler une évolution de comportement allant de peu absorbant à réfléchissant. Le Tableau 20 fournit les permittivités des différents matériaux.

Tableau 20 : Permittivités diélectriques des différents domaines du modèle

Domaine	Échantillon	Isolant	Support
ϵ'	20	1,23	5
ϵ''	[1 ; 201]	0	0

4.2. Résultats

Pour chacune de ces quatre configurations, nous avons calculé l'intensité moyenne du champ électrique, dans une sphère de rayon 9 mm contenant l'échantillon, pour une puissance dissipée de 100 W , en fonction de ϵ'' . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 101b. La répartition du champ électrique pour chacune des configurations est donnée pour la dernière valeur de $\epsilon'' = 201$, mais ces répartitions restent représentatives pour toutes les autres valeurs de ϵ'' .

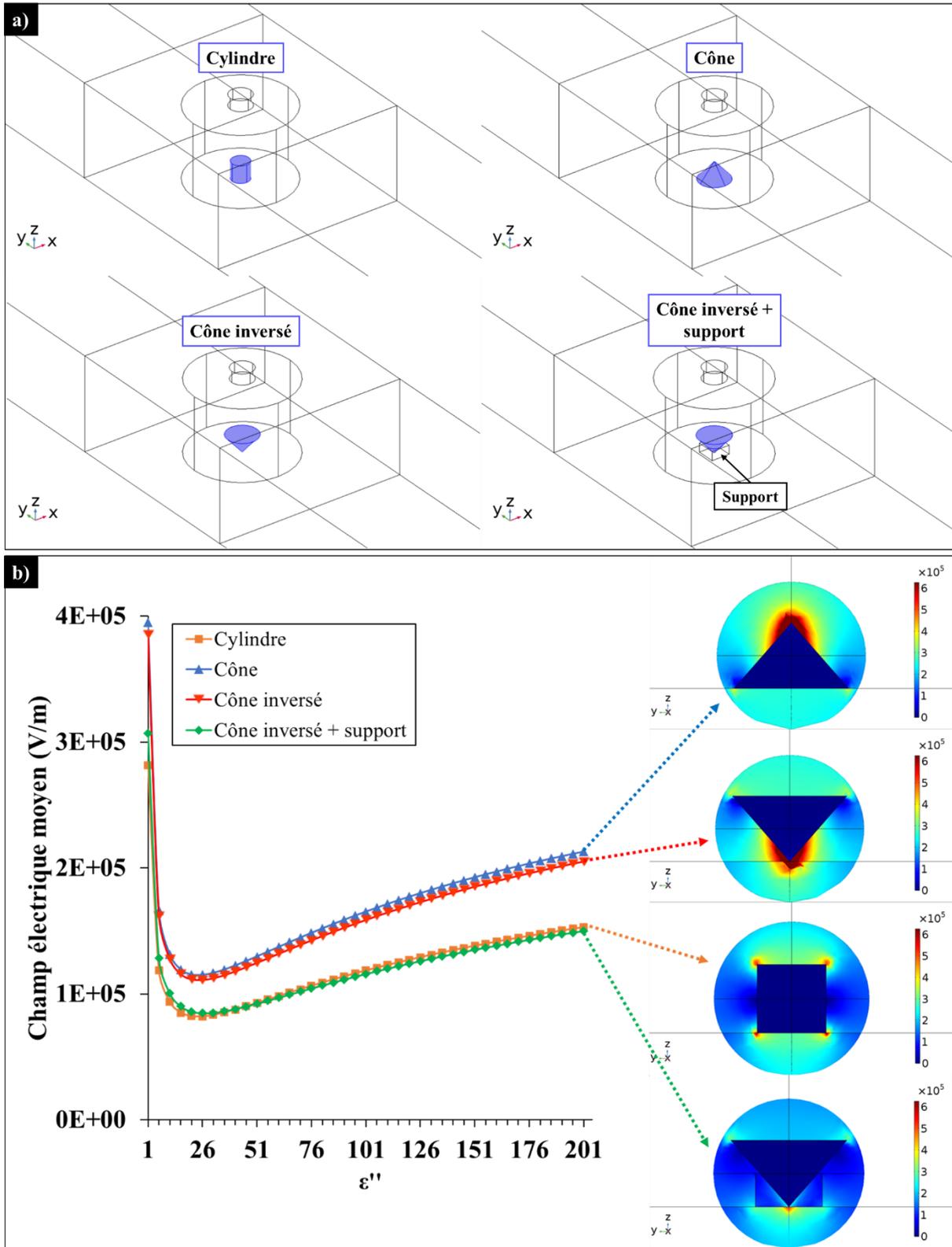


Figure 101 : a) Géométrie des différentes configurations modélisées b) Intensité moyenne du champ électrique, dans une sphère de rayon 9 mm contenant l'échantillon, nécessaire pour dissiper une puissance de 100 W dans l'échantillon en fonction de ϵ'' et répartition du champ électrique dans cette sphère pour chacune des géométrie pour $\epsilon'' = 201$

4. Effet de la forme des pièces

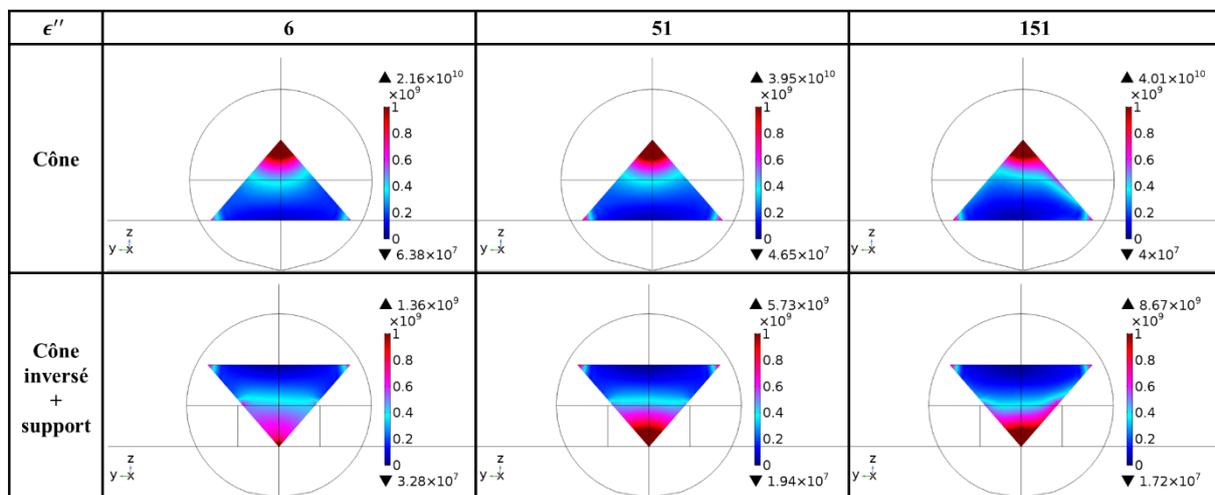
Pour toutes les géométries, l'évolution de l'intensité du champ avec ϵ'' correspond à ce qui est attendu après les résultats des précédentes parties. Lorsque ϵ'' est faible, l'échantillon est peu absorbant et il nécessite l'application d'un champ électrique intense. Avec l'augmentation de ϵ'' , l'intensité du champ nécessaire diminue rapidement jusqu'à atteindre un minimum aux alentours de $\tan(\delta) = 1$, pour lequel le couplage est maximal. Par la suite, l'augmentation de ϵ'' fait évoluer l'échantillon vers un comportement réfléchissant, son couplage diminue (augmentation de l'intensité du champ électrique).

Pour les deux configurations de cônes sans support, on observe que l'intensité du champ électrique est toujours supérieure au cas d'un échantillon cylindrique de même volume. La forme conique de l'échantillon présente donc une moins bonne capacité de couplage. De plus, lorsque l'on s'intéresse à la répartition du champ électrique autour de l'échantillon, on s'aperçoit de la forte concentration du champ à sa pointe. Cette forte intensité localisée du champ est favorable à la création d'arcs électriques et de plasmas.

Cependant, lorsque la pointe est insérée dans un élément support, nous pouvons observer une nette diminution de l'intensité du champ. Cette dernière configuration requiert l'application d'un champ d'intensité équivalente au cas de l'échantillon cylindrique. Le support joue le rôle d'une couche de transition de permittivité diélectrique (et donc de coefficient de réfraction) et réduit le taux d'ondes réfléchies. L'effet de pointe est alors masqué et la concentration d'un champ électrique de forte intensité est limitée. Ainsi, cette configuration permet de réduire le risque de création d'arcs électriques et de plasma en favorisant le couplage de l'échantillon avec les micro-ondes.

Néanmoins, cette amélioration du couplage de l'échantillon n'est pas suffisante pour assurer un chauffage homogène. La répartition de la puissance dissipée dans le volume des cônes reste inchangée pour une configuration avec ou sans support (Tableau 21). La concentration du champ électrique favorise l'absorption de l'énergie à la pointe du cône. Ainsi, dans le cas du chauffage direct, nous nous attendons à observer un champ de température très hétérogène pour ce type de géométrie.

Tableau 21 : Répartition de la puissance dissipée (W/m^3) dans les échantillons coniques pour différentes valeurs de ϵ'' , pour une puissance dissipée totale de 100 W



4.3. Frittage ‘direct’ de cônes d’alumine

Des essais de frittage direct ont été menés sur des cônes imprimés d’alumine. Deux configurations ont été testées : (i) la pointe du cône insérée dans un bloc d’isolant et (ii) le cône confiné dans une boîte du même isolant (celui utilisé pour la cellule de frittage). La Figure 102 présente ces deux configurations ainsi que des photographies des échantillons avant et après frittage. L’échantillon fritté avec la première configuration présente un retrait localisé à la pointe. L’échantillon fritté dans la boîte présente un retrait homogène.

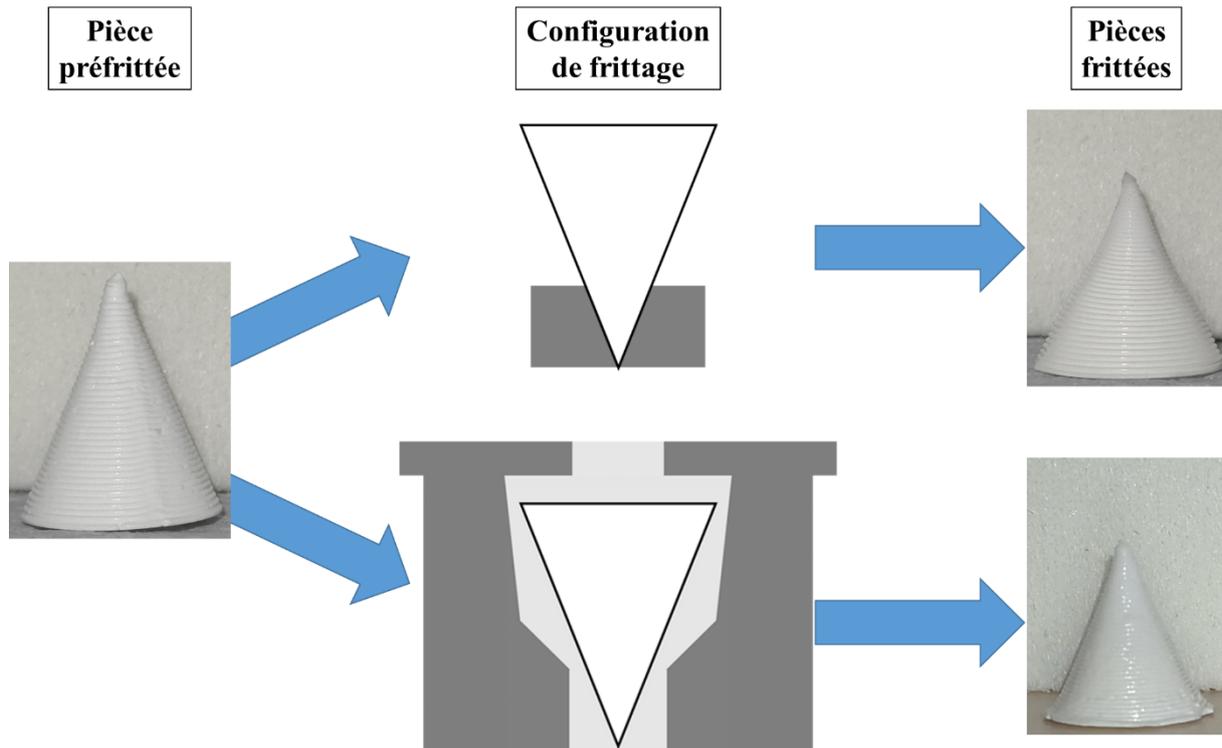


Figure 102 : Frittage par micro-ondes ‘direct’ de deux cônes d’alumine effectués dans deux configurations (i) la pointe insérée dans un bloc d’isolant (ii) le cône maintenu par une boîte d’isolant. Photographies d’un échantillon préfritté et des échantillons frittés dans ces deux configurations.

Le retrait hétérogène observé lorsque seule la pointe de l’échantillon est insérée dans l’isolant semble confirmer les résultats issus de la simulation qui prévoit l’absorption localisée des micro-ondes. Cependant, nous avons vu précédemment que le caractère quasi transparent de l’alumine, qui demande un champ élevé, favorise l’absorption de l’énergie micro-onde dans l’isolant. Ainsi, le retrait hétérogène du cône d’alumine pourrait aussi être la conséquence de l’échauffement du bloc d’isolant support et non du seul chauffage direct de la pointe. Cette hypothèse est en accord avec le retrait homogène du cône fritté avec la seconde configuration. Dans ce cas, l’échantillon est entièrement contenu dans l’isolant qui fait office de suscepteur, prodiguant un chauffage homogène de la pièce.

4.4. Conclusion

Ces calculs montrent que la géométrie de la pièce a une influence significative sur l'interaction onde-matière. Dans le cas d'un cône, les simulations prévoient une concentration du champ électrique à la pointe pouvant à la fois favoriser (i) l'apparition d'arcs électriques et de plasmas et (ii) l'absorption localisée de l'énergie micro-onde. Ainsi, ce genre de géométries rendraient très difficile l'obtention d'un chauffage homogène lors d'une interaction directe avec le champ.

Ces résultats de simulations n'ont cependant pas pu être confirmés par les essais expérimentaux menés sur deux cônes d'alumine. Le caractère quasi transparent de l'alumine favorise son chauffage indirect par le couplage préférentiel de l'isolant avec les micro-ondes. C'est pourquoi il sera nécessaire d'effectuer ces vérifications expérimentales à l'aide de pièces présentant une capacité de couplage suffisante (zircone ou composite par exemple).

Néanmoins cette étude ouvre des perspectives intéressantes. La simulation prévoit que l'utilisation d'une couche de permittivité intermédiaire permettrait d'améliorer le couplage d'un échantillon en réduisant sa réflectivité. Ainsi, nous pourrions imaginer une cellule de frittage utilisant cette propriété pour permettre le chauffage direct de matériaux à caractère réfléchissant, comme la zircone à haute température. Cette propriété serait aussi favorable au couplage de composites à gradient de composition, par exemple une pièce dont la couche extérieure serait constituée d'alumine puis tendrait vers de la zircone pure en son centre.

5. Conclusion du chauffage par micro-ondes direct

Il a été montré que les propriétés de l'alumine et de la zircone rendaient leur chauffage direct très difficile, pour des raisons différentes. Le caractère quasi transparent de l'alumine implique l'utilisation d'un champ de forte intensité et favorise l'échauffement et la dégradation de la cellule isolante. La zircone, au contraire, par l'évolution rapide de son ϵ'' avec la température, passe d'un caractère absorbant à un caractère réfléchissant. Cette modification des propriétés diélectriques, associée à une conductivité thermique très faible, favorise la formation de points chauds à moyenne et haute température et à la perte de sa capacité de couplage à très haute température. Ce dernier point est aussi favorable à la création de plasma. Cependant, en mélangeant les deux matériaux, nous avons montré que le matériau composite résultant pouvait être fritté par chauffage direct.

La composition d'une pièce n'est cependant pas le seul paramètre influençant le couplage micro-onde. Les simulations numériques montrent qu'un échantillon de forme conique présente une capacité de couplage inférieure à un échantillon cylindrique. De plus, une concentration du champ électrique est attendue à la pointe de l'échantillon, ce qui favoriserait la création d'arc électriques et une dissipation localisée de l'énergie micro-onde.

L'objectif de cette thèse étant de proposer un procédé fiable et robuste de frittage rapide de pièces céramiques de géométrie et compositions différentes, le chauffage direct n'apparaît pas comme une méthode viable. C'est pourquoi il a été décidé de s'orienter vers une méthode de chauffage assisté par suscepteurs pour fritter les pièces fabriquées par impression 3D.



Chapitre IV : Frittage par micro-ondes assisté de céramiques imprimées

Le projet CERAPIDE associe le développement d'une méthode d'impression par extrusion de pâte céramique à la méthode de frittage par micro-ondes. L'objectif final de cette combinaison de procédés vise à montrer la faisabilité de la mise en forme et de la densification rapide de pièces céramiques de géométries et compositions complexes. La fabrication additive par extrusion de pâtes permettrait de produire, en plus des formes inaccessibles aux méthodes soustractives et aux procédés de mise en forme de poudres classiques, des pièces constituées de couches de compositions différentes.

Afin d'atteindre cet objectif, le travail sur l'impression 3D a été conduit par complexité croissante. Initialement, des pièces à géométries relativement simples et mono-matériau ont été produites. Une fois le procédé de mise en forme maîtrisé par le laboratoire MATEIS, des formes plus complexes ont pu être fabriquées. Leur composition a aussi évolué avec l'utilisation de pâtes chargées par un mélange de poudres alumine-zircone, donnant forme à des pièces composites, mais dont la composition reste homogène.

En ce qui concerne le procédé de frittage par micro-ondes, il doit être capable de fritter ces pièces, de géométries et compositions différentes, de manière maîtrisée. Nous avons vu dans le chapitre précédent (Chapitre III), que le chauffage par micro-ondes direct est trop dépendant des propriétés de la pièce à fritter. Cette méthode n'est donc pas adaptée. Il a donc été décidé d'utiliser une configuration de chauffage par micro-ondes assisté par des suscepteurs. L'utilisation de suscepteurs a pour double objectif : (i) réduire la variabilité des propriétés du système au cours du frittage et (ii) améliorer l'homogénéité du champ de températures dans l'échantillon.

Ce chapitre vise à proposer une procédure de frittage par micro-ondes capable de fritter des pièces relativement rapidement ($> 100^{\circ}\text{C}/\text{min}$) par un pilotage maîtrisé et automatique des cycles thermiques. Pour cela, il est nécessaire de porter une attention particulière à la régulation automatique du cycle thermique (Chapitre II), en lien direct avec les interactions onde-matière/matière, discutées au Chapitre III. En plus de l'exploitation des résultats précédents, la maîtrise et la compréhension du procédé passeront aussi par une étude numérique de l'influence des suscepteurs. Tous ces éléments seront ainsi abordés dans ce chapitre.

1. Les pièces imprimées

Les premières pièces ayant pu être mises en forme sont de géométries relativement simples et de composition uniforme mono-matériau, alumine ou zircone. Ces pièces sont des cylindres creux, de différentes dimensions, dont des exemples sont présentés sur la Figure 103. Les petits cylindres creux, notés PCc, possèdent un diamètre de l'ordre de 1 cm et une hauteur de 1,1 cm. Les cylindres creux moyens, notés MCc, possèdent un diamètre de l'ordre de 2 cm et une hauteur de 0,7 cm.

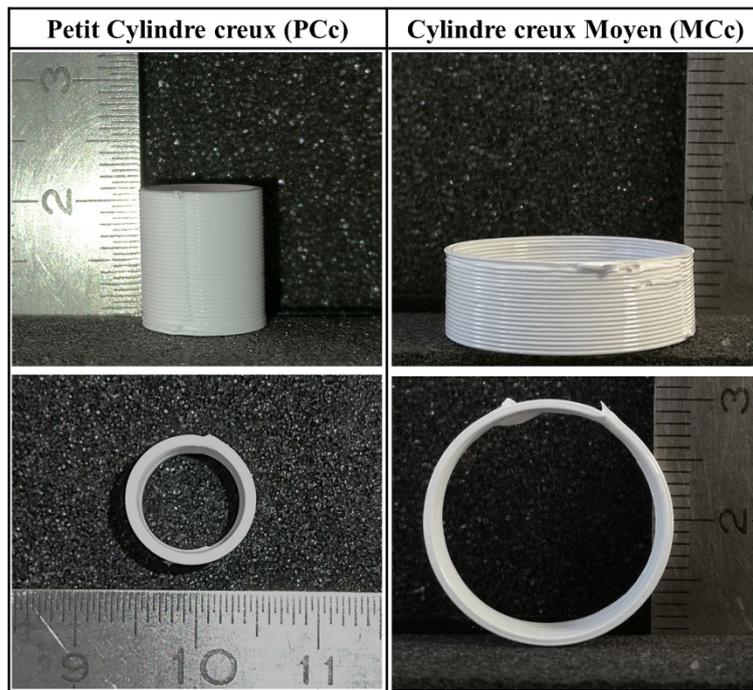


Figure 103 : Photographies de pièces simples, mono-matériau, obtenues par impression 3D

Une fois ces premières géométries maîtrisées, les partenaires du MATEIS ont pu proposer des pièces avec des géométries plus complexes, comme des cylindres avec maillage interne, ou des pavés ajourés (Figure 104). Les cylindres présentent un diamètre de l'ordre de 2,3 cm pour une hauteur de 0,8 cm. Les pavés possèdent deux grandes faces carrées, d'environ 2,3 cm de côté, espacés d'une épaisseur de 0,8 cm.

1. Les pièces imprimées

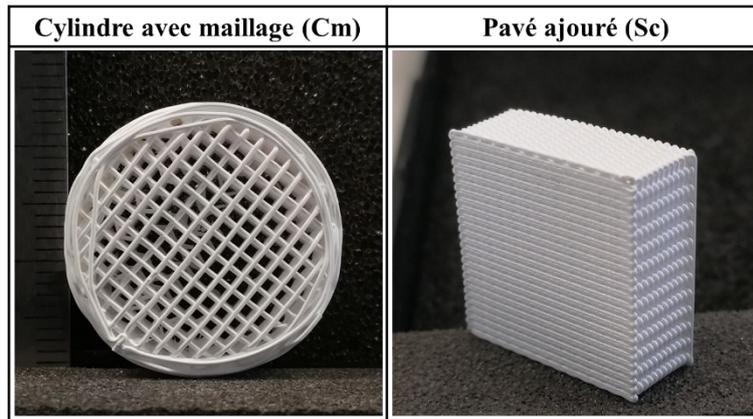


Figure 104 : Photographies de pièces architecturées composites homogènes

Pour éviter l'endommagement des pièces multicouches (pièces constituées de couches de matière de composition différentes), il est nécessaire de limiter l'écart de propriétés entre les couches. En effet, une trop grande différence de retrait de frittage et de coefficient de dilatation thermique entre deux compositions en contact entraînerait la création de contraintes lors du frittage et du refroidissement [78], favorables à l'apparition de fissures (Figure 105). Ainsi, la mise en forme de multi-matériaux composés de couches purement alumine et zircone a été écartée en faveur de pièces constituée de couches composites alumine/zircone de différentes compositions. C'est pourquoi l'impression et le frittage de pièces composées d'un mélange de poudres sont des étapes nécessaires avant d'envisager des structures multicouches, caractérisées par des variations de composition abruptes. Les pâtes utilisées pour l'impression de ces pièces sont donc chargées d'un mélange des poudres d'alumine et de zircone de composition homogène. Deux mélanges ont été testés au cours de cette étude, identifiés par leurs fractions volumiques de poudre d'alumine (A) et de zircone (Z) : 70A/30Z et 51A/49Z.

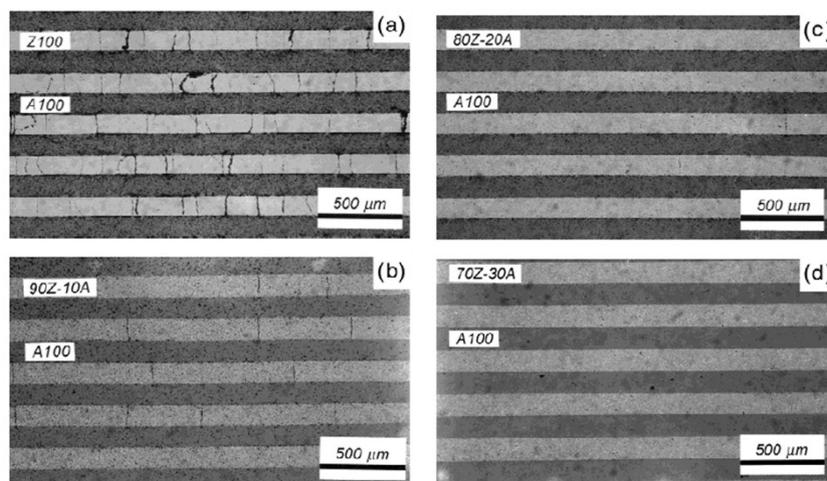


Figure 105 : Micrographies optiques de cofrittés d'alumine-zircone (A/Z) a) A100/Z100 b) A100/(Z90-A10) c) A100/(Z80-A20) d) A100/(Z70-A30) [78]

2. La cellule de frittage

2.1. Les suscepteurs

2.1.1. Composition

Les suscepteurs utilisés sont en carbure de silicium recristallisé (Anderman Ceramics AC-RSiC-A). Avec une masse volumique de $2,7 \text{ g/cm}^3$, ils présentent une densité relative de l'ordre de 84%. La forte capacité de couplage du SiC, combinée à des propriétés thermiques remarquables, comme une forte conductivité thermique ($63 - 155 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [79]), une bonne résistance aux chocs thermiques et une haute température de décomposition ($> 2700^\circ\text{C}$), en font un matériau privilégié pour être utilisé comme suscepteur.

Cependant, pour la simulation numérique, il est important de préciser que la détermination des valeurs de la permittivité complexe du SiC n'est pas triviale. Dans la littérature, il est ainsi possible de trouver des valeurs allant de $\epsilon^* = 6 - 0,5i$ [80] à $\epsilon^* = 600 - 430i$ [36] (Figure 106). Une mesure à température ambiante a été effectuée sur le SiC utilisé dans cette étude à l'aide d'une sonde coaxiale. Une valeur de $29 - 8i$ a été obtenue. Cette valeur est cohérente avec un comportement absorbant et a donc été utilisée pour les simulations numériques.

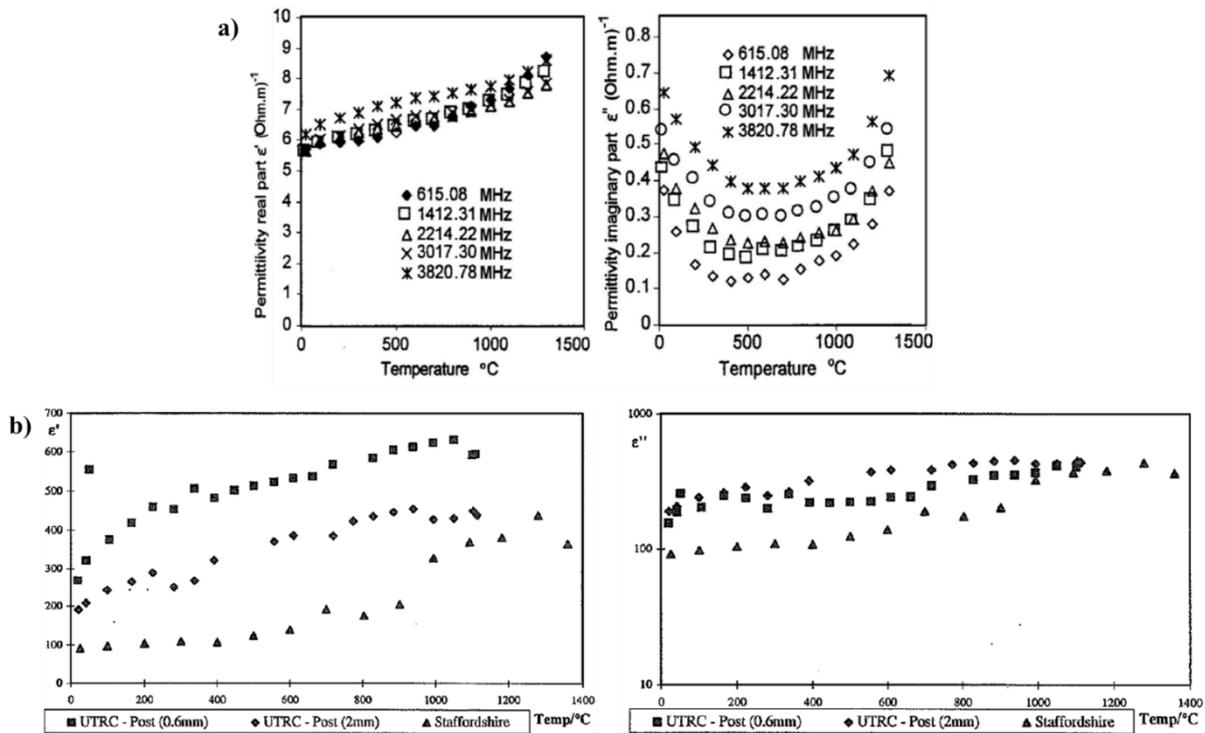


Figure 106 : Évolution de la permittivité du SiC avec la température d'après a) Baeraky (2002)[80] et b) Batt et al. (1995)[36]

2. La cellule de frittage

2.1.2. Géométries

Les suscepteurs sont des plaques de dimensions $22 \times 20 \times 6,5 \text{ mm}^3$. Les arêtes sont rectifiées, afin de limiter le risque d'apparition d'arc à proximité des angles vifs. Pour obtenir un chauffage homogène, les suscepteurs sont utilisés par paire en les positionnant de manière à encadrer l'échantillon. La Figure 107 présente la géométrie des suscepteurs utilisés et leur positionnement.

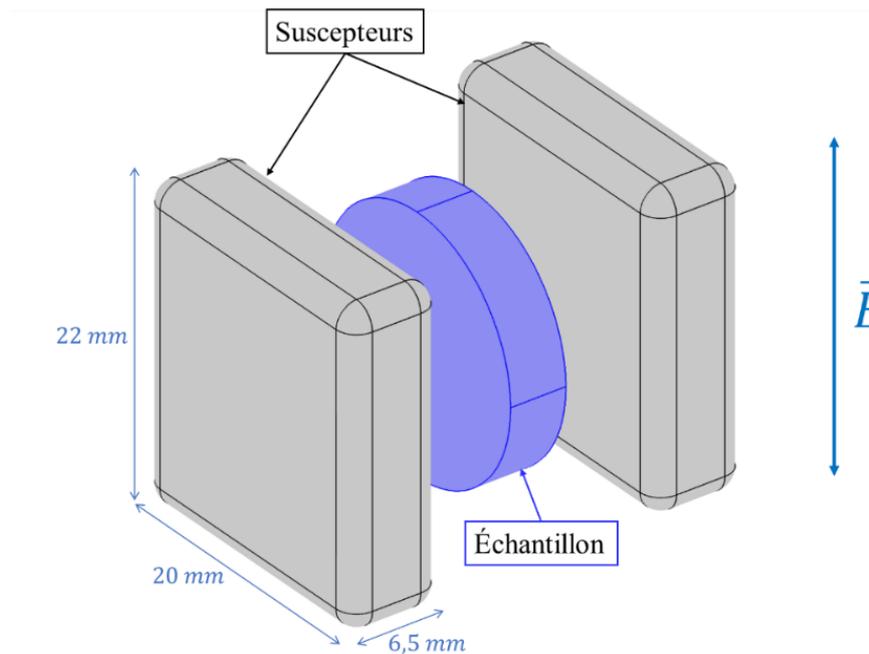


Figure 107 : Schéma d'une paire de suscepteurs encadrant un échantillon

Cette géométrie présente deux avantages :

- En orientant les suscepteurs pour que leur plus grande dimension soit parallèle au champ électrique, on s'assure de leur couplage efficace (cf. partie 3.4.2 du Chapitre I).
- L'utilisation de deux plaques indépendantes permet d'avoir une flexibilité sur leur arrangement, notamment concernant la distance qui les sépare. Il est ainsi possible de fritter des pièces de dimensions différentes en adaptant leur position.

2.2. L'isolation

La cellule de frittage comprend une boîte isolante, dans laquelle sont disposés l'échantillon et les suscepteurs. Comme pour les essais de chauffage direct (Chapitre III), l'isolant est l'Altraform® KVS 184/400 de RATH. La boîte isolante a pour dimensions $80 \times 80 \times 42 \text{ mm}^3$.

La Figure 108a présente une vue éclatée de la boîte isolante, constituée de l'assemblage d'un couvercle, d'une alvéole et d'une base :

- Le **couvercle** est percé d'une fente, dont les dimensions, de l'ordre de $2 \times 0,4 \text{ cm}^2$, permettent d'obtenir, à l'aide de la caméra thermique, une mesure des températures de chaque suscepteur et de l'échantillon, tout en limitant les pertes thermiques.
- L'**alvéole** est le volume vide interne de la boîte. De géométrie cylindrique de diamètre 48 mm et de hauteur 23 mm , il permet d'agencer aisément l'échantillon et les différents éléments de son environnement (suscepteurs et isolation).
- La **base** est percée d'un orifice cylindrique de 4 mm de diamètre permettant le relevé de température par le pyromètre, indispensable à l'automatisation du procédé (cf. partie 4.5.2 du Chapitre II). La faible ouverture de cet orifice vise à limiter les pertes thermiques de l'échantillon. Le relevé de température via cet orifice, situé sous l'échantillon, a été proposé dans le double objectif de réduire l'influence du rayonnement de l'environnement se réfléchissant sur l'échantillon et d'assurer la focalisation du pyromètre malgré le retrait lors du frittage.

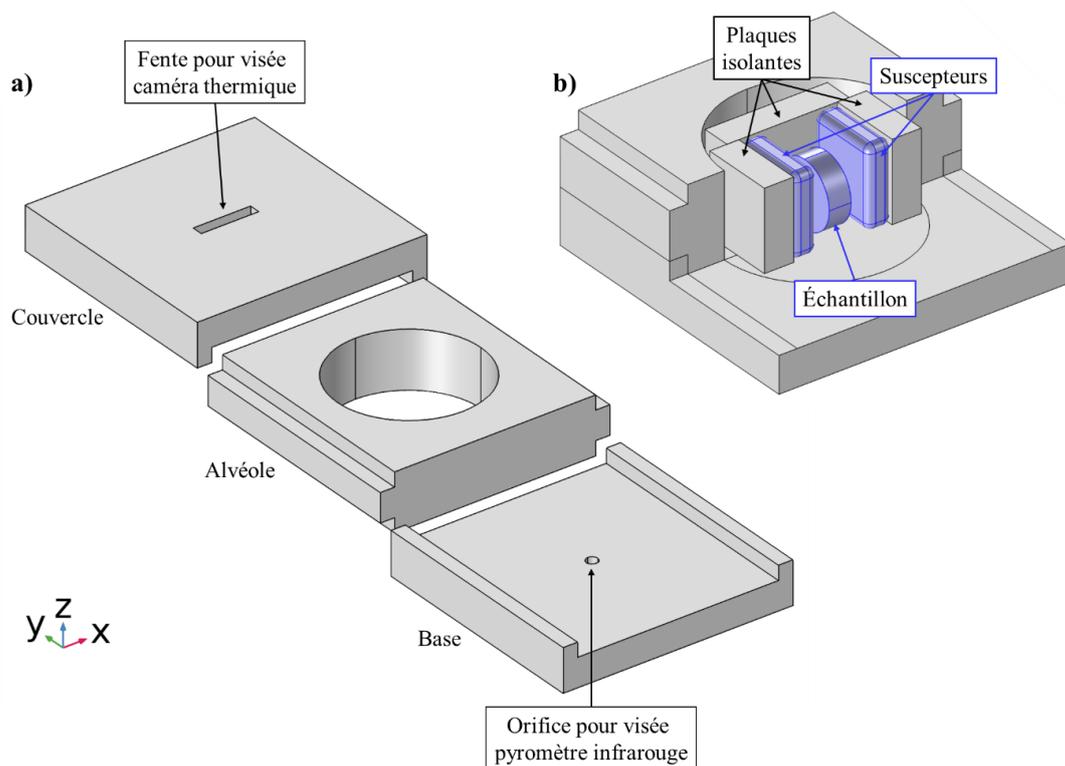


Figure 108 : Illustration de la cellule de frittage a) vue éclatée de la boîte isolante b) vue intérieure de l'alvéole avec les éléments de la cellule de frittage

La Figure 108b présente une vue intérieure de l'alvéole avec les éléments de la cellule de frittage. Nous avons vu dans le Chapitre III que les parois de l'alvéole n'assuraient pas une isolation thermique efficace. C'est pourquoi des plaques, du même isolant constituant la boîte, ont été ajoutées au contact des suscepteurs. Ces plaques, dont les dimensions peuvent être

2. La cellule de frittage

amenées à changer en fonction de l'arrangement souhaité, sont indépendantes, permettant une grande flexibilité d'arrangement. La Figure 109 présente un exemple d'arrangement de la cellule de frittage.

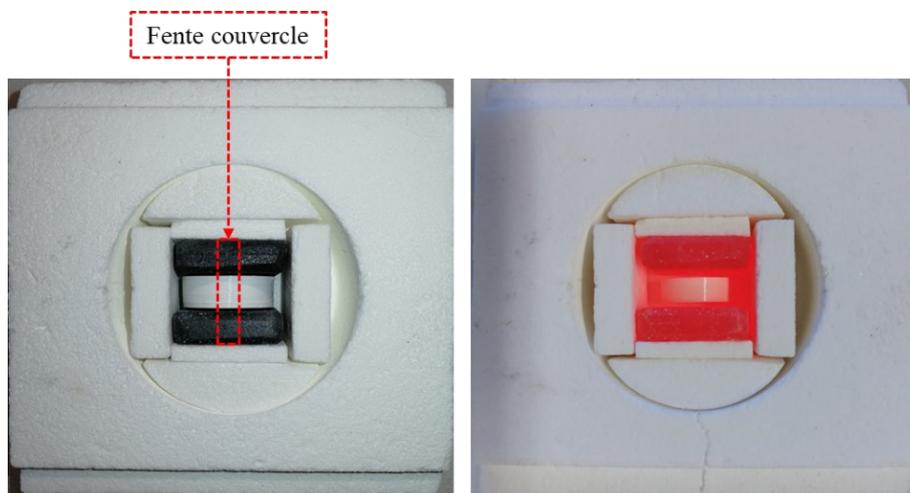


Figure 109 : Photographies de la cellule de frittage, vue de dessus, sans son couvercle, à gauche avant le cycle de frittage et à droite, lors du refroidissement

2.3. Orientation de la cellule de frittage

Dans la cavité résonante, deux orientations de la cellule de frittage peuvent alors être envisagées, représentées sur la Figure 110. Ces deux orientations sont qualifiées de « parallèle » et de « perpendiculaire » selon que les plaques suscepteurs sont parallèles ou perpendiculaires à la direction y de la cavité.

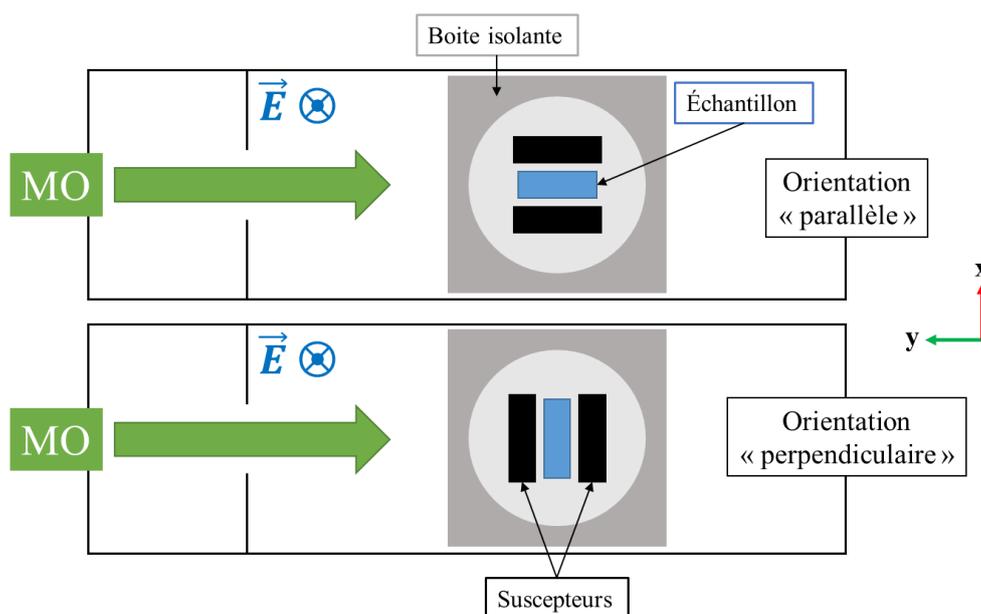
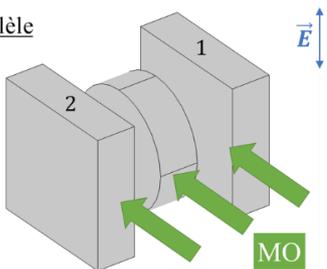
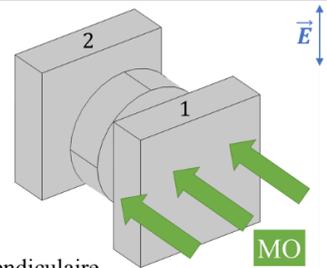


Figure 110 : Schématisation des deux orientations de cellules envisagées

Pour déterminer l'orientation la plus adaptée, des simulations numériques ont été effectuées, dont les résultats sont présentés dans le Tableau 22. Les deux suscepteurs et un échantillon cylindrique ont été modélisés dans la cavité résonante. Une permittivité $\epsilon^* = 29 - 8i$ a été attribuée aux suscepteurs et pour l'échantillon une permittivité de $\epsilon^* = 10 - i$ a été choisie. Pour chaque orientation, la longueur optimale de l'applicateur a été déterminée en faisant varier simultanément la position de l'iris et du piston de court-circuit, pour qu'ils se trouvent à égale distance du centre de l'échantillon, jusqu'à obtenir la longueur de cavité pour laquelle la puissance dissipée totale est maximale. La répartition de la puissance dissipée dans chacun des éléments (échantillon et chaque suscepteur) est donnée dans le Tableau 22 pour les positions relatives notées « Centré ». À partir de ces longueurs de cavité, une seconde configuration, légèrement décentrée, a été simulée. Pour cela, la distance entre l'échantillon et l'iris a été augmentée de 2 mm, puis la distance entre l'échantillon et le piston de court-circuit a été ajustée pour maximiser la puissance dissipée totale (Tableau 22).

Tableau 22 : Répartition de la puissance dissipée dans un échantillon cylindrique ($\epsilon^* = 10 - i$) et dans les suscepteurs ($\epsilon^* = 29 - 8i$) en fonction de l'orientation et de la position de l'échantillon par rapport à l'iris et le piston de court-circuit, à la résonance, pour 100W de puissance incidente

Orientation	Position relative	Pd_{ech}	Pd_{sus1}	Pd_{sus2}	Pd_{tot}
 Parallèle	Centré	4,3 W	40,2 W	40,2 W	84,7 W
	$d_{iris-ech} = +2mm$	4,2 W	39,9 W	40,0 W	84,1 W
 Perpendiculaire	Centré	5,0 W	45,5 W	38,2 W	88,6 W
	$d_{iris-ech} = +2mm$	4,9 W	49,5 W	34,5 W	88,9 W

Les résultats nous montrent qu'avec la configuration dite « parallèle » la puissance dissipée est identique dans les deux suscepteurs, même dans la configuration décentrée. Au contraire, avec l'orientation dite « perpendiculaire », on observe une répartition inégale de puissance dissipée entre les suscepteurs. C'est le cas dans les deux configurations, mais ce phénomène est accentué dans la configuration décalée.

La configuration « parallèle » est donc préférable. De cette façon on assure la même puissance dissipée dans chacun des suscepteurs. Dans la configuration « perpendiculaire », la répartition inégale de la puissance dissipée dans les suscepteurs favoriserait le chauffage de l'un par rapport à l'autre, induisant une hétérogénéité dans le chauffage de l'échantillon.

3. Frittage des pièces en alumine

3.1. Essais préliminaires

La méthode de régulation de la cavité résonante, pour le chauffage assisté, consiste à ajuster automatiquement la puissance incidente avec une longueur de cavité fixe (partie 3.3 du Chapitre II). Il est donc nécessaire de travailler avec une longueur de cavité proche de la condition de résonance afin d'assurer un chauffage tout au long du cycle. Pour cela, des essais préliminaires ont été effectués pour investiguer ces conditions expérimentales (longueur de cavité, réglage d'impédance...) permettant d'assurer un pilotage fiable du cycle thermique. De plus, ces premiers essais de frittage ont été menés à relativement haute température (1650°C) dans le double objectif de s'assurer une marge d'erreur sur ces conditions expérimentales et de tester les limites de la cellule de frittage.

3.1.1. Cycles de frittage

La Figure 111 présente un cycle de frittage effectué sur un petit cylindre creux d'alumine (réf : A_PCc_02). Le cycle se compose d'une rampe de 100°C/min entre 450 et 1500°C, suivie d'une rampe de 50°C/min jusqu'à 1650°C et d'un palier de 10 min. Le suivi du cycle de consigne (T_{con} en pointillés noirs) par la température lue par le pyromètre (ligne continue rouge) est assuré par l'ajustement automatique de la puissance incidente (ligne continue verte). En parallèle, la caméra thermique enregistre les températures à la surface de l'échantillon (ligne discontinue rouge) et des suscepteurs (ligne discontinue noire). L'ajustement de la longueur de la cavité (ligne grise) est assuré par le déplacement du piston de court-circuit, piloté par l'opérateur. L'efficacité η du système (ligne orange) est calculée selon la relation $\eta = (P_i - P_r)/P_i$, avec $P_i - P_r$ la puissance dissipée totale.

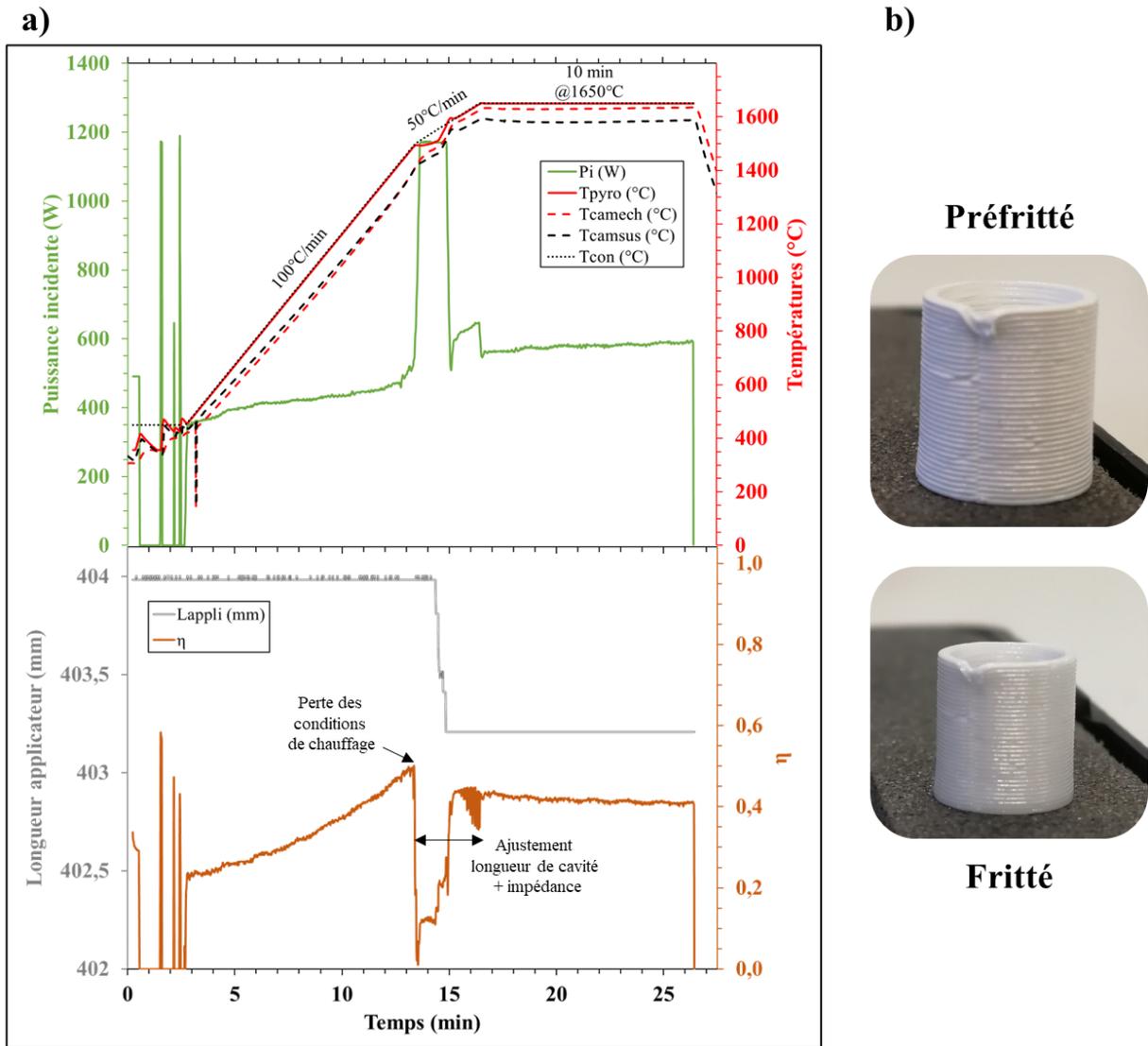


Figure 111 : Essai préliminaire de frittage d'un petit tube d'alumine, avec un cycle thermique composé d'une rampe de $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et d'un palier de 10 min à 1650°C a) graphiques du cycle de frittage b) photographies de l'échantillon avant et après le cycle de frittage

Dans l'ensemble, le système a permis un pilotage fiable et précis du cycle. Il a cependant été nécessaire à l'opérateur d'ajuster la longueur de la cavité et le réglage de l'impédance à $t = 14,5 \text{ min}$. Les réglages initiaux n'étaient pas adaptés à l'évolution de la fréquence délivrée par le générateur avec la puissance incidente, avec pour conséquence un éloignement de la condition de résonance (cf. partie 3 du Chapitre II).

Les nouveaux réglages de longueur de cavité et d'impédance, déterminés grâce à cet essai, ont donc été conservés pour effectuer un second cycle. Le cycle est présenté sur la Figure 112 et a été effectué sur un petit cylindre creux d'alumine (réf : A_PCc_03). Il est composé d'une rampe de $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 450 et 1500°C , suivie d'une rampe de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1650°C et d'un palier de 20 min . Dans ces conditions, aucune intervention de l'opérateur n'a été nécessaire. Le système a réalisé le cycle thermique prédéfini de façon totalement automatisée.

3. Frittage des pièces en alumine

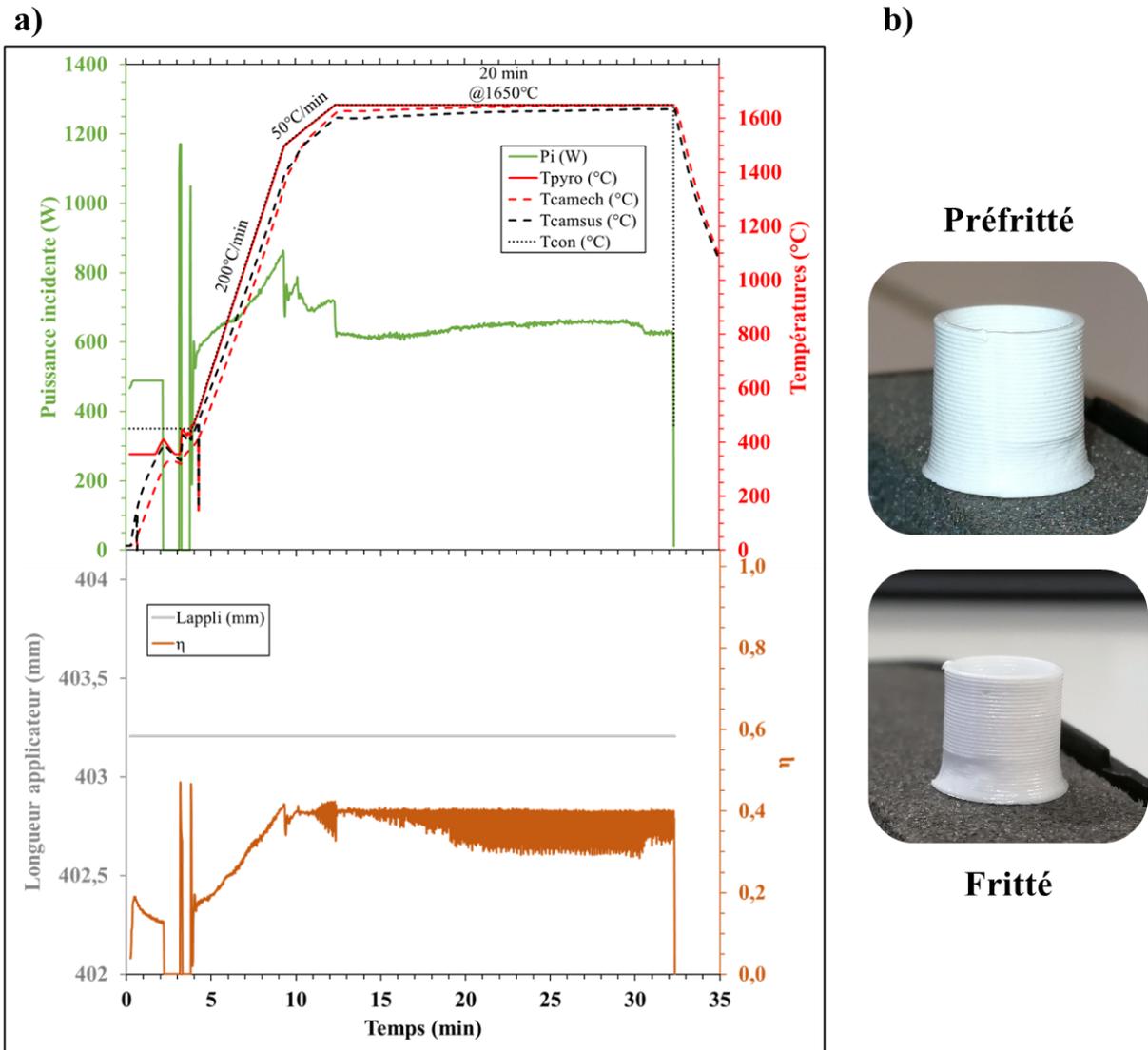


Figure 112 : Essai préliminaire de frittage d'un petit tube d'alumine, avec un cycle thermique composé d'une rampe de 200°C/min et d'un palier de 20 min à 1650°C a) graphiques du cycle de frittage b) photographie de l'échantillon avant et après le cycle de frittage

3.1.2. Résultats

3.1.2.1. La cellule de frittage

Après ces essais préliminaires, aucune dégradation de l'isolant n'a été observée. Cela confirme le couplage efficace des suscepteurs avec le champ, limitant celui de l'isolant. Cependant, on observe l'apparition de bulles transparentes irisées sur la surface des suscepteurs (Figure 113).

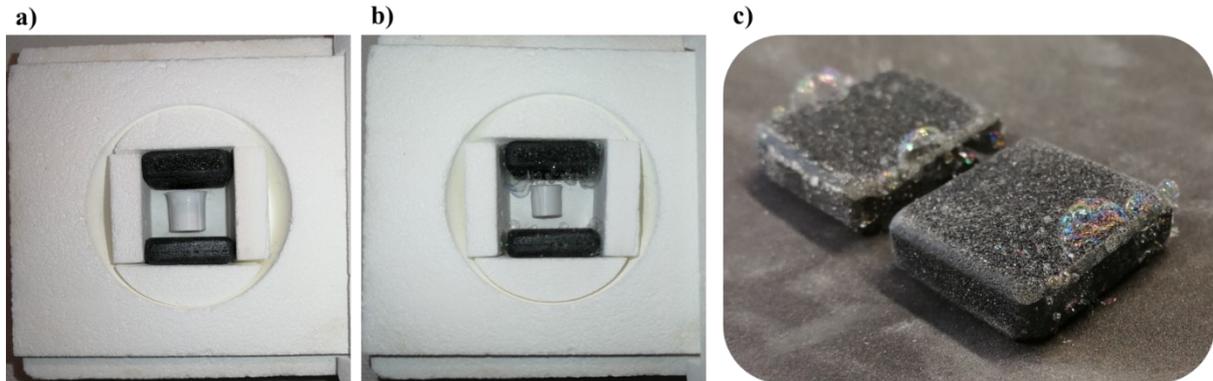


Figure 113 : Photographies a) de la cellule de frittage avant le cycle de frittage à 1650°C b) après le cycle de frittage, et c) des suscepteurs après le cycle de frittage

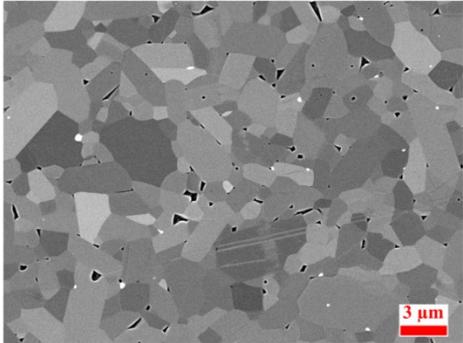
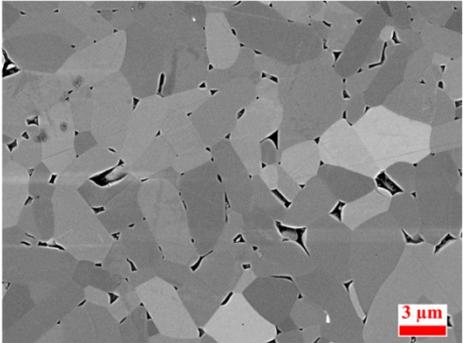
Ce phénomène pourrait être expliqué par l'oxydation des suscepteurs. Sous air, le carbure de silicium forme une couche de passivation de silice (SiO_2) à partir de 800°C. Néanmoins, au-delà de 1600°C, il peut se former du monoxyde de silicium gazeux (SiO). Dans ces conditions, la couche de passivation disparaît et le carbure de silicium est progressivement consommé. Ces bulles seraient donc des bulles de silice formées par le dégazage de monoxyde de silicium. Bien que la cellule de frittage soit capable de supporter des températures jusqu'à 1800°C, l'utilisation de suscepteurs en SiC nous contraint donc à travailler, sous air, à des températures inférieures à 1600°C.

3.1.2.2. Les échantillons

L'observation des échantillons avant et après frittage (Figure 111b et Figure 112b) montre un retrait isotrope des pièces sans apparition de défauts supplémentaires par rapport à ceux déjà présents sur les pièces préfrittées. Le Tableau 23 fournit les mesures de densité relative et de taille de grains des échantillons A_PCc_02 et A_PCc_03.

3. Frittage des pièces en alumine

Tableau 23 : Densité relative, taille de grains et microstructure des échantillons d'alumine suite aux essais de frittage préliminaires menés à 1650°C

Échantillon	A_PCc_02	A_PCc_03
Température de frittage	1650°C	
Durée du palier	10 min	20 min
ρ_r	94,7%	94,4%
Taille de grains (μm)	$3,01 \pm 0,38$ $N_{images} = 11$ $N_{grains} = 1572$	$4,09 \pm 0,54$ $N_{images} = 12$ $N_{grains} = 1251$
Micrographies ($\times 4\ 000$)		

Bien que la durée de palier à 1650°C ait été doublée entre les deux essais, les deux échantillons ont des densités relatives très proches, légèrement inférieures à 95%. Ils présentent une grande taille de grains, 3 μm pour le premier et 4 μm pour le second. L'augmentation de la durée de palier a eu pour seul effet de poursuivre la croissance granulaire, qui semble déjà très élevée, compte tenu de la taille des particules élémentaires de la poudre, caractérisée par un $D_{50} = 0,09 \mu\text{m}$ (partie 1.1.1 du Chapitre II). La faible densité relative finale de nos échantillons ne semble donc pas provenir d'un cycle de frittage trop court.

L'observation de ces échantillons au MEB et en tomographie révèle la présence de pores de grandes dimensions (Figure 114). L'analyse des images issues de la tomographie, avec une taille de voxel de 2,65 μm , permet d'estimer le volume moyen de ces pores à $7,1 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$ et leur volume médian à $7,6 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$. En considérant ces pores comme des sphères, on en déduit un diamètre moyen, et médian, de 51 et 24 μm . La fraction volumique de ces pores dans ce morceau d'échantillon est évaluée à 3,4%. Ces pores proviennent de l'étape d'impression pendant laquelle des bulles ont été piégées dans la pâte d'extrusion. Ces bulles forment ensuite des pores dans la pièce imprimée, dont les dimensions ne permettent pas l'élimination au cours du frittage. Cela explique pourquoi, sur ces échantillons, il n'a pas été possible de dépasser 95% de densité relative.

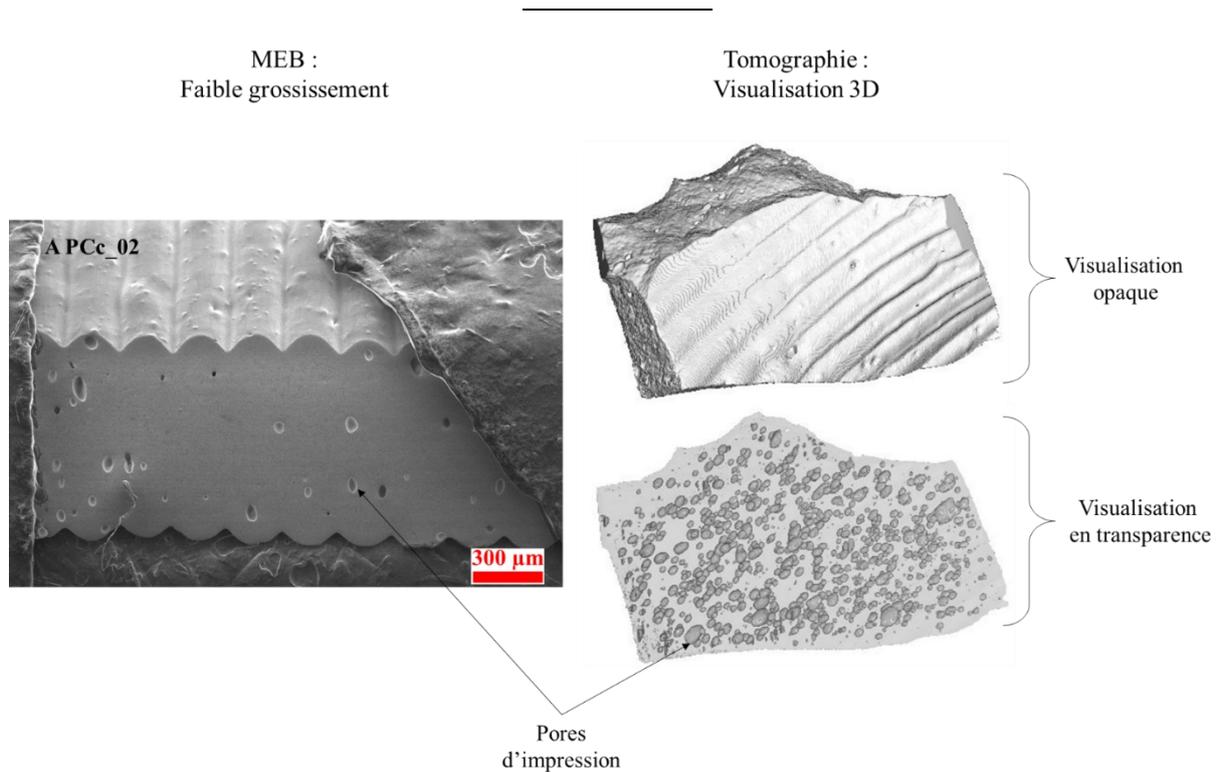


Figure 114 : Images MEB et visualisation 3D d'une reconstruction tomographique d'échantillons A_PCc, mettant en évidence la présence de porosités héritées de bulles présentes dans la pâte lors de l'impression

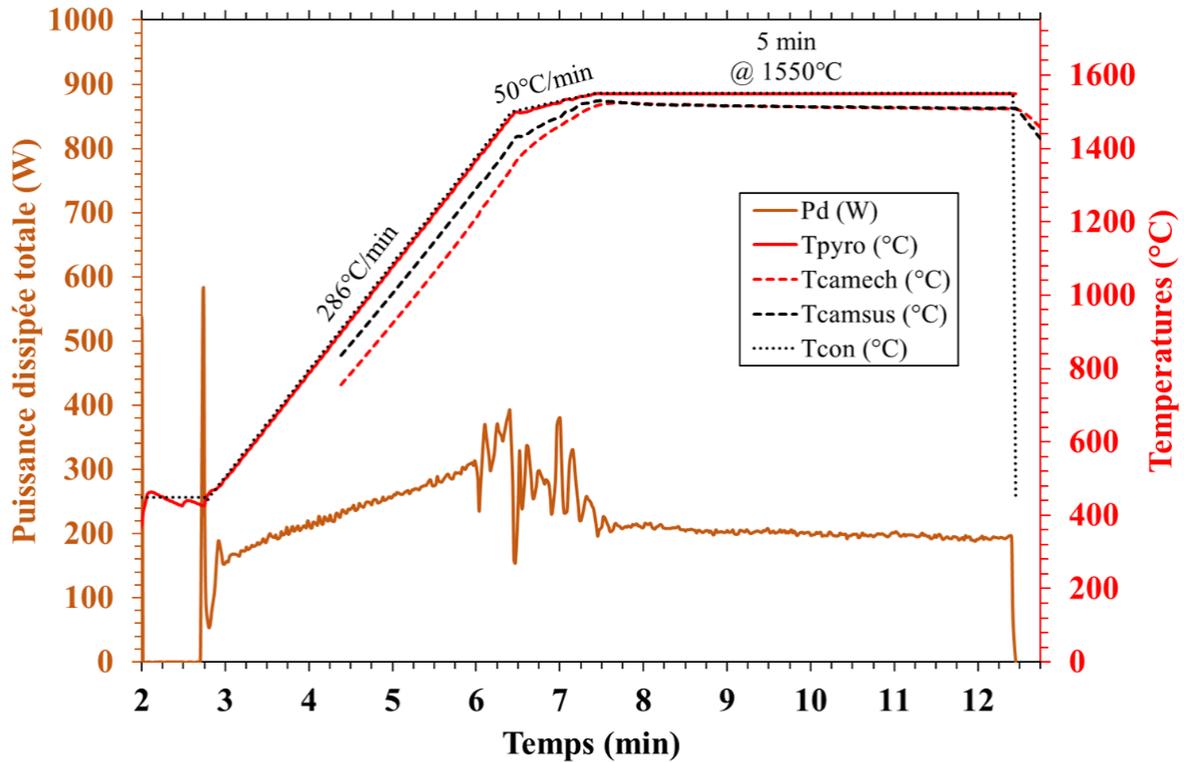
3.1.3. Conclusion

Ces premiers essais ont permis de déterminer les conditions expérimentales, notamment en termes de longueur de cavité, permettant d'assurer un pilotage fiable et automatisé du cycle de frittage des pièces imprimées d'alumine. Comme cela était attendu, un cycle à 1650°C n'est pas adapté au frittage de notre alumine, car il induit une forte croissance granulaire malgré une durée de palier courte. De plus, ce cycle a permis de mettre en évidence l'oxydation des suscepteurs en SiC au-delà des 1600°C. Le système a néanmoins été capable d'atteindre rapidement et sans difficulté cette température, confirmant le couplage efficace de notre système. De cette façon nous pouvons être confiants dans la capacité de notre système à assurer le chauffage de nos pièces tout au long du cycle de frittage à plus basse température. En tenant compte de ces résultats, un cycle de frittage à plus basse température a été proposé.

3.2. Cycle thermique

Dans le double objectif de préserver les suscepteurs et limiter la croissance granulaire de l'alumine, un frittage à plus basse température et avec un palier plus court a été expérimenté. Ce nouveau cycle est composé d'une rampe de 286°C/min entre 450 et 1500°C, suivie d'une rampe de 50°C/min jusqu'à 1550°C et d'un palier de 5 min. Un exemple de ce cycle, effectué sur un petit cylindre creux d'alumine (réf : A_PCc_04), est présenté sur la Figure 115.

3. Frittage des pièces en alumine

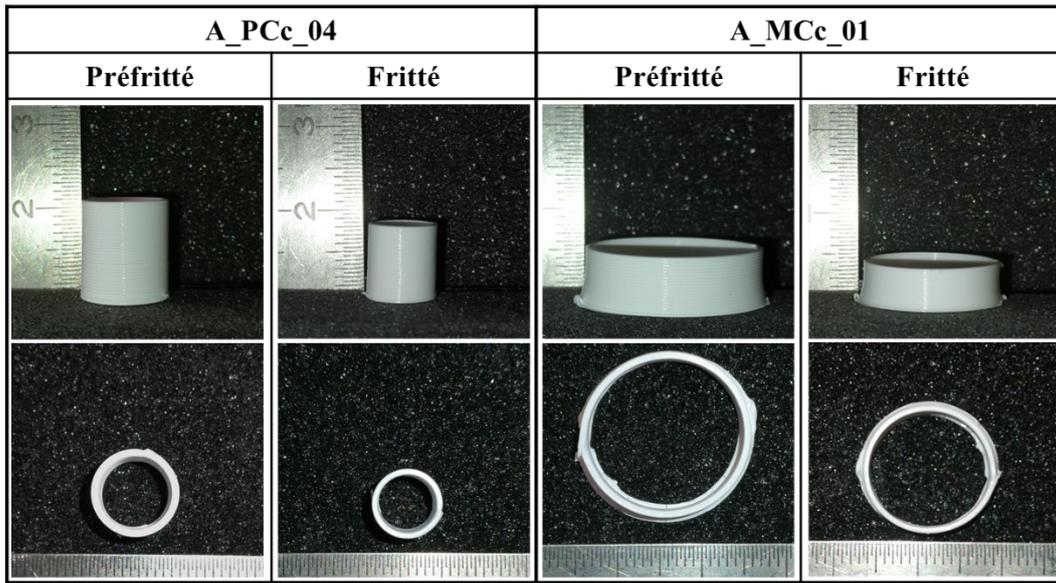


Malgré l'augmentation de la vitesse de chauffage, le système parvient à suivre sans difficulté la consigne tout au long du cycle.

3.3. Résultats

Les échantillons, un petit cylindre creux (réf : A_PCc_04) et un cylindre creux moyen (réf : A_MCc_01), qui ont subi ce cycle de frittage, sont présentés dans le Tableau 24. Après frittage, les pièces présentent un retrait homogène sans endommagement visible.

Tableau 24 : Photographies des échantillons d'alumine avant et après un cycle de frittage à 1550°C pendant 5 min



Les échantillons présentent une densité relative de 97,4%, pour l'échantillon A_PCc_04, et 98,0% pour l'échantillon A_MCc_04. Ces valeurs élevées de densité finale sont expliquées par une meilleure qualité d'impression. Aucune porosité d'impression n'était présente sur les sections des échantillons observées au MEB (Figure 116).

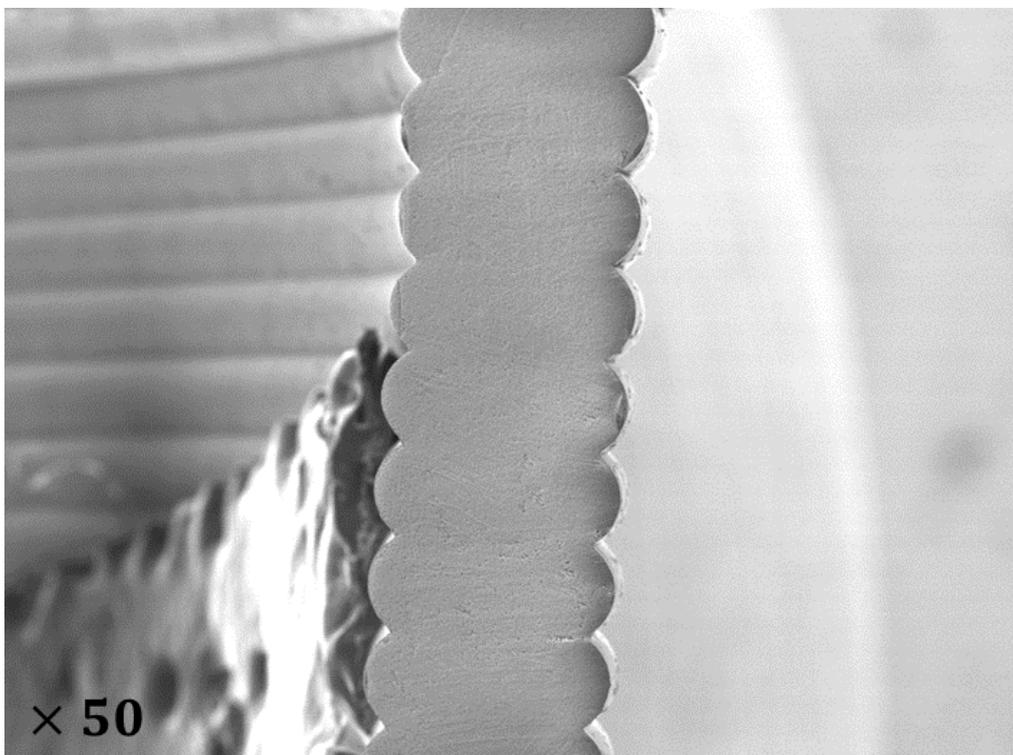
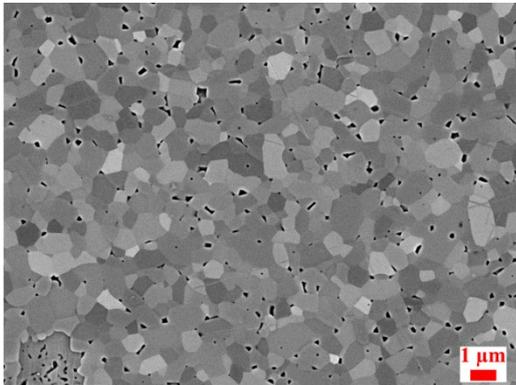
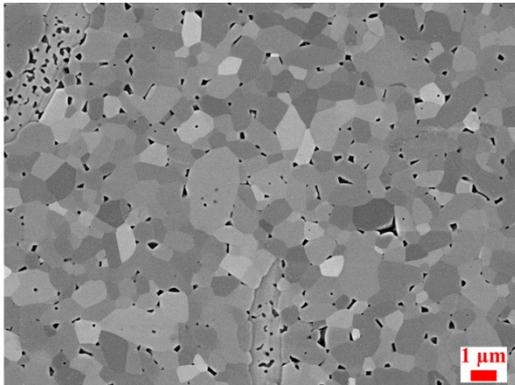


Figure 116 : Observation MEB de la section de l'échantillon A_MCc_01 ne présentant pas de pore issu de l'impression

3. Frittage des pièces en alumine

Grâce au traitement d'image des micrographies, la densité interne des pièces a été estimée (*cf.* partie 5.3.3 du Chapitre II) et les résultats sont fournis dans le Tableau 25. Ces résultats sont en accord avec les mesures de densité par pesée d'Archimède, ce qui est cohérent avec l'absence d'observation de macroporosité. La diminution de la température de frittage et de la durée de palier a permis de limiter la croissance granulaire. L'échantillon A_PCc_04 présente une taille de grains moyenne de 1,1 μm , et l'échantillon A_MCc_01 une taille de 1,3 μm .

Tableau 25 : Densité relative, taille des grains et microstructure des échantillons A_PT_04 et A_MT_01 après un frittage de 5 minutes à 1550°C

Échantillon	A_PCc_04	A_MCc_01
ρ_r^{archi}	97,4%	98,0%
Taille de grains (μm)	1,09 \pm 0,17 $N_{images} = 17$ $N_{grains} = 2277$	1,26 \pm 0,17 $N_{images} = 12$ $N_{grains} = 1376$
MEB ($\times 6\ 000$)		
$\rho_r^{matrice}$	97,0 \pm 0,6% $N_{images} = 8$	98,0 \pm 0,6% $N_{images} = 7$

L'observation des microstructures révèle la présence de grains particuliers. Ces grains, mis en évidence sur la Figure 117, sont très anisotropes, avec une forme allongée et une forte concentration de porosité intragranulaire. Une analyse EDS a été effectuée. Un pic correspondant au sodium a systématiquement été observé sur ces grains. L'analyse EDS sur les autres grains ne révèle pas la présence de sodium. La présence de cet élément provient du dispersant utilisé dans la formulation des pâtes d'extrusion : le DARVAN® 811, un polyacrylate de sodium. Le sodium, en modifiant les énergies de surface, peut conduire à une mobilité accrue des joints de grains, et provoquer une croissance exagérée de certains grains, se traduisant par le piégeage de pores en zone intragranulaire [81]–[83].

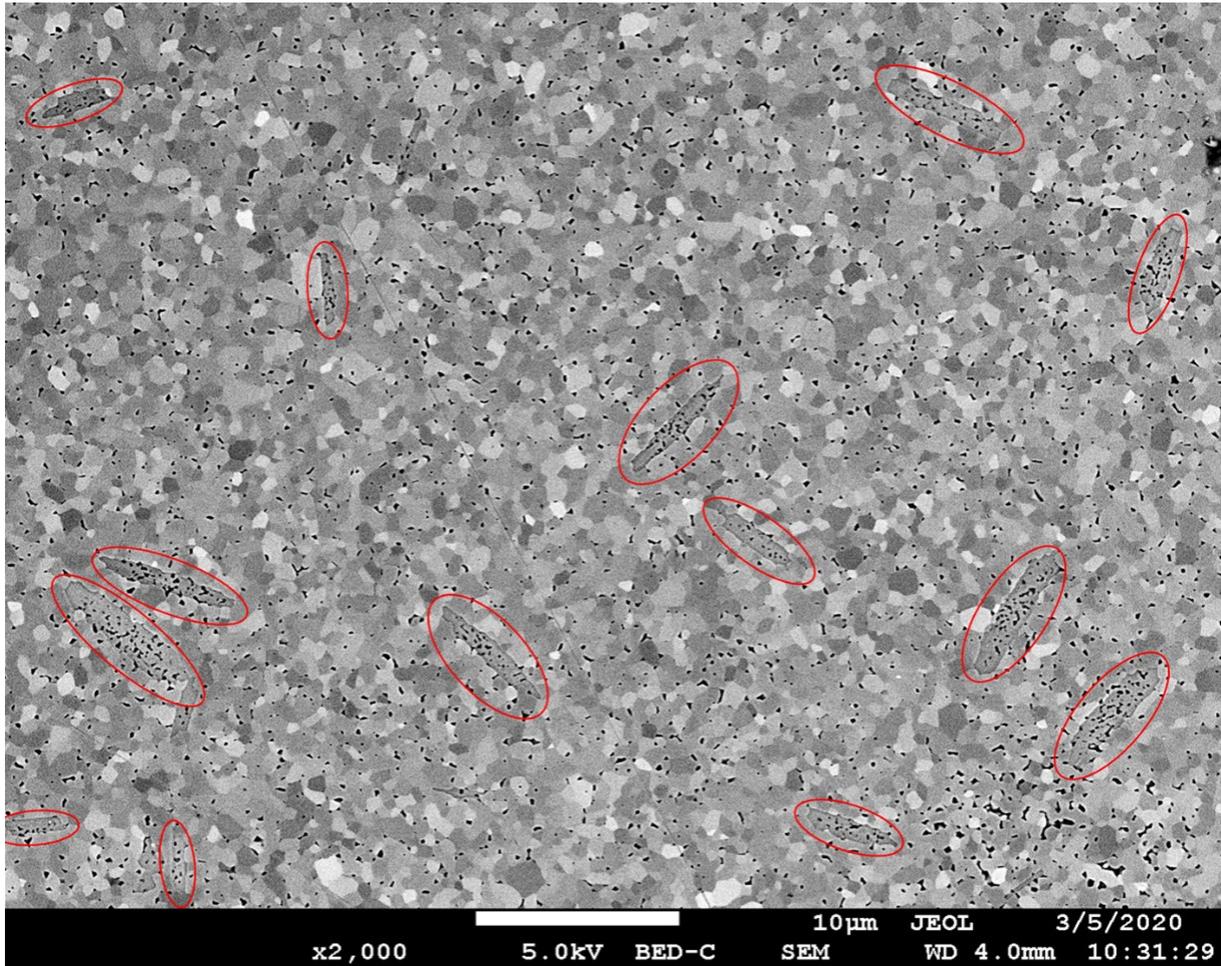


Figure 117 : Mise en évidence de grains particuliers dans les microstructures des échantillons d'alumine frittés

3.4. Conclusion

Il a été possible d'assurer un suivi de cycle automatisé, avec une rampe de $286^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et un palier à 1550°C pendant 5 min , soit un chauffage de moins de 15 min , densifiant des pièces imprimées d'alumine à plus de 97% de densité relative. Ces pièces présentent un retrait homogène et aucun défaut n'a été observé suite au frittage. La croissance très anisotrope de certains grains, avec une forte porosité intragranulaire, est probablement liée à la présence de sodium provenant du dispersant (croissance exagérée et piégeage de pores).

4. Frittage des pièces en zircone

4.1. Ajustement de la cellule de frittage

Les échantillons de zircone ont subi le même cycle de frittage, composé d'une rampe de $286^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 450 et 1500°C , suivie d'une rampe de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1550°C et d'un palier de 5 min . Cependant, lors des premiers essais, un comportement différent a été observé. Alors que le système maîtrise de manière satisfaisante la régulation de la température sur le

4. Frittage des pièces en zircone

point de visée du pyromètre, le relevé de températures par la caméra thermique montre que l'échantillon ne suit pas tout à fait ce cycle. La Figure 118, présente le cycle de frittage effectué sur un petit cylindre creux de zircone (réf : Z_PCc_01).

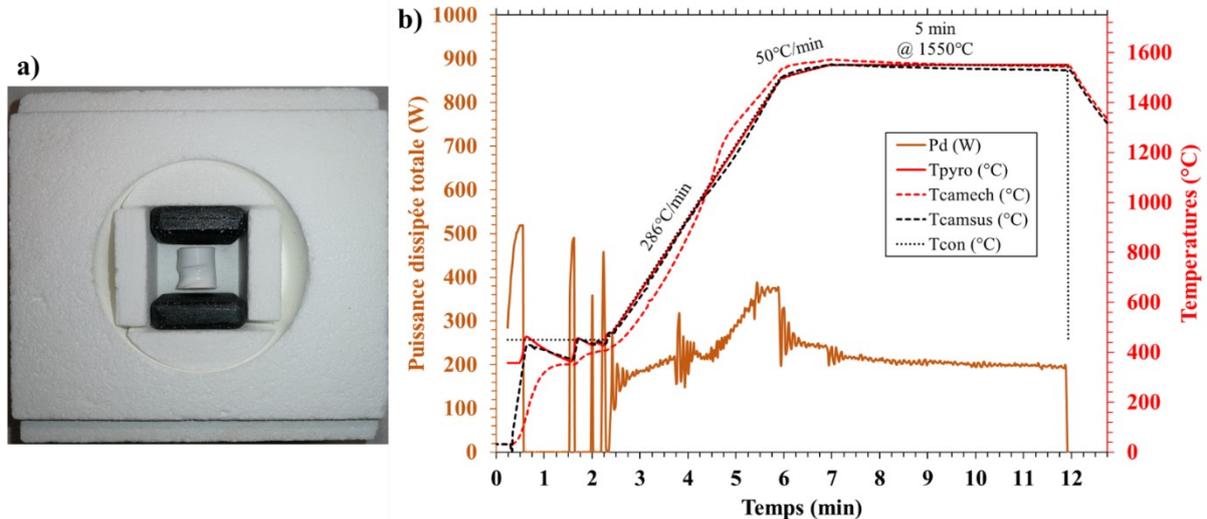


Figure 118 : a) Photographie de la cellule de frittage b) Cycle de frittage à 1550°C mené sur un petit cylindre creux de zircone (réf : Z_PCc_01)

D'après la caméra thermique, à partir d'environ 800°C, le chauffage de l'échantillon s'accélère (ligne discontinue rouge sur la Figure 118b). Aux alentours de 1050°C, l'échantillon apparaît plus chaud que les suscepteurs (ligne discontinue noire) et dépasse la consigne (ligne pointillée noire). Comme nous l'avons vu dans la partie 4.4 du Chapitre II, la majorité du rayonnement mesuré par le pyromètre infrarouge provient de la réflexion du rayonnement de l'environnement sur l'échantillon. Or, la régulation est effectuée à partir de la température mesurée par le pyromètre. C'est pourquoi on peut observer une différence entre le cycle de consigne et le cycle effectivement subi par l'échantillon. Cette accélération du chauffage de l'échantillon peut être expliquée par l'augmentation de son couplage avec le champ. Pour vérifier cette hypothèse, des simulations ont été effectuées. La Figure 119a présente la géométrie de la cellule de frittage modélisée. Dans cette simulation, on attribue à l'isolant une permittivité $\epsilon_{iso}^* = 1,4 - 0,001i$ et aux suscepteurs une permittivité $\epsilon_{sus}^* = 29 - 8i$. Pour l'échantillon, différentes valeurs ont été simulées, en fonction de la température de l'échantillon, pour une densité relative de 0,5. Ces valeurs sont déduites de l'évolution de la permittivité de la zircone dense avec la température présentée dans la partie 2.2 du Chapitre III, et de la loi de mélange vue dans la partie 6.6 du Chapitre II. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 119b. La répartition de la puissance dissipée dans chaque élément de la cellule de frittage (suscepteurs, isolant et échantillon) est donnée, pour une puissance dissipée totale de 100 W, en fonction de la permittivité de l'échantillon.

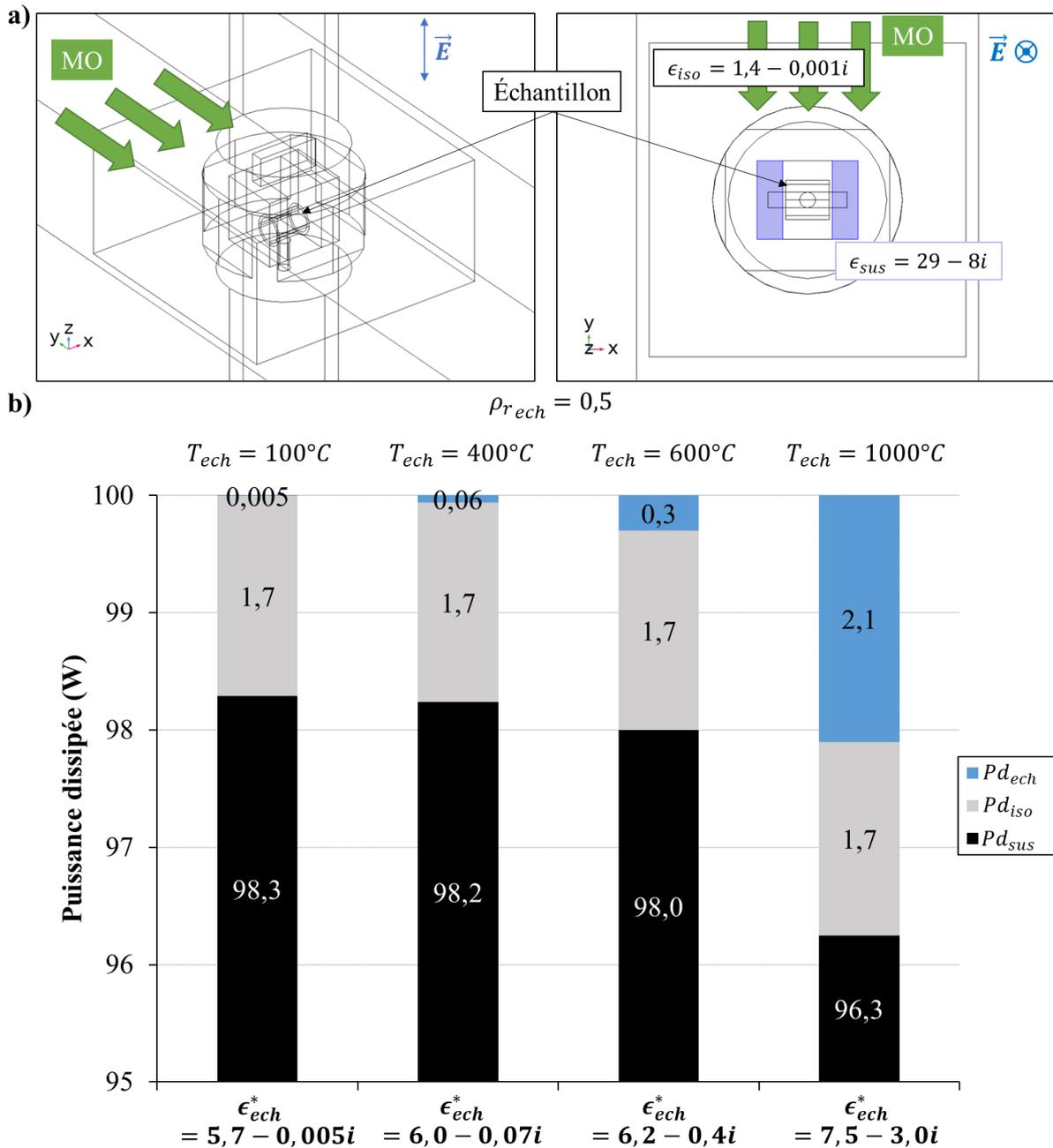


Figure 119 : a) Géométrie de la cellule de frittage dans la simulation b) Répartition de la puissance dissipée, pour une valeur totale de 100W, dans les suscepteurs (Pd_{sus}), l'isolant (Pd_{iso}) et l'échantillon (Pd_{ech}) en fonction de la permittivité de l'échantillon

Les résultats montrent que la majorité de la puissance est dissipée dans les suscepteurs. Cependant, on observe que la part de puissance dissipée dans l'échantillon augmente avec la température. Ce mécanisme s'explique par l'augmentation du ϵ'' de la zircone avec la température. On observe notamment qu'entre 600 et 1000°C, l'échantillon passe de seulement 0,3% à 2,1% de puissance dissipée. Cela montre que, malgré la présence de suscepteurs, les propriétés de la zircone lui permettent de coupler avec le champ à haute température, ce qui explique l'accélération du chauffage de l'échantillon observé au cours de l'essai. Bien que la

4. Frittage des pièces en zircone

part de puissance dissipée dans l'échantillon semble faible par rapport à celle dans les suscepteurs, il ne faut pas oublier que le volume de l'échantillon est nettement inférieur à celui des suscepteurs. La puissance par unité de volume dans l'échantillon est relativement élevée et peut lui être dommageable.

Au cours de l'essai de frittage de l'échantillon Z_Pcc_01, l'accélération du chauffage a causé l'apparition d'un gradient thermique. La Figure 120a présente l'évolution des températures minimale, moyenne et maximale de la surface de l'échantillon observée par la caméra thermique. L'apparition d'un gradient thermique après 1000°C est mise en évidence par un pic sur la ligne discontinue violette, correspondant à la différence entre les températures maximale (ligne rouge) et minimale (ligne bleue).

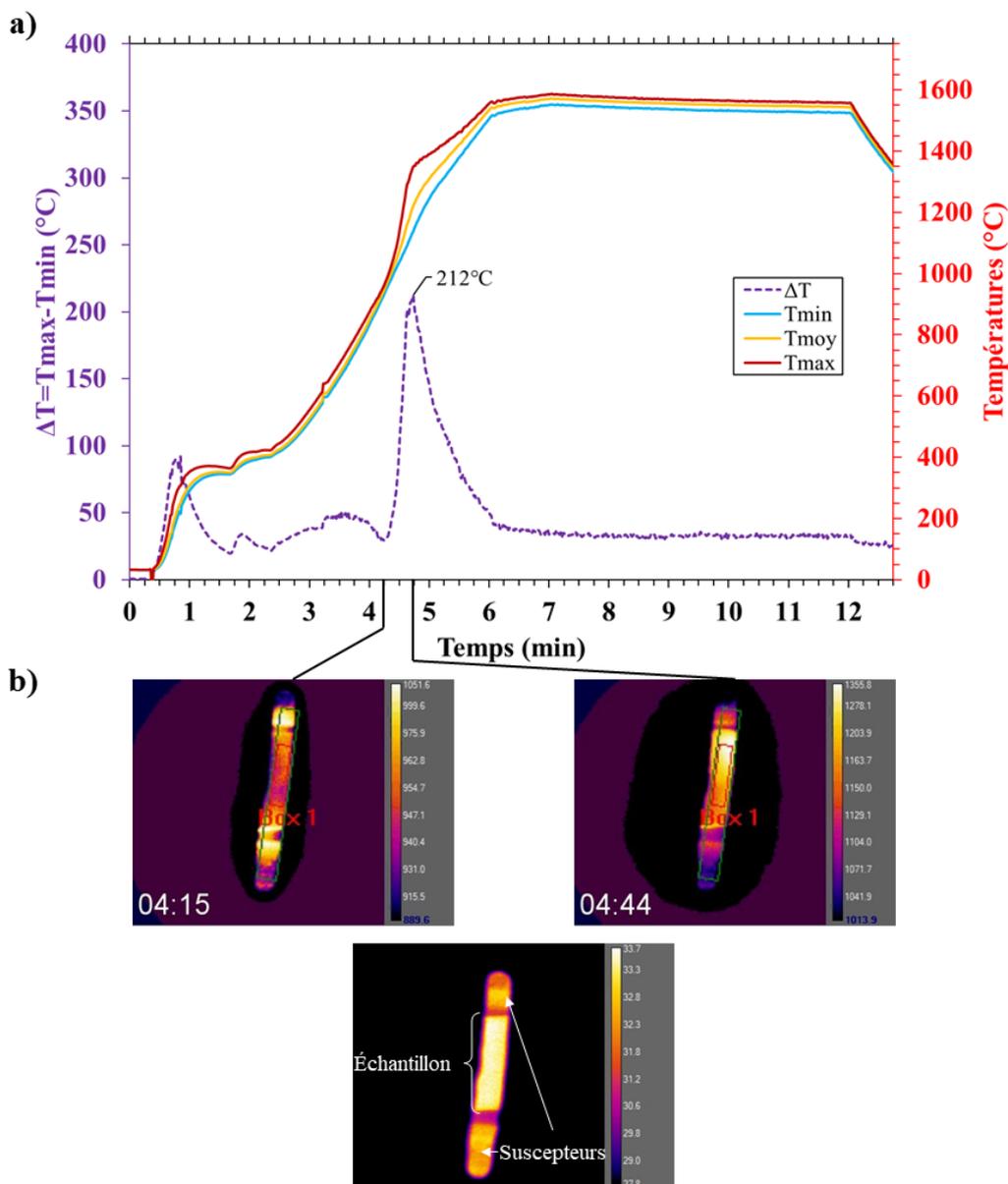


Figure 120 : a) Évolution des températures minimale, moyenne et maximale de l'échantillon relevées par la caméra thermique b) Images enregistrées par la caméra thermique pendant l'essai, le rectangle rouge, noté Box 1, correspond à la zone d'intérêt dont est issu le relevé des températures

Après frittage l'échantillon est fissuré. Des photographies de l'échantillon avant et après frittage sont montrées sur la Figure 121. Cet endommagement peut provenir des contraintes engendrées par le gradient thermique.

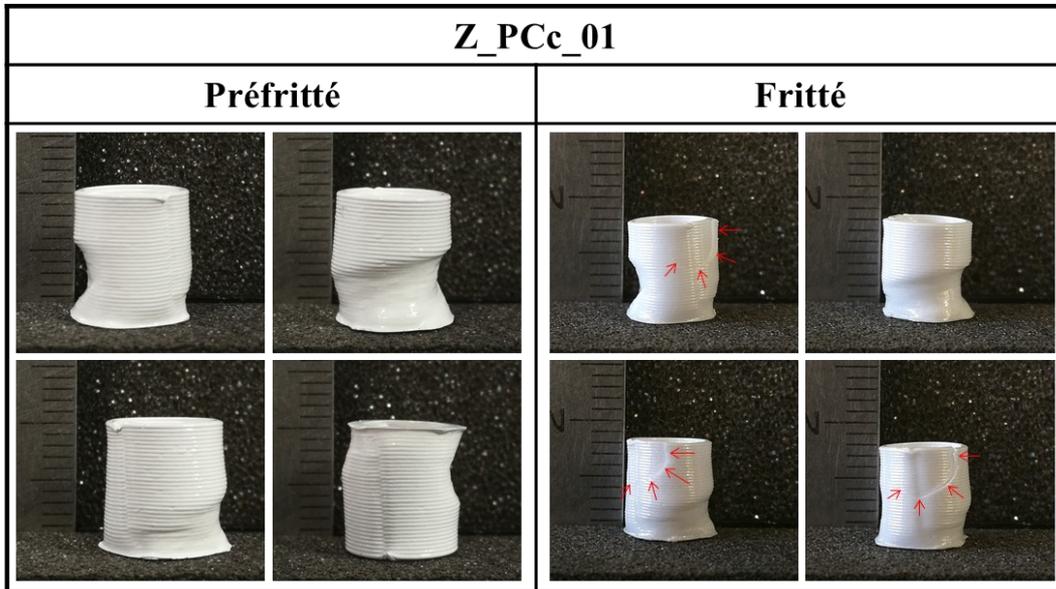
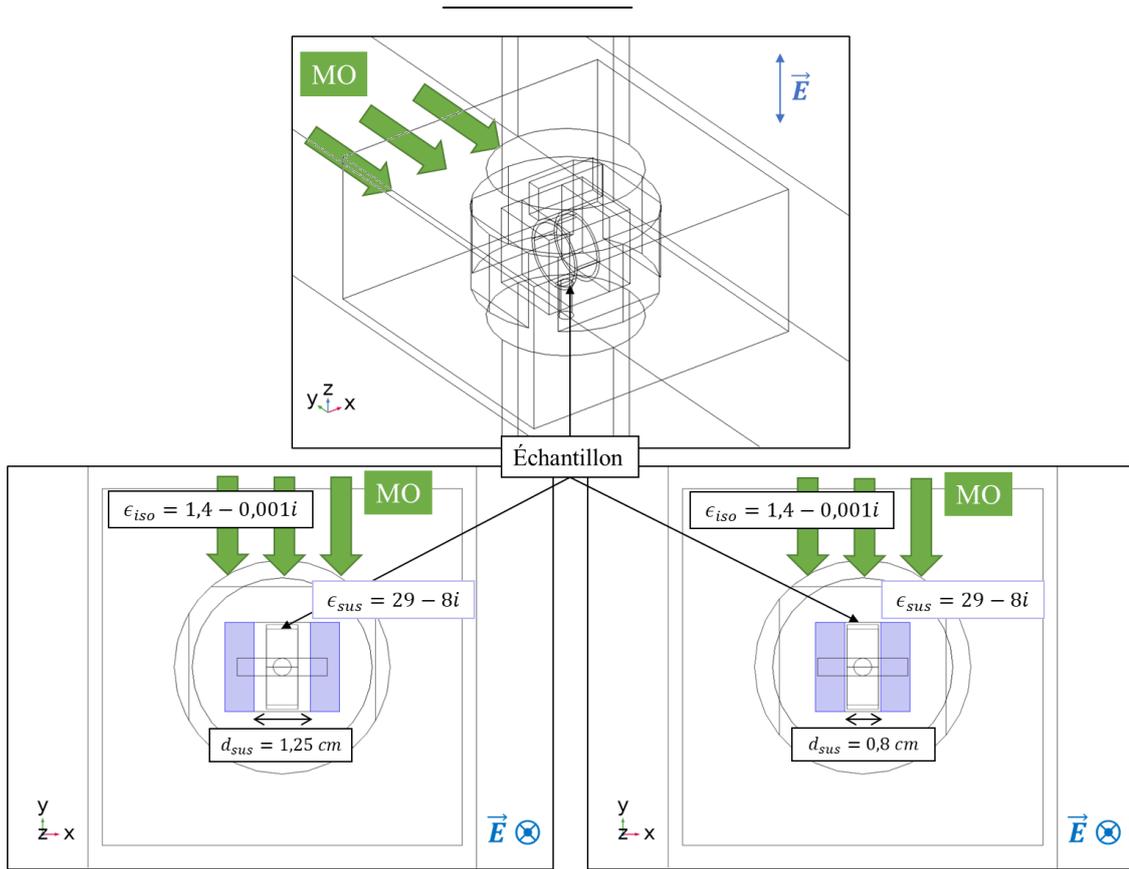


Figure 121 : Photographies de l'échantillon Z_PCc_01 avant et après le cycle de frittage, les flèches rouges indiquent la fissure apparue lors du frittage

Afin de limiter l'apparition de gradient thermique au cours du frittage, l'arrangement de la cellule de frittage a été reconsidéré. Une question s'est alors posée : est-il possible de limiter le couplage de la zircone avec le champ, en modifiant la distance séparant les deux suscepteurs ? Pour répondre à cette question, une nouvelle série de simulations a été effectuée. La Figure 122 présente la répartition de la puissance dissipée, pour un cylindre creux moyen de zircone de hauteur 0,7 cm en fonction de sa permittivité et de la distance séparant les suscepteurs. Les simulations avec une distance de 1,25 cm entre les deux suscepteurs correspondent à la configuration vue précédemment. Une seconde configuration est simulée avec un écart de 0,8 cm entre les deux suscepteurs. Pour chaque configuration, deux valeurs de permittivité ont été utilisées pour l'échantillon, correspondant à un échantillon de zircone à 50% de densité relative à 600 et 1000°C.

4. Frittage des pièces en zircon

a)



b)

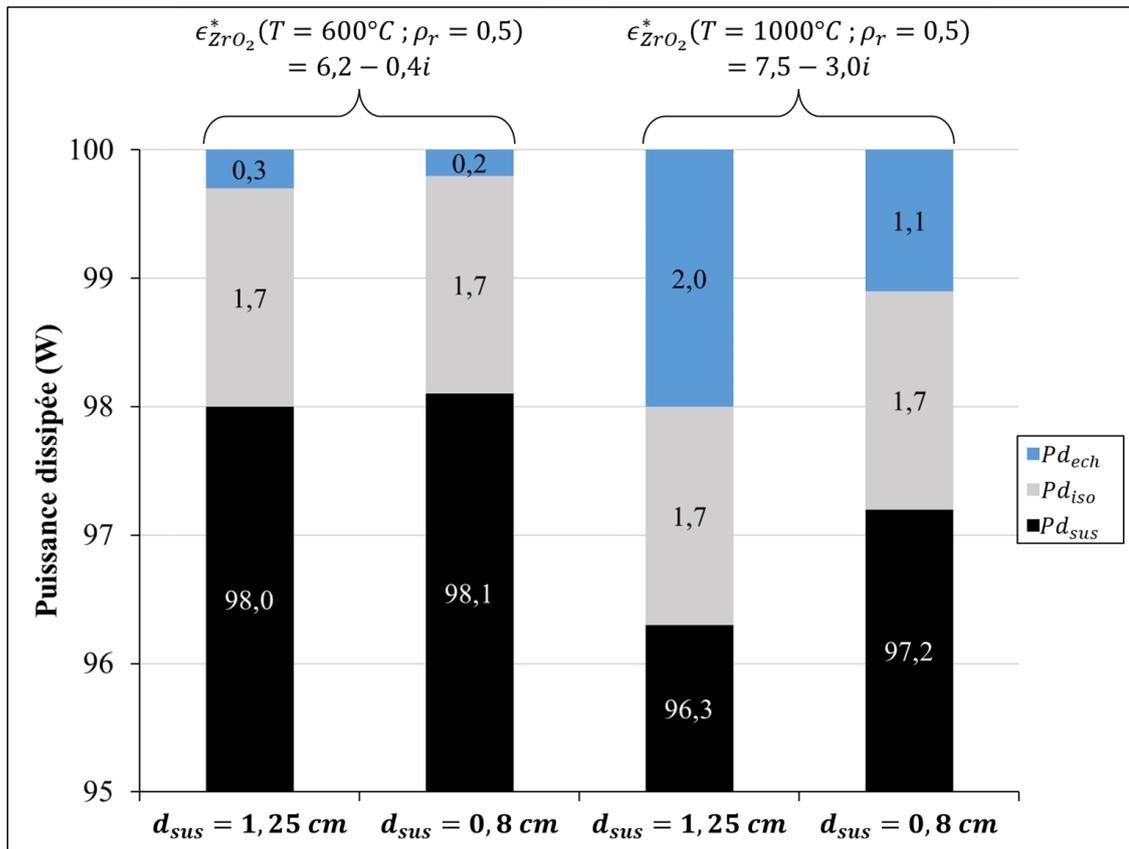


Figure 122 : a) Géométries de la cellule de frittage dans la simulation b) Répartition de la puissance dissipée, pour une valeur totale de 100W, dans les suscepteurs, l'isolant et l'échantillon en fonction de la permittivité de l'échantillon et de la distance entre les suscepteurs

Les résultats obtenus avec une distance de $1,25\text{ cm}$ entre les suscepteurs correspondent à ceux obtenus avec le petit cylindre creux (Figure 119). D'après la simulation, le risque d'un couplage trop fort de la zircone pouvant mener à l'apparition d'un gradient thermique est donc toujours présent avec cette géométrie d'échantillon. Cependant, on observe qu'en rapprochant les suscepteurs, on limite le couplage de l'échantillon. Pour un échantillon à 1000°C , la part de puissance dissipée dans l'échantillon est pratiquement réduite de moitié lorsque les suscepteurs sont séparés de $0,8\text{ cm}$ par rapport au cas où ils sont éloignés de $1,25\text{ cm}$.

Suite à ces résultats, les essais de frittage ont été effectués en rapprochant les suscepteurs des échantillons. La Figure 123, présente l'essai mené sur un cylindre creux moyen de zircone (réf : Z_MCc_03).

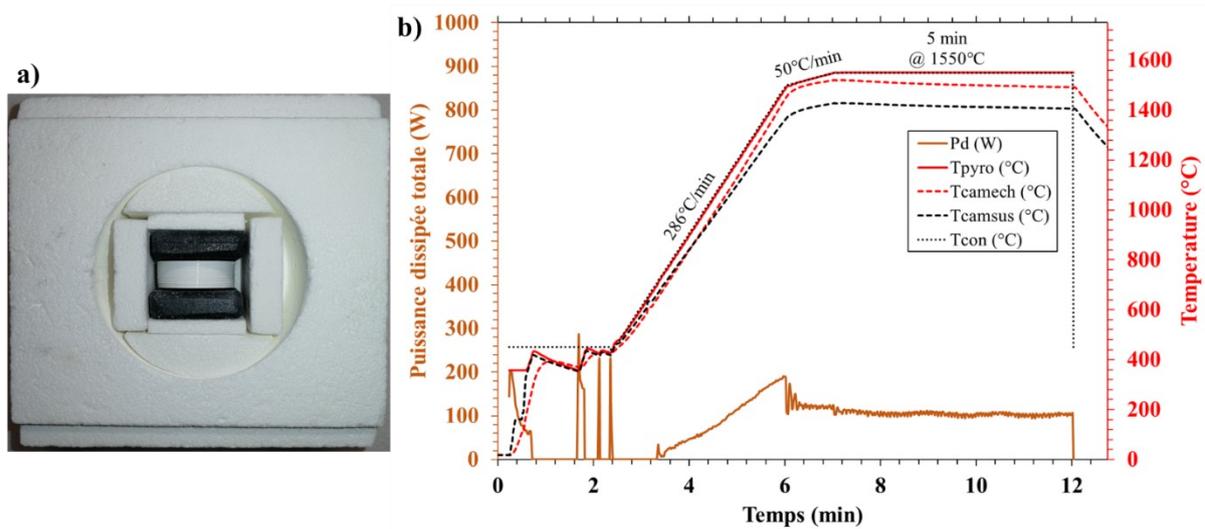


Figure 123 : a) Photographie de la cellule de frittage avec les suscepteurs rapprochés de l'échantillon
b) Cycle de frittage à 1550°C mené sur un tube moyen de zircone (réf : Z_MCc_03)

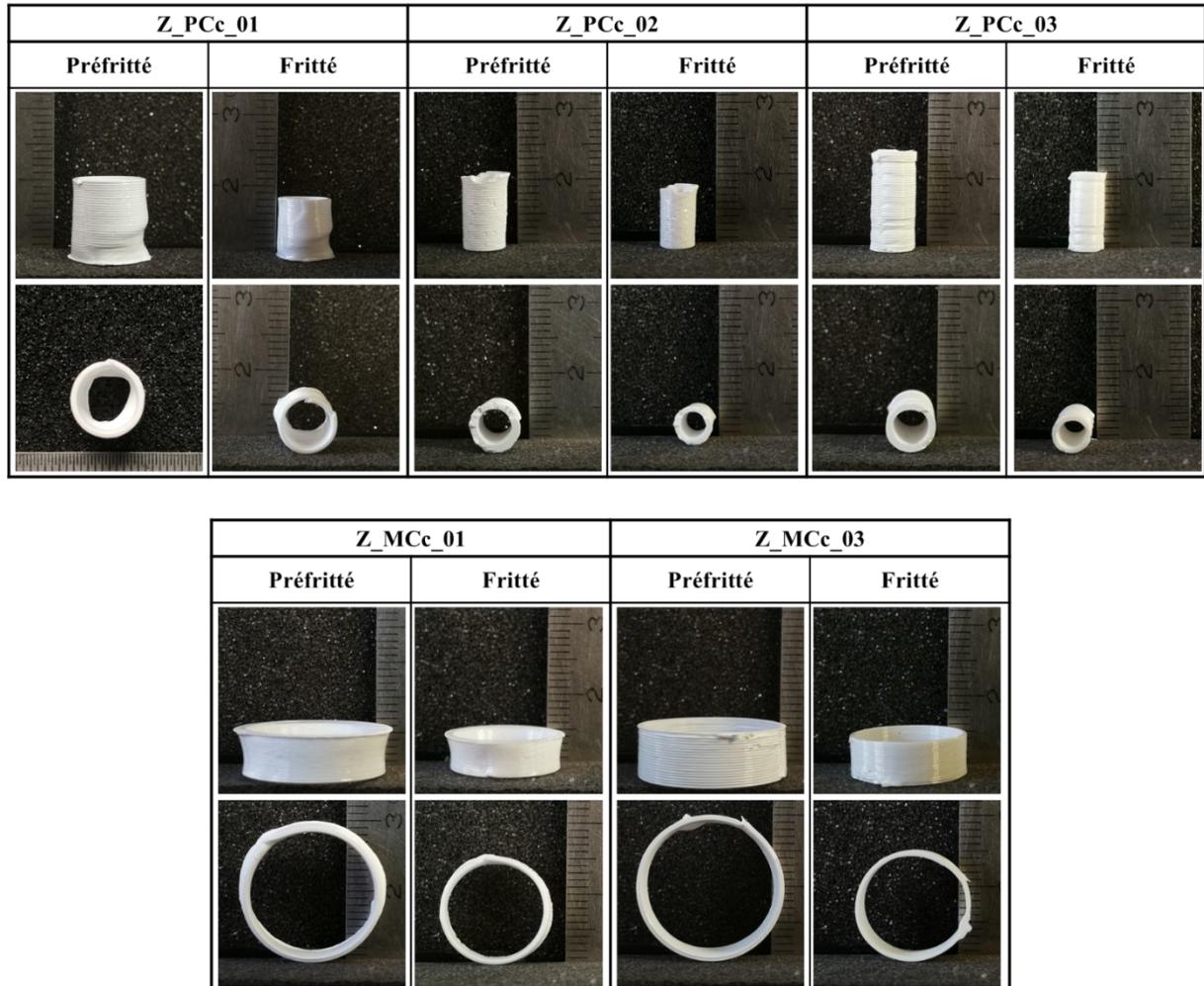
Cet ajustement de la position des suscepteurs a permis de mener les cycles de frittage sans observer d'apparition de gradient thermique ni d'endommagement des pièces frittées.

4. Frittage des pièces en zircone

4.2. Résultats

Les échantillons frittés avec ce cycle, trois petits cylindres creux et deux cylindres creux moyens, sont présentés dans le Tableau 26. Seul l'échantillon Z_PCc_01 présente une fissure créée lors du cycle de frittage.

Tableau 26 : Photographies des échantillons de zircone avant et après un cycle de frittage à 1550°C pendant 5 min



La Figure 124 présente les mesures de densité relative des échantillons frittés, obtenues par double pesée d'Archimède. Bien que tous les échantillons aient subi le même cycle de frittage, on observe une forte variation de densité relative finale des échantillons, allant de 88,2% à 97,5%.

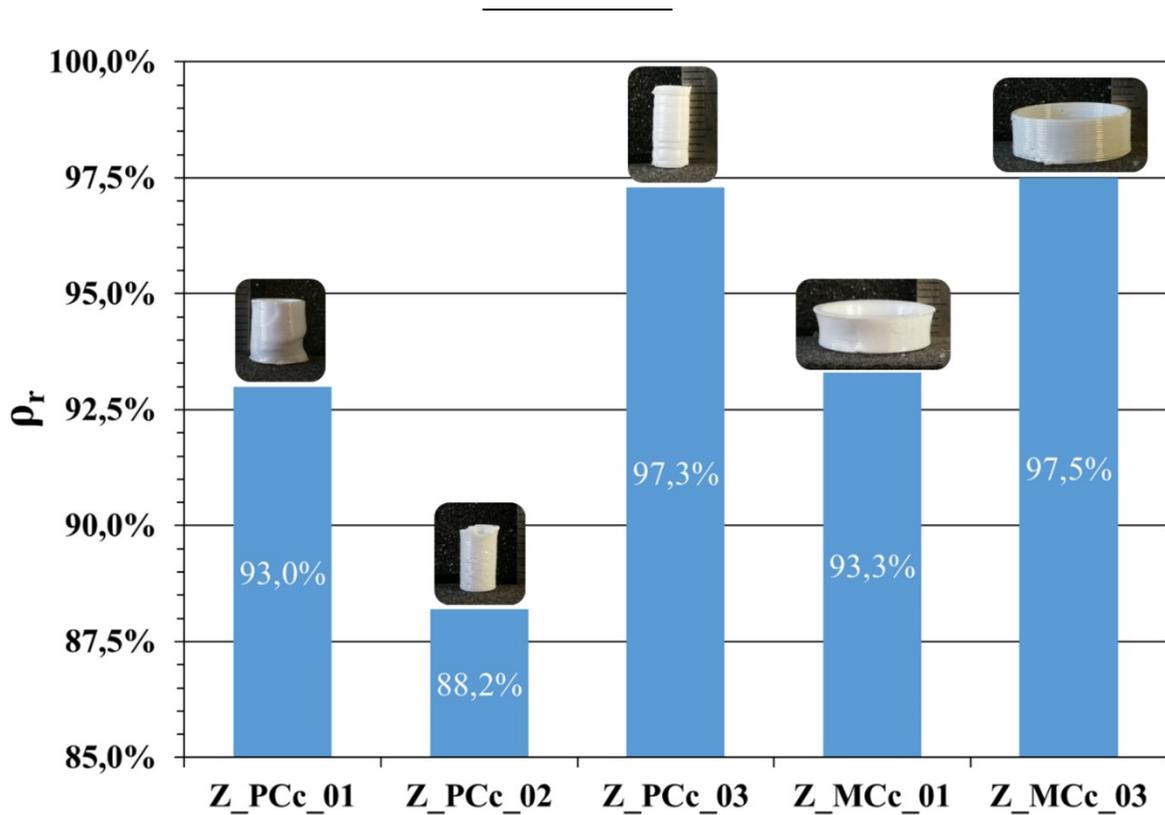


Figure 124 : Densité relative, obtenue par double pesée d'Archimède, des échantillons de zircone frittés par chauffage par micro-ondes assisté à 1550°C pendant 5min

Comme pour l'alumine, cette dispersion est expliquée par des différences de qualité d'impression des échantillons. La Figure 125 présente des images MEB à faible grandissement de la section des échantillons, mettant en évidence des défauts d'impression. Pour les échantillons Z_PCc_01, Z_PCc_02 et Z_MCc_01, on observe la présence de pores issus de bulles dans la pâte d'impression. C'est pourquoi ces échantillons ont des densités relatives inférieures à 94%. Les échantillons Z_PCc_03 et Z_MCc_03, pour lesquels des densités relatives supérieures à 97% ont été obtenues, ne montrent aucune porosité de ce type sur les sections observées. Néanmoins, pour l'échantillon Z_MCc_03, un second type de défaut est observé. Les pores résultent alors d'un défaut d'empilement des extrudats (Figure 125). Les paramètres d'impression choisis n'ont pas permis le remplissage total de l'espace par les extrudats.

L'observation de la microstructure des échantillons frittés n'a pas permis de mesurer une taille de grains par la méthode des intercepts, à cause de la difficulté d'observer les joints de grain, par manque de contraste (Figure 126). Cependant, l'observation des microstructures révèle une taille de grains submicronique.

4. Frittage des pièces en zircone

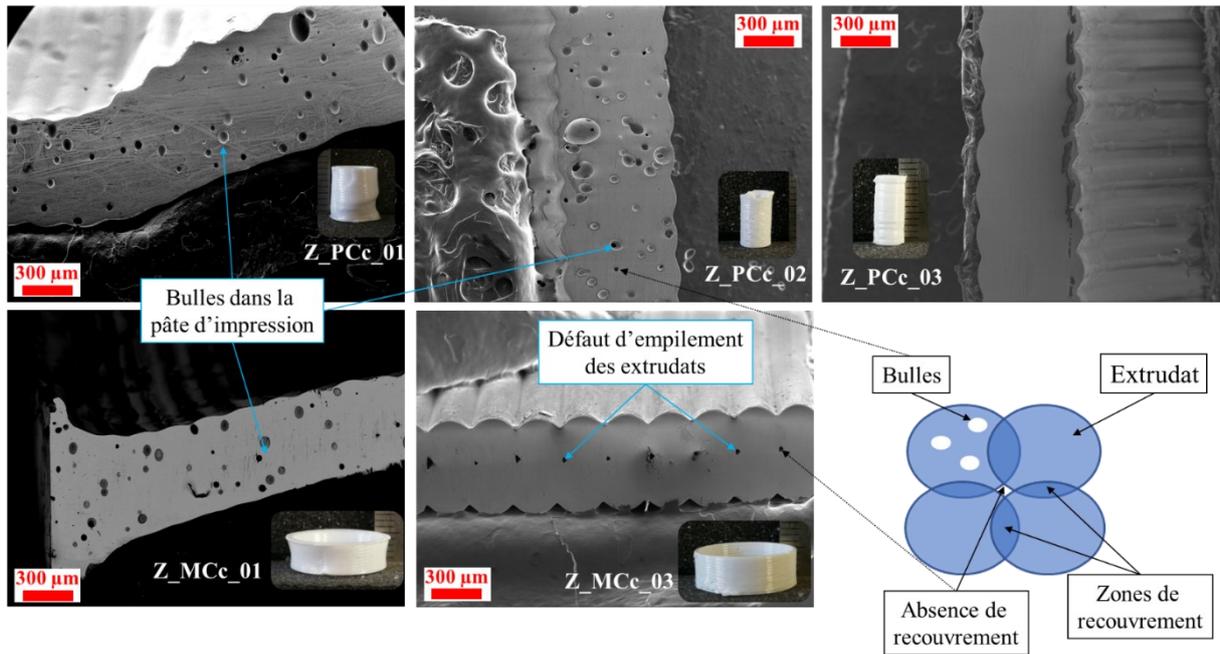


Figure 125 : Images MEB à faible grandissement des sections des échantillons de zircone frittés

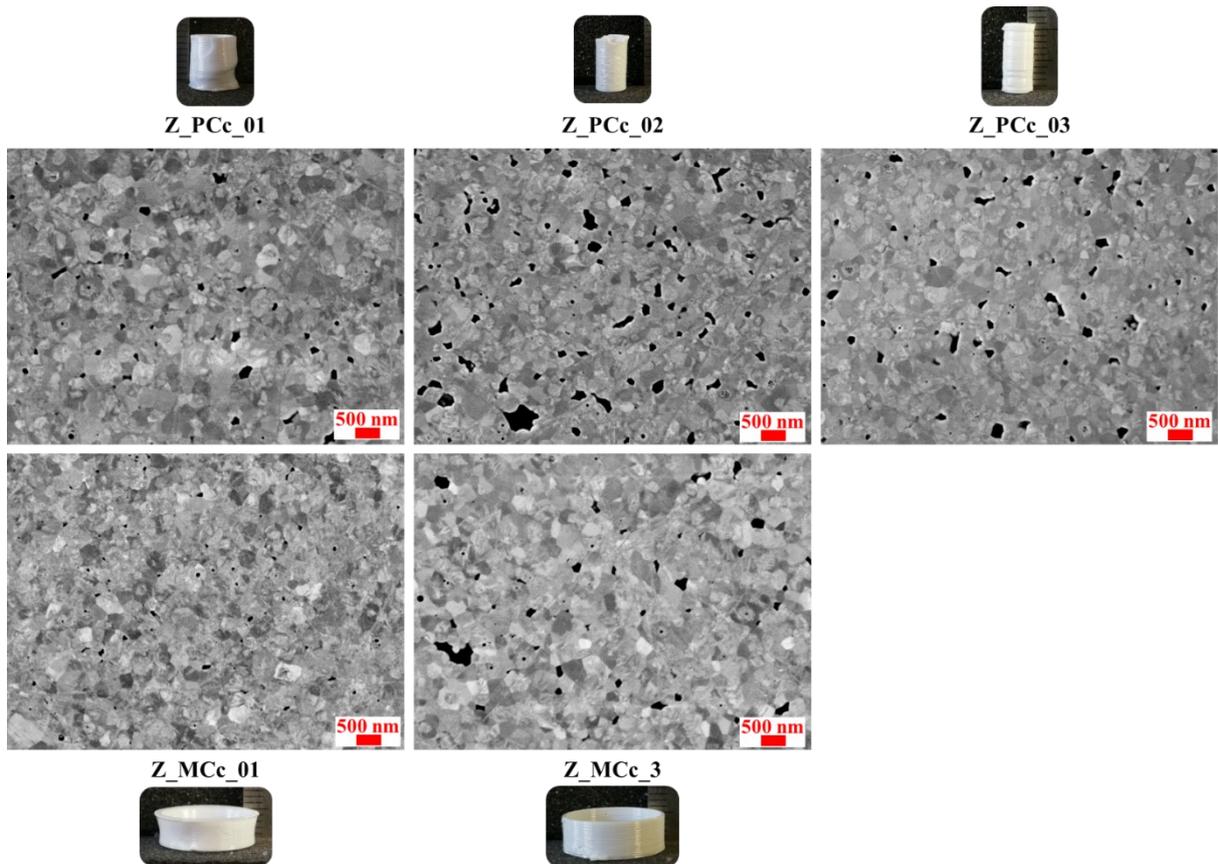


Figure 126 : Microstructures des échantillons de zircone frittés observées au MEB

L'estimation de la densité interne des pièces par le traitement des image MEB (Figure 127) montre que les différentes pièces présentent des densités plus proches entre elles que celles mesurées par pesée d'Archimède. Ces densités sont supérieures ou égales à $\sim 97\%$.

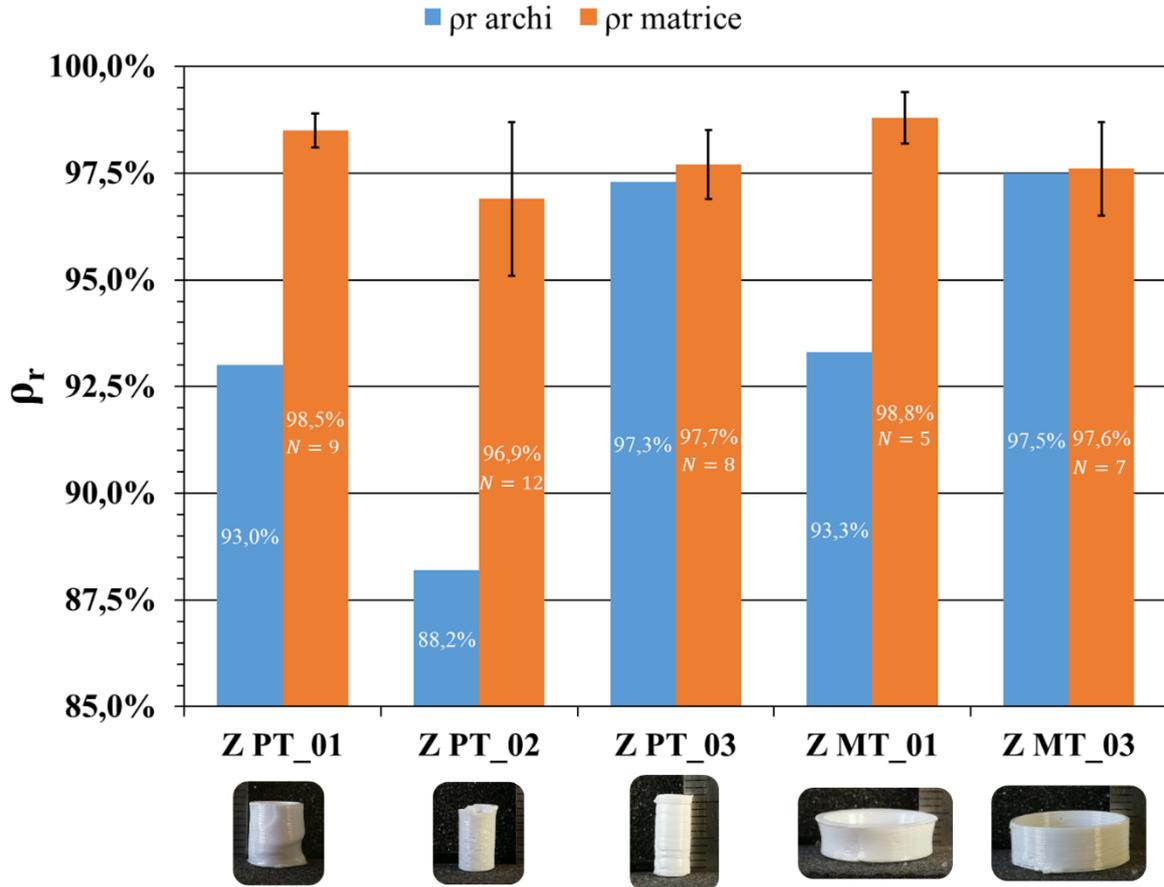


Figure 127 : Comparaison de la densité relative des pièces frittées de zircone mesurée par double pesée d'Archimède et estimée par le seuillage des porosités sur les images MEB

4.3. Conclusion

Malgré l'utilisation de suscepteurs, la forte capacité de couplage de la zircone peut mener à la formation de gradients thermiques pouvant être dommageables à la pièce. De plus, comme nos matériaux sont réfléchissants dans la gamme de longueur d'onde du pyromètre utilisé, la majorité du signal reçu par ce dernier provient de l'environnement de l'échantillon (suscepteurs...). Or, c'est la température mesurée par le pyromètre qui sert de référence à l'automatisation du système. Dans le cas de matériaux à faible capacité de couplage, comme l'alumine, cela ne pose pas de problème car la température de l'environnement est proche de celle de l'échantillon. En revanche, lorsque que l'échantillon couple fortement avec le champ, sa température peut dépasser celle de son environnement et la consigne, sans que le système soit en mesure de s'ajuster. Ici, l'utilisation du pyromètre est cependant contrainte par le logiciel de régulation mais il serait plus pertinent d'utiliser le signal issu de la caméra thermique (gamme de longueur d'onde de mesure plus adaptée), comme grandeur d'entrée du régulateur.

5. Frittage des pièces composites alumine-zircone

Afin de mieux maîtriser le cycle thermique subi par l'échantillon et éviter la formation de gradient thermique, il a été décidé de limiter l'interaction entre l'échantillon et le champ. Les simulations nous ont montré que rapprocher les suscepteurs de l'échantillon permettait de réduire la part d'énergie dissipée dans l'échantillon. Suite à cet ajustement de la position des suscepteurs, aucun gradient thermique n'a été relevé par la caméra thermique et aucun dommage issu du frittage n'a été observé. De cette façon, un cycle thermique comprenant une rampe maximale de $286^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et un palier à 1550°C pendant 5 min , soit un chauffage de moins de 15 min , a permis de fritter des cylindres creux de zircone imprimés à plus de 97% de densité relative avec une taille de grains submicronique.

5. Frittage des pièces composites alumine-zircone

5.1. Augmentation de la taille des suscepteurs

Les pièces composites présentant un diamètre plus grand ($\sim 23\text{ mm}$), les suscepteurs utilisés pour les pièces mono-matériaux n'étaient plus adaptés ($22 \times 20\text{ mm}^2$). De nouveaux suscepteurs ont donc été usinés avec les dimensions $26 \times 25 \times 6,5\text{ mm}^3$. De nouvelles plaques isolantes ont été utilisées pour s'ajuster aux suscepteurs. De plus, la hauteur de l'alvéole n'étant plus suffisante pour accueillir ces nouveaux éléments (23 mm), une partie du couvercle a été usiné (Figure 128), augmentant localement la hauteur de l'alvéole de 5 mm environ.

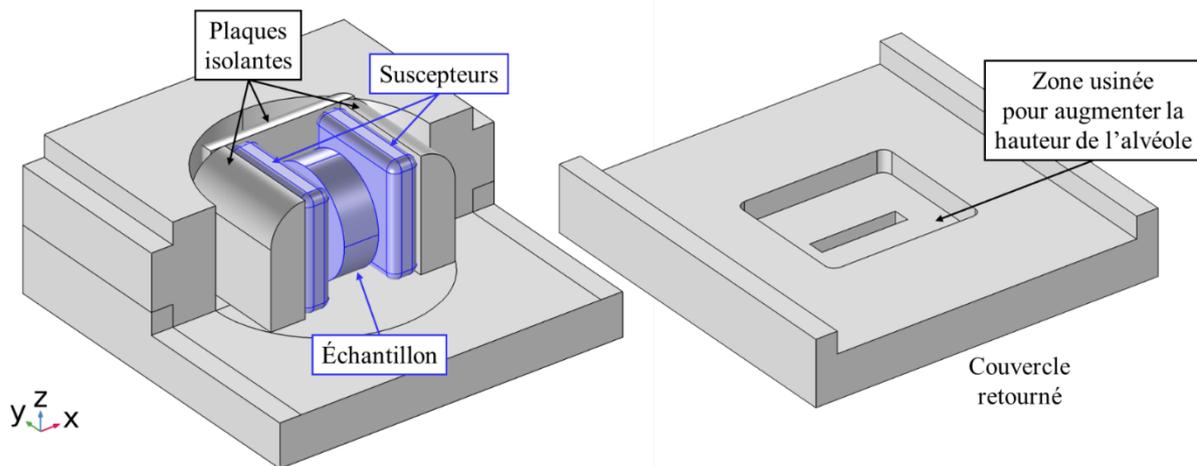


Figure 128 : Schéma de la cellule de frittage adaptée à des suscepteurs plus grands

5.2. Frittage des cylindres maillés composites

5.2.1. États des pièces

Les pièces à géométrie cylindrique avec maillage interne sont des composites à 70%vol d'alumine et 30%vol de zircone. La Figure 129 est une photographie présentant trois échantillons côte à côte, une pièce crue, une pièce préfrittée et une pièce frittée.

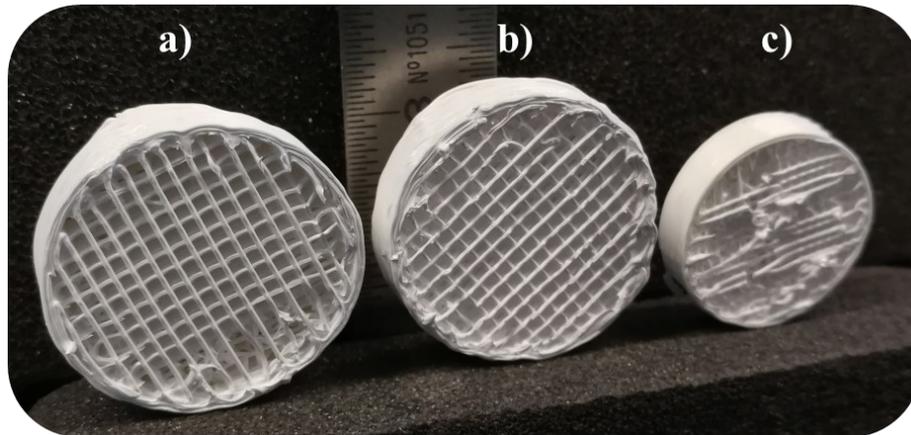


Figure 129 : Photographie de trois cylindres maillés 70A/30Z a) cru b) préfritté c) fritté

Nous pouvons déjà remarquer que ces pièces possèdent de nombreux défauts. La forme générale cylindrique présente des irrégularités et la qualité du maillage interne est variable. Ce type de géométrie n'étant pas encore maîtrisé au niveau de l'impression. Cela est notamment expliqué par la difficulté du logiciel d'impression à traiter une géométrie cylindrique associée à un maillage interne. La fragilité des filaments composant le maillage s'est aussi traduite par l'endommagement de celui-ci lors des manipulations des pièces crues et préfrittées.

5.2.2. Cycle de frittage

La Figure 130 présente les cycles de frittage subis par deux de ces échantillons, notés 70A/30Z_Cm_01 et 70A/30Z_Cm_02. Le cycle est composé d'une rampe de 300°C/min entre 450 et 1500°C, suivie d'une rampe de 50°C/min jusqu'à 1550°C et d'un palier de 5 min. L'augmentation de vitesse de chauffage vise à tester la capacité du système à maîtriser des cycles de frittage toujours plus courts. Dans les deux cas, le système est parvenu à suivre précisément le cycle imposé sans aucune intervention de l'opérateur au cours des essais.

5. Frittage des pièces composites alumine-zircone

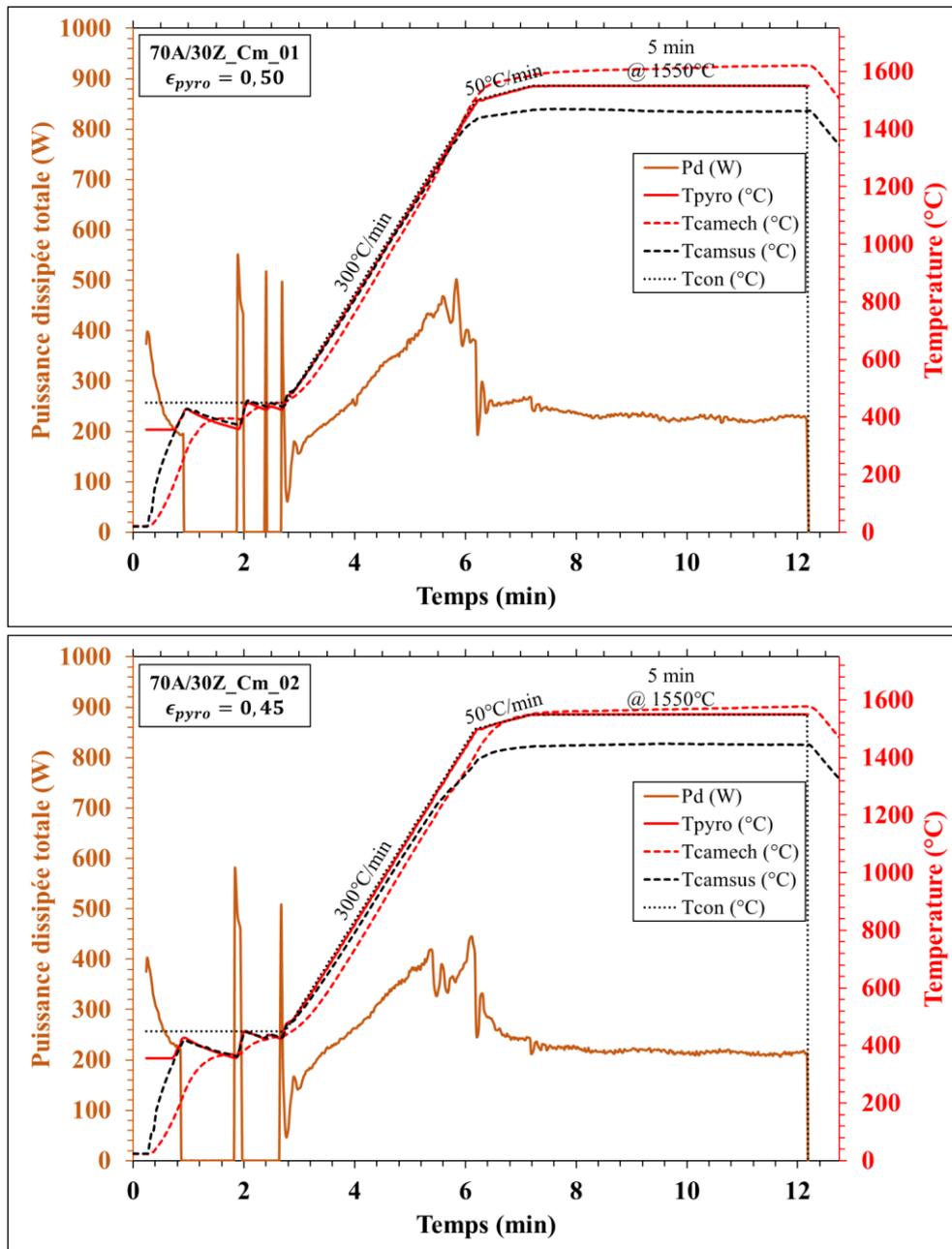


Figure 130 : Cycles de frittage de deux cylindres maillés composites 70A/30Z frittés à 1550°C pendant 5 min. L'émissivité du pyromètre a été ajustée de 0,50 (70A/30Z_Cm_01) à 0,45 (70A/30Z_Cm_02)

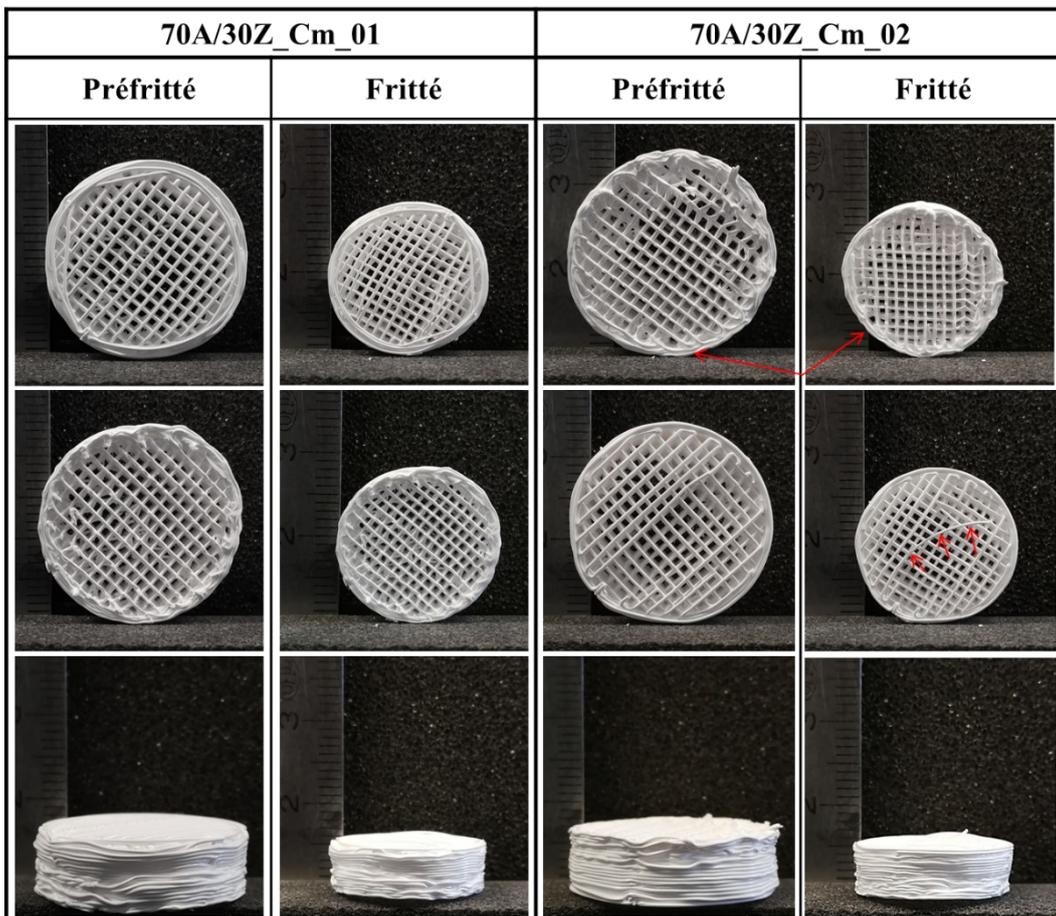
Nous pouvons remarquer qu'au cours du cycle subi par l'échantillon 70A/30Z_Cm_01, la température relevée à la surface de l'échantillon par la caméra thermique a dépassé celle relevée par le pyromètre, et donc celle de la consigne. Cela pourrait être expliqué par un couplage de l'échantillon avec le champ, favorisé par un volume plus important de la pièce (comparé aux cylindres creux), mais aussi à sa composition. Nous avons vu dans la partie 3 du Chapitre III, que les composites alumine/zircone présentaient une meilleure capacité de couplage que les pièces mono-matériau. Comme nous l'avons vu avec les essais menés sur la zircone, ce couplage de l'échantillon ne peut être visible sur les données du pyromètre, trop

sensible au rayonnement environnant. Cependant, nous n'avons pas observé de point chaud, du moins sur la surface vue par la caméra thermique. Nous n'avons donc pas estimé nécessaire de limiter l'interaction du champ avec l'échantillon, comme cela a été fait avec les échantillons de zircane. C'est pourquoi il a été préféré de diminuer la valeur d'émissivité du pyromètre pour l'échantillon suivant. Le cycle de frittage subi par l'échantillon 70A/30Z_Cm_02 a donc été mené avec une valeur d'émissivité du pyromètre de 0,45. Nous observons de cette façon une meilleure cohérence entre les températures relevées par le pyromètre et la caméra thermique.

5.2.3. Résultats

Le Tableau 27 présente les photographies des deux échantillons avant et après frittage. On peut noter des modifications des pièces après frittage. Le maillage interne des pièces, qui présente déjà des défauts sur les pièces préfrittées, est déformé sur les pièces frittées. De plus, on observe la déformation de certains filaments (comme celle indiquée par les flèches rouges sur la deuxième ligne du tableau). Sur l'échantillon noté 70A/30Z_Cm_02 la géométrie globale de l'échantillon ne semble pas être conservée. La surface de contact entre l'échantillon et le support dans la cellule de frittage (indiquée par les flèches rouges sur la première ligne du tableau) s'est aplanie.

Tableau 27 : Photographies des cylindres maillés composites avant et après un cycle de frittage à 1550°C pendant 5 min



5. Frittage des pièces composites alumine-zircone

La Figure 131 est composée de photographies de la cellule de frittage avant et après le cycle thermique subi par l'échantillon 70A/30Z_Cm_01. Après frittage, on observe que l'un des suscepteurs a basculé au cours de l'essai. De plus, des bulles, supposées de silice, se sont formées sur les suscepteurs. Cette observation confirme que la température de notre cellule a bien été sous-estimée par le pyromètre. On observe également une oxydation hétérogène des suscepteurs (Figure 131c) : leur partie basse semble plus oxydée que la partie supérieure. Il pourrait donc exister un gradient thermique entre la base des suscepteurs (zone chaude) et le haut (zone froide). Cette hétérogénéité pourrait être expliquée par une meilleure isolation au bas des suscepteurs (base et plaques isolantes plus épaisses) qu'au haut (couvercle et plaques isolantes plus fins et présence de la fente pour la visée de la caméra thermique).

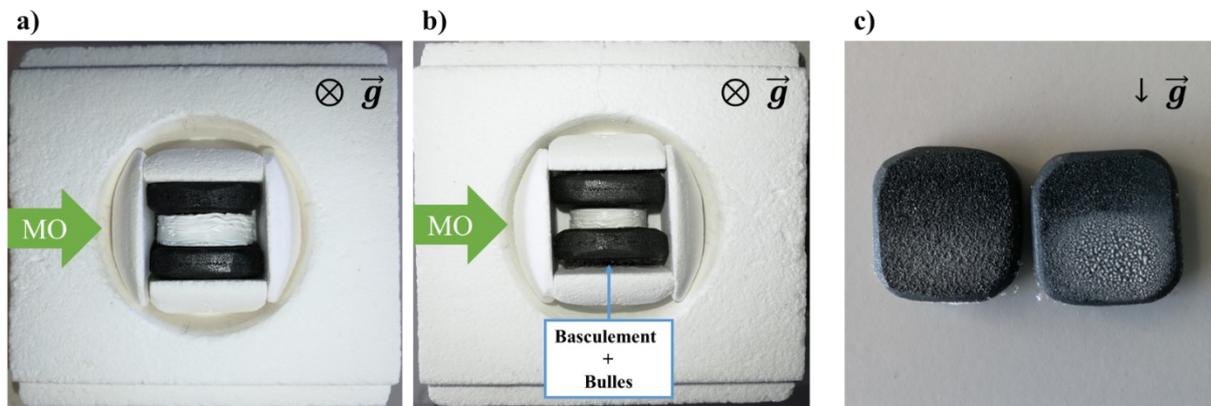


Figure 131 : Photographies de la cellule de frittage de l'échantillon 70A/30Z_Cm_01 a) avant frittage b) après frittage et c) photographie des suscepteurs mettant en évidence une oxydation non homogène

Afin de vérifier si la présence de ce gradient thermique dans les suscepteurs s'est traduite par une densification hétérogène des échantillons, plusieurs mesures de densité par pesée d'Archimède ont été effectuées. La densité des échantillons complets après frittage a tout d'abord été mesurée. Les deux échantillons présentent alors des densités relatives supérieures à 97%. Puis, les échantillons sont découpés en quatre parties, comme schématisé sur la Figure 132a, dont les densités sont aussi mesurées par pesée d'Archimède. On remarque alors que les parties basses des échantillons, notées BG et BD, semblent légèrement plus denses que les parties hautes, notées HG et HD. Cependant, l'écart de densité relative est trop faible pour être considéré comme significatif.

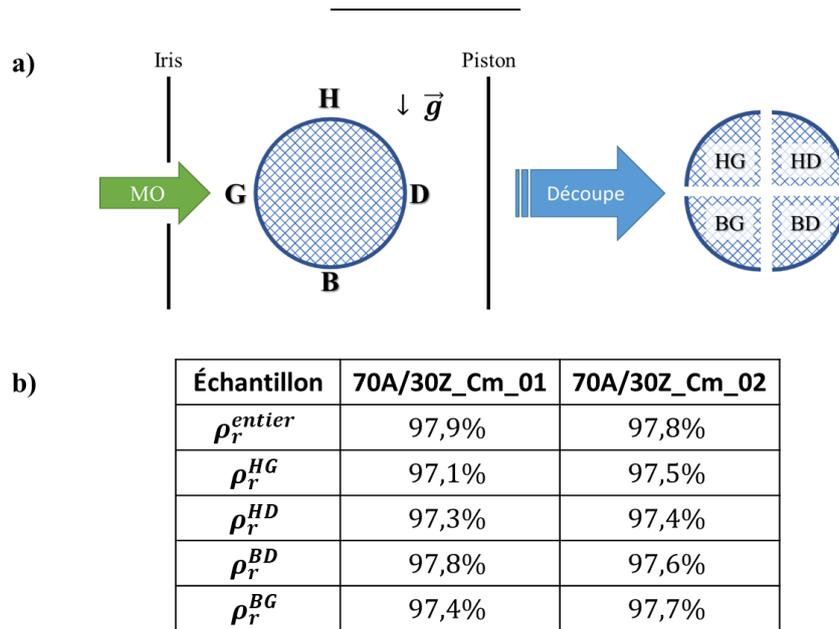


Figure 132 : a) Identification des parties de l'échantillon (H/B = Haut/Bas ; G/D=Gauche/Droite) en fonction de la position de l'échantillon dans la cellule de frittage b) Mesures de densité par pesée d'Archimède des pièces complètes et des différentes parties des échantillons

5.3. Frittage des pavés ajourés composites

5.3.1. État des pièces

À la vue des difficultés d'impression des cylindres maillés, des pavés ajourés ont été imprimés en parallèle. Ce type de géométrie est mieux traité par le logiciel d'impression. Chaque couche est composée de filaments de matière parallèles entre eux et non contigus. D'une couche à l'autre, la direction des filaments change de 90° et forme ainsi un treillis à mailles carrées. Seules les première et dernière couches, qui forment les deux grandes faces du pavé, sont constituées de filaments contigus, fermant partiellement la pièce. La Figure 133 est une photographie présentant trois échantillons côte à côte, une pièce crue, une pièce préfrittée et une pièce frittée. La structure interne d'un pavé est visible sur la Figure 134.

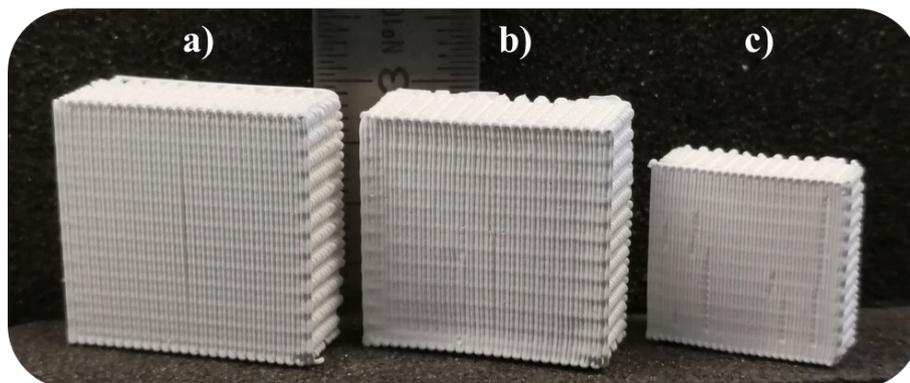


Figure 133 : Photographie de trois pavés ajourés a) cru b) préfritté c) fritté

5. Frittage des pièces composites alumine-zircone

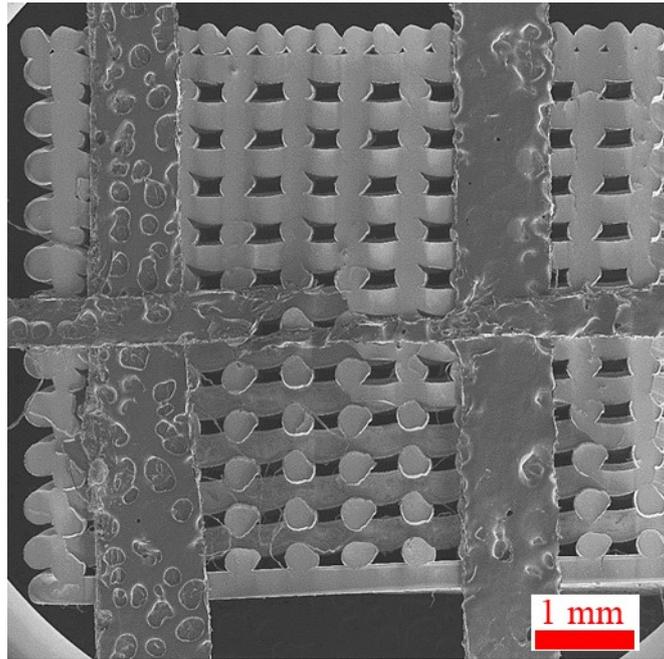


Figure 134 : Image MEB d'une section intérieure d'un pavé ajouré révélant le treillis constituant la pièce

Les premières pièces imprimées avec cette géométrie présentent moins de défauts d'impression que les cylindres maillés. Les principaux défauts se trouvent sur les grandes faces pleines du pavé. On y observe le décollement de certains filaments ou leur rupture formant une fissure. Ces défauts apparaissent au cours de l'étape de séchage des pièces crues.

Comme pour les cylindres maillés, le frittage de ces premières pièces vise à nous fournir des résultats préliminaires. Ces résultats pourront servir de base au frittage de pièces futures, qui, une fois leur impression maîtrisée, seront exemptes de défauts. Ainsi, trois pavés ajourés composites de composition 70A/30Z et un de composition 51A/49Z ont été frittés.

5.3.2. Cycle de frittage

Deux des échantillons 70A/30Z (Sc_01 et Sc_03) ont subi le même cycle que les cylindres maillés composé d'une rampe de $300^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 450 et 1500°C , suivie d'une rampe de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1550°C et d'un palier de 5 min . Les échantillons 70A/30Z_Sc_02 et 51A/49Z_Sc_02 ont, quant à eux, subi un cycle légèrement plus court avec une rampe de $350^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 450 et 1500°C , présentés sur la Figure 135. Les cycles thermiques sont toujours maîtrisés. On observe que la température de l'échantillon 51A/49Z_Sc_02 dépasse celle des suscepteurs plus tôt au cours de l'essai que pour les échantillons de composition 70A/30Z. Cela est cohérent avec un couplage plus fort des composites riches en zircone. Il n'a cependant pas été observé de point chaud sur la surface visée par la caméra thermique.

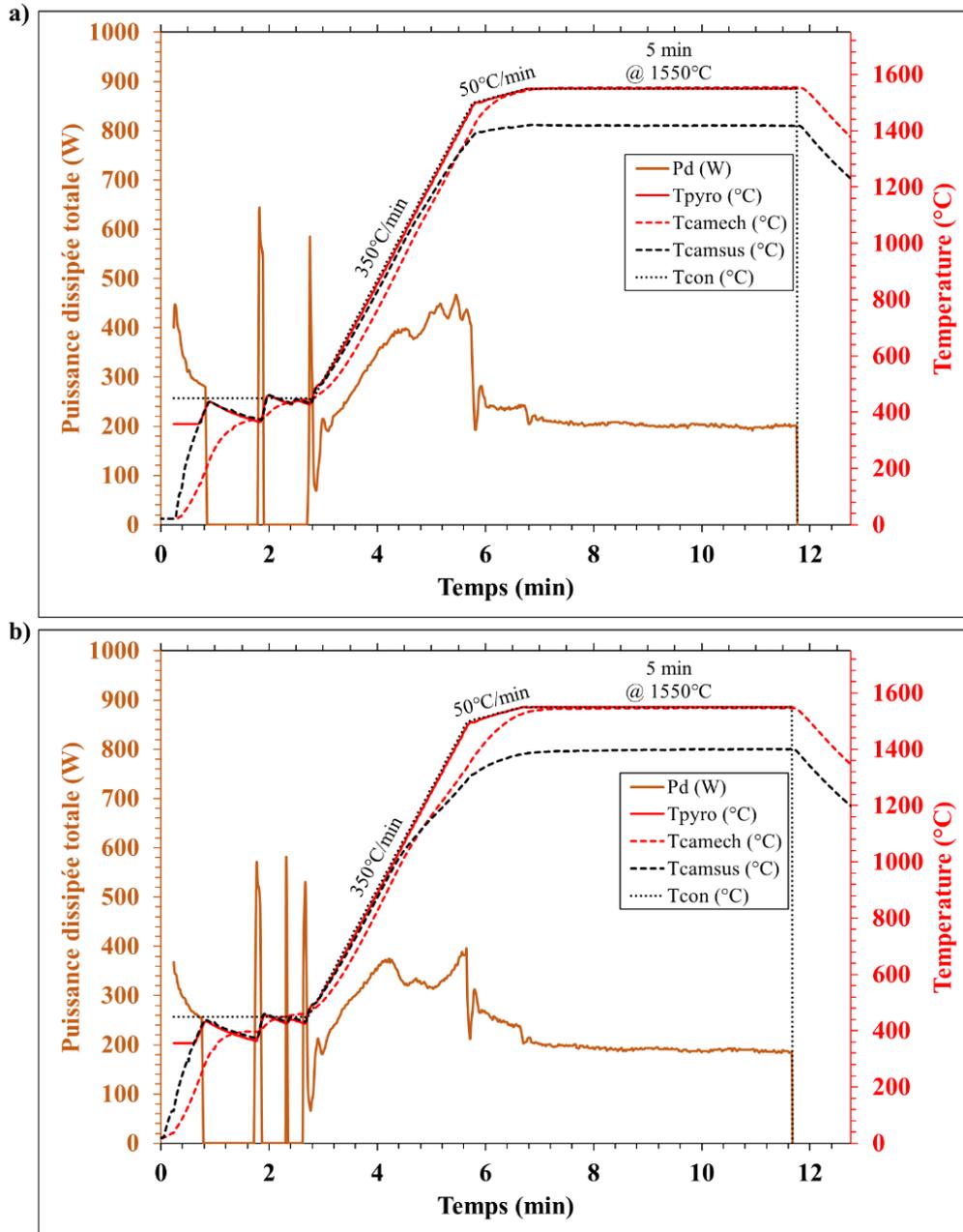


Figure 135 : Cycle de frittage des échantillons a) 70A/30Z_Sc_02 et b) 51A/49Z_Sc_02

Contrairement aux essais menés sur les cylindres maillés, il n'a pas été nécessaire de modifier l'émissivité du pyromètre ($\epsilon_{pyro} = 0,5$) pour éviter la surchauffe de la cellule de frittage. Cette différence peut être expliquée par une plus grande émissivité de la surface visée. Dans le cas des cylindres maillés, les mesures de température s'effectuent sur une surface pleine, alors que dans le cas des pavés ajourés, elles s'effectuent sur une surface ouverte aux treillis (Figure 136).

5. Frittage des pièces composites alumine-zircone

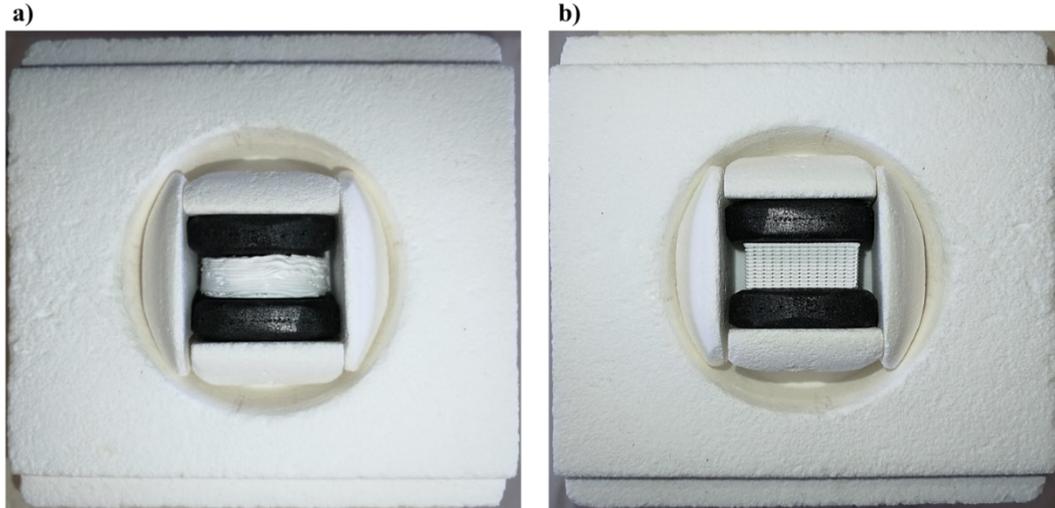
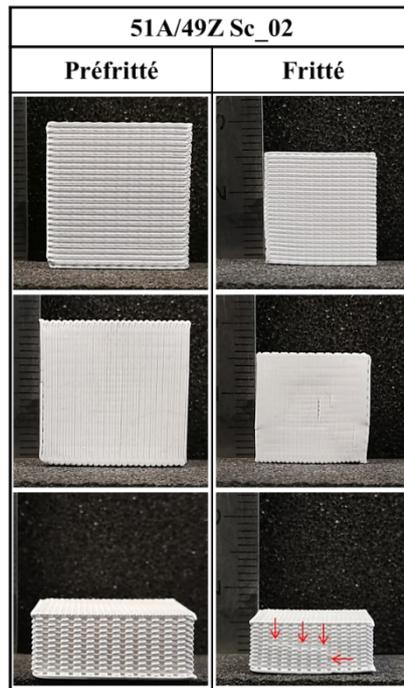
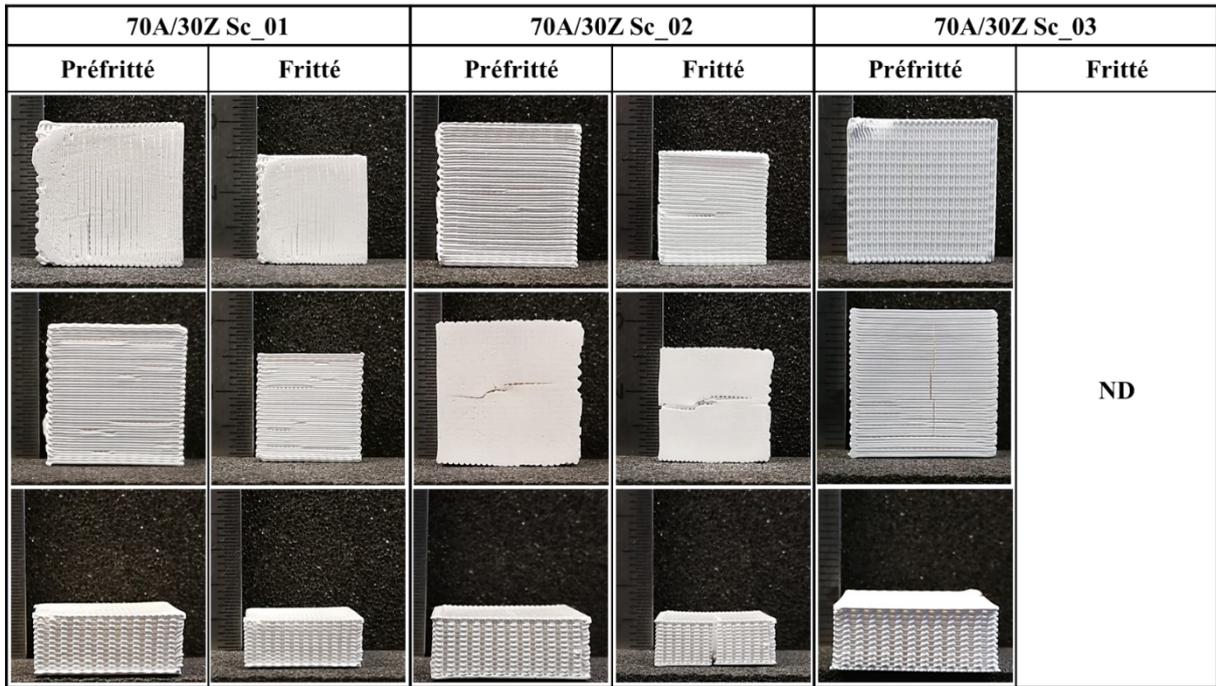


Figure 136 : Photographies comparant le type de surface sur laquelle sont relevées les températures
a) pour un cylindre maillé b) pour un pavé ajouré

5.3.3. Résultats

Le Tableau 28 présente les photographies des pavés composites avant et après frittage. L'échantillon 70A/30Z_Sc_01, est le seul échantillon où aucune apparition ni accentuation de défaut n'ont été observées après frittage. Pour les échantillons 70A/30Z_Sc_02 et 70A/30Z_Sc_03, on observe l'ouverture de la fissure déjà présente sur les pièces préfrittées. Pour l'échantillon 51A/49Z_Sc_02, malgré l'absence de dommage visible sur le préfritté, une fissure est apparue sur l'un de ses côtés au cours du frittage.

Tableau 28 : Photographies des pavés ajourés composites avant et après un cycle de frittage à 1550°C pendant 5 min



D'après les mesures en double pesée d'Archimède, les pièces frittées présentent toutes une densité relative supérieure à 97%. Ces hautes valeurs de densité témoignent d'une meilleure maîtrise de l'étape d'impression, limitant la présence de macroporosités, bien qu'il eût été possible de trouver quelques porosités héritées de bulles dans la pâte d'extrusion (Figure 137).

5. Frittage des pièces composites alumine-zircone

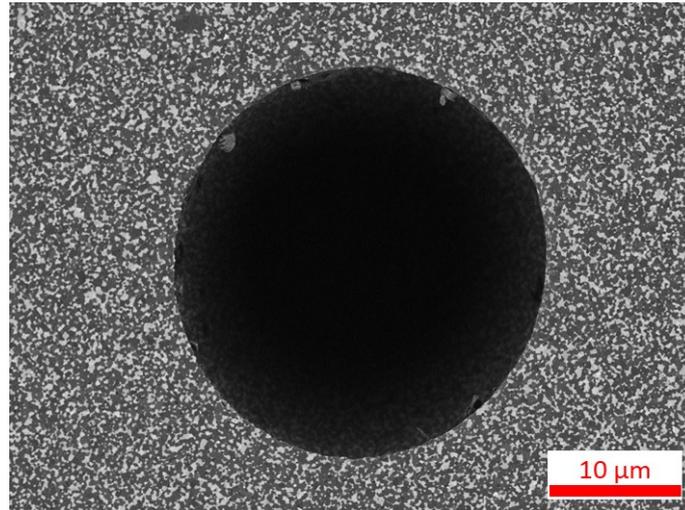
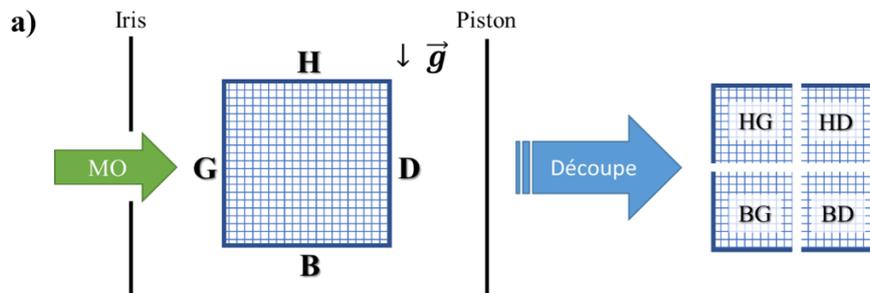


Figure 137 : Image MEB d'un pore, issu d'une bulle dans la pâte d'impression, observé sur un pavé ajouré composite fritté

Comme pour les cylindres maillés, les échantillons (excepté l'échantillon 70A/30Z_Sc_01) ont été découpés afin de mettre en évidence une éventuelle hétérogénéité de densification. Les résultats obtenus, fournis dans la Figure 138, confirment une densification plus faible de la partie supérieure des pièces, par un écart des densités relatives cette fois-ci significatif.



b)

Échantillon	70A/30Z Sc_01	70A/30Z Sc_02	70A/30Z Sc_03	51A/49Z Sc_02
Rampe (450 – 1500°C)	300°C/min	350°C/min	300°C/min	350°C/min
ρ_r^{entier}	97,5%	97,3%	97,3%	98,1%
ρ_r^{HG}	ND	97,0%	95,9%	97,5%
ρ_r^{HD}		96,8%	95,9%	97,1%
ρ_r^{BD}		97,8%	98,6%	98,6%
ρ_r^{BG}		97,4%	98,7%	98,6%

Figure 138 : a) Identification des parties de l'échantillon (H/B = Haut/Bas ; G/D=Gauche/Droite) en fonction de la position de l'échantillon dans la cellule de frittage b) Mesures de densité par pesée d'Archimède des pièces complètes et des différentes parties des échantillons

La Figure 139 présente des microstructures de deux échantillons observés au MEB. Les grains foncés correspondent à l'alumine et les grains clairs à la zircone. Le manque de contraste entre les différents grains d'une même composition et entre les grains d'alumine et les pores, ne permet de mesurer ni la taille des grains ni la densité de ces microstructures par traitement d'image. Néanmoins, lorsque l'on observe l'évolution de la microstructure en se déplaçant vers la surface supérieure de l'échantillon, on remarque une diminution de densité. Cela est encore plus visible sur l'échantillon 70A/30Z_Sc_02, qui présente la plus grande différence de densité entre ses parties inférieure et supérieure.

5. Frittage des pièces composites alumine-zircone

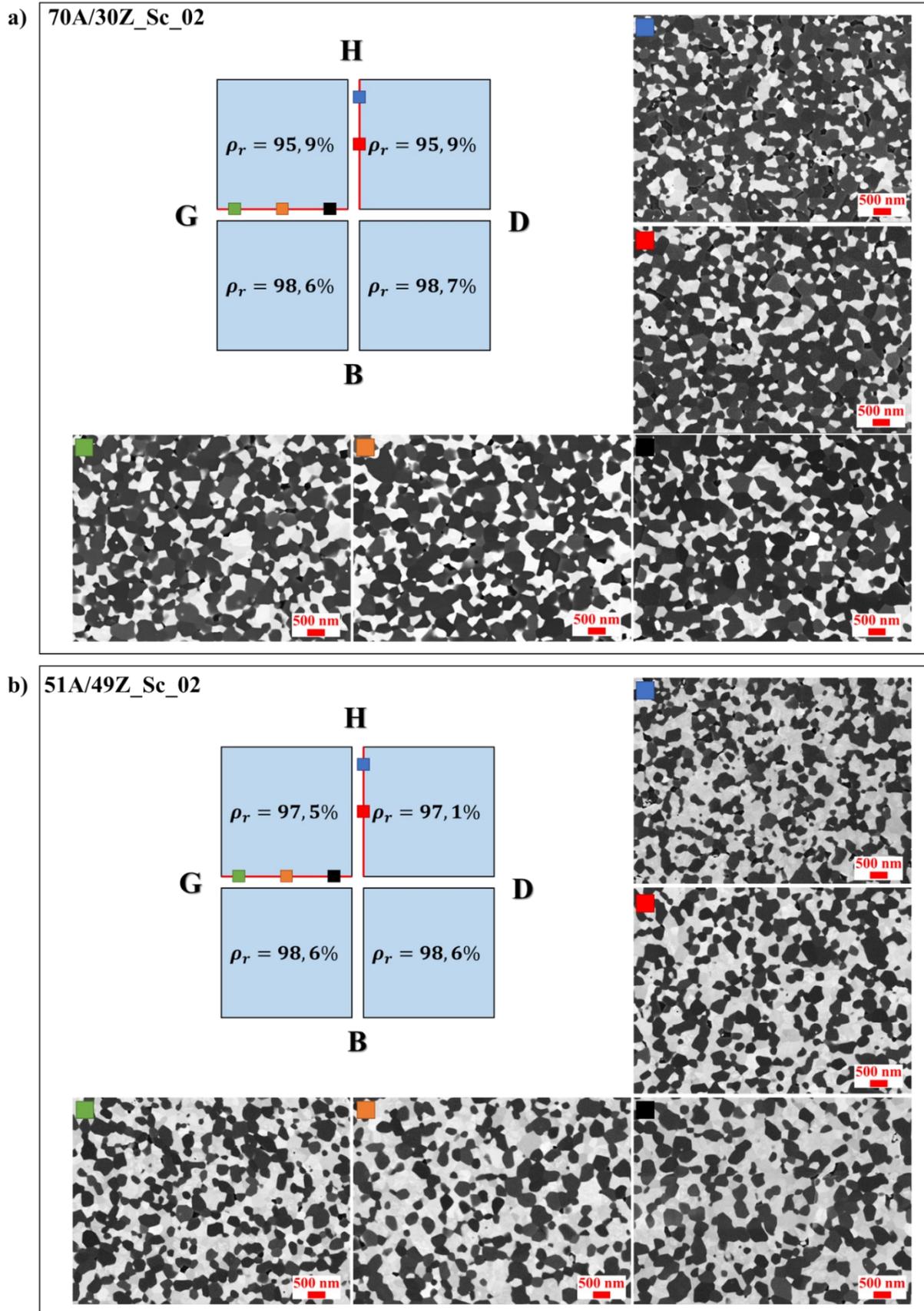


Figure 139 : Images MEB des microstructures des échantillons a) 70A/30Z_Sc_02 et b) 51A/49Z_Sc_02 révélant une diminution de la densité en direction de la surface supérieure des échantillons

Concernant la taille de grains, on peut observer une microstructure submicronique pour tous les échantillons, aussi bien pour les grains de zirconium que d'alumine. La croissance granulaire de ces derniers a été limitée par la présence des grains de zirconium. La microstructure de l'échantillon riche en zirconium, 51A/49Z_Sc_02, semble d'ailleurs plus fine, conséquence d'un nombre plus important de grains de zirconium au voisinage des grains d'alumine. Cette observation est encore plus claire lorsque l'on observe des zones localement riches en alumine. En effet, bien que la répartition alumine-zirconium soit généralement très homogène dans les microstructures des pièces frittées, on peut trouver quelques zones plus hétérogènes, comme celle présentée sur la Figure 140. Lors de l'étape de mélange des poudres d'alumine et de zirconium, il est possible que certains agrégats conservent leur cohésion. On observe alors le vestige de ces granules dans la microstructure des pièces. Dans le cas de l'alumine, on peut voir une nette augmentation de taille des grains ne présentant pas de zirconium à leur voisinage.

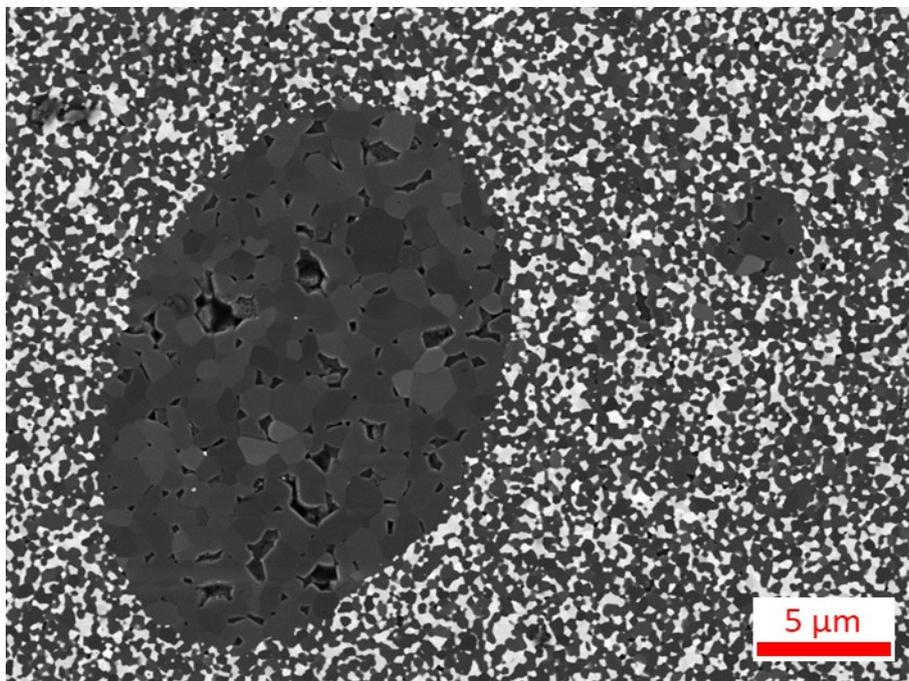


Figure 140 : Exemple de la conservation d'un agrégat d'alumine dans la microstructure d'un pavé composite fritté

5.4. Conclusion

Les défauts des premiers cylindres avec maillage interne témoignent d'une impression encore en développement pour ce genre de géométrie. Ces défauts se retrouvent naturellement sur les pièces frittées et peuvent être accentués. Concernant les pavés ajourés, bien que leur géométrie soit mieux traitée par le logiciel d'impression, réduisant l'apparition de défauts structuraux lors de la mise en forme, l'étape de séchage des pièces crues mériterait probablement d'être ajustée. En effet, au cours de cette étape, il n'est pas rare de voir apparaître la fissuration des pièces. Ces défauts sont aussi conservés et accentués lors du frittage. Néanmoins, le frittage de ces pièces a permis d'investiguer le comportement d'échantillons de grandes tailles composites. Toutes les pièces ont été frittées à plus de 97% de densité relative

par l'application d'un cycle de chauffage relativement court, de l'ordre d'une douzaine de minutes, complètement maîtrisé. Naturellement, un travail supplémentaire sur le choix des cycles de frittage devra être mené en vue d'augmenter la densité des pièces.

L'observation de l'oxydation hétérogène des suscepteurs suite à un cycle de frittage mené à trop haute température, semble indiquer un gradient de température dans la cellule de frittage. Cette hypothèse est en accord avec les mesures de densité des échantillons, qui indiquent une densité plus élevée sur leur partie inférieure. L'observation microstructurale des pavés frittés révèle aussi une diminution de la densité en direction de la surface supérieure des échantillons. Cette hétérogénéité du champ de température peut être expliquée par une isolation moins efficace de la partie supérieure de la boîte d'isolant. Pour permettre de loger les suscepteurs et l'échantillon, la hauteur de l'alvéole a dû être augmentée, réduisant ainsi l'épaisseur du couvercle. De plus, la fente nécessaire à l'observation de la cellule par la caméra thermique induit inévitablement des pertes thermiques.

6. Frittage de pièces de grandes dimensions en cavité résonante 915 MHz

Le laboratoire CRISMAT de Caen est équipé, en plus de la cavité résonante 2 450 MHz précédente, d'une cavité résonante 915 MHz. L'utilisation d'une fréquence plus faible permet de travailler avec une section de guide d'onde plus grande (17). Les sections $a \times b$ normalisées des guides d'ondes utilisés sur ce dispositif 915 MHz sont $247,6 \times 123,8 \text{ mm}^2$ (WR975). Ainsi, la chambre développe un volume important ($\sim 6 \text{ L}$) permettant de fritter des pièces de grandes dimensions. Un essai de frittage d'une pièce imprimée de grandes dimensions ($\phi > 40 \text{ mm}$) a donc été effectué afin de tester la capacité de ce dispositif à fritter des pièces trop grandes, inadaptées aux dimensions de la cavité résonante 2 450 MHz, dans la perspective de son utilisation dans la suite du projet CERAPIDE.

1. Description du dispositif

La cavité résonante 915 MHz du laboratoire CRISMAT, présentée sur la Figure 141 est composée des éléments suivants :

- **La source micro-onde (GLP50KIP56T400FST3IR, SAIREM)** délivre une onde à la fréquence $915 \pm 10 \text{ MHz}$, à une puissance variable jusqu'à 5 kW .
- **L'adaptateur d'impédance (AI4SA WR975 D40X38 LRR2PE, SAIREM)** équipé d'un capteur d'impédance et de 4 stubs motorisés permet l'adaptation automatique de l'impédance.
- **La chambre** Ouverture circulaire fermée à l'aide d'un couvercle en aluminium, permettant l'introduction de la cellule de frittage. Deux couvercles étaient disponibles, présentant des ouvertures cylindriques pour la mesure de température de diamètres différents ($\phi_1 = 15 \text{ mm}$; $\phi_2 = 70 \text{ mm}$).
- **Le porte piston de court-circuit** : permet d'ajuster la position du piston court-circuit, à l'aide d'un moteur.

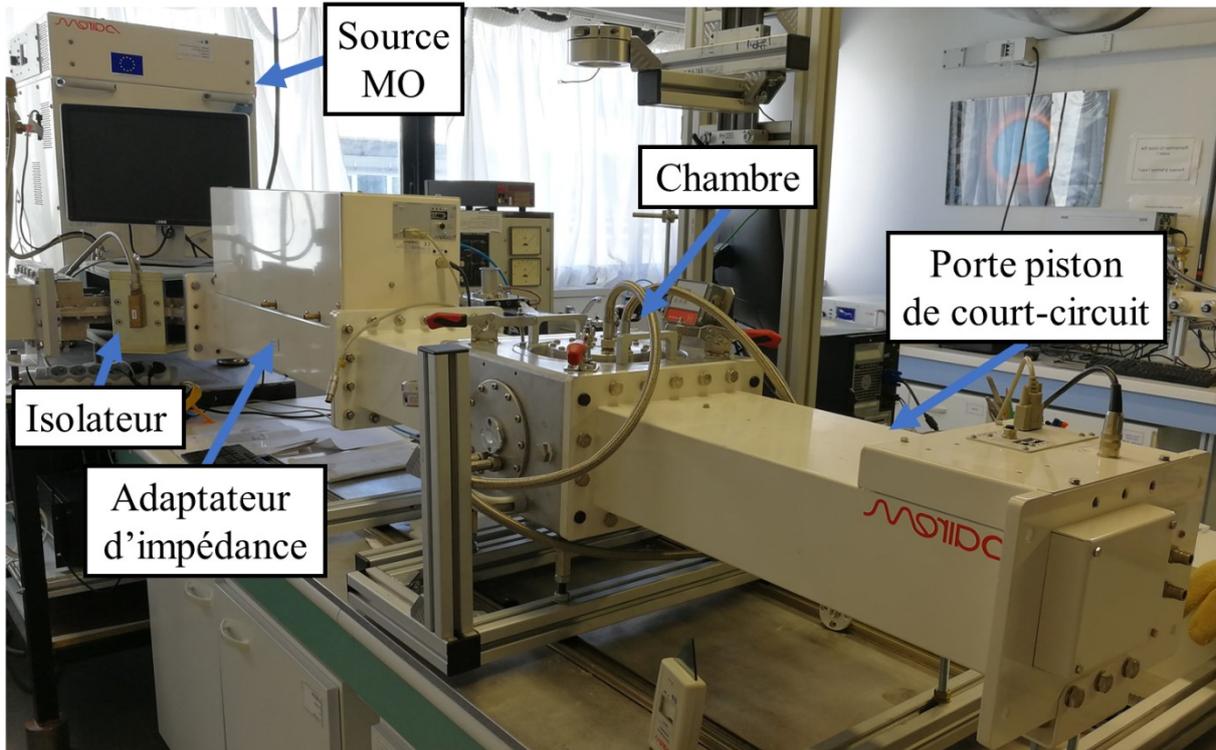


Figure 141 : Photographie du dispositif micro-onde monomode 915 MHz pour le chauffage assisté de grandes pièces

Cette ligne de cavité monomode ne possède pas de porte-iris. L'iris se trouve à une position fixe de 546 mm du centre de la chambre, à la jonction de la section de l'adaptateur d'impédance et du guide d'onde menant à la chambre.

1. Régulation triple boucle

La méthode de régulation sur la ligne monomode 915 MHz correspond à celle de la ligne 2,45 GHz vue dans la partie 2.3.2 du Chapitre II, avec une boucle supplémentaire. Cette troisième boucle, indépendante des deux premières, a pour rôle d'augmenter l'efficacité (η) de la ligne via une adaptation automatique de l'impédance. L'adaptateur d'impédance utilisé sur cette ligne (AI4S) est équipé d'un capteur d'impédance et de 4 stubs motorisés. Dès que le générateur émet des micro-ondes, l'AI4S adapte instantanément la ligne dans le but de réduire la puissance réfléchie. Une représentation schématique de cette automatisation est fournie sur la Figure 142.

6. Frittage de pièces de grandes dimensions en cavité résonante 915 MHz

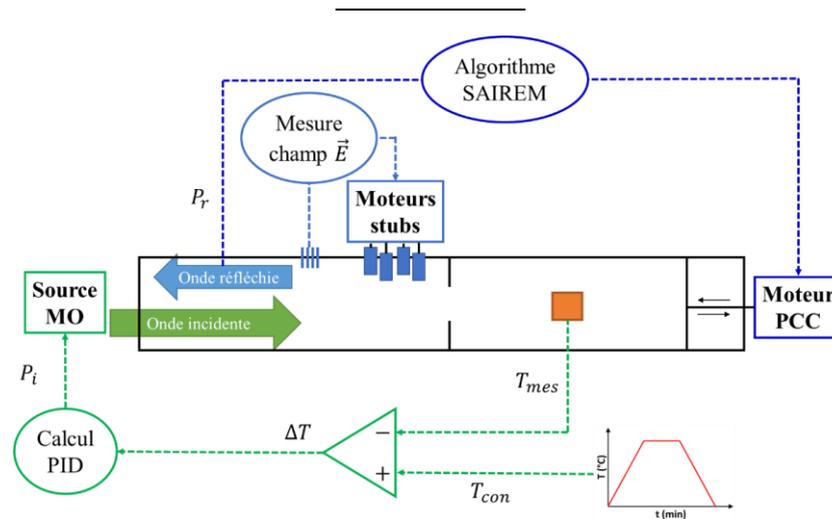


Figure 142 : Schéma fonctionnel de la régulation automatique de la température par une triple boucle

2. Mesure de température

Pour assurer le relevé de température à la fois du pyromètre et de la caméra via une unique ouverture, la cheminée de 70 mm de diamètre a été utilisée. Le montage expérimental est présenté sur la Figure 143.

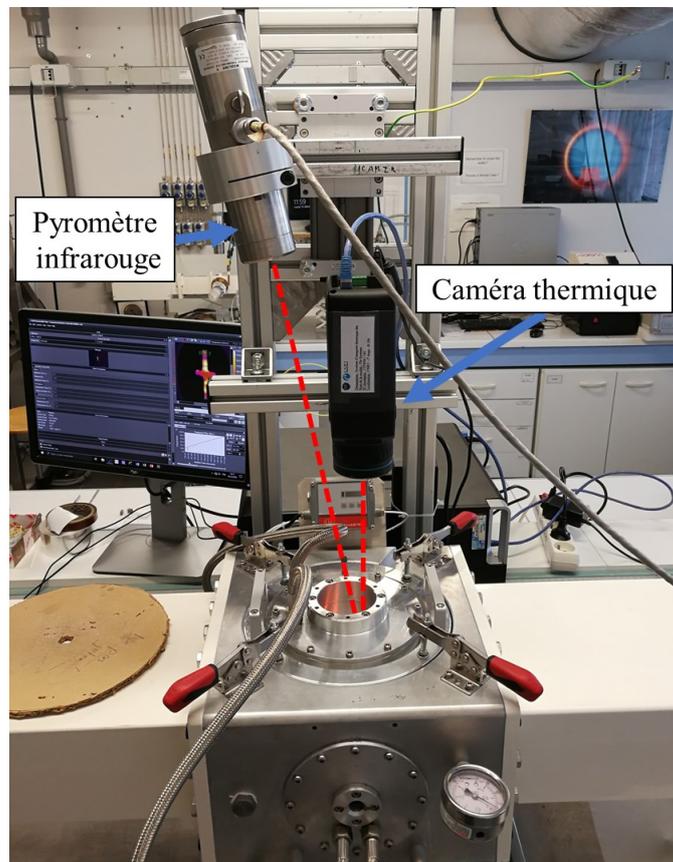


Figure 143 : Photographie de la caméra thermique et du pyromètre infrarouge disposés sur le dispositif monomode 915 MHz de chauffage assisté

3. La cellule de frittage

La cellule de frittage utilisée dans la cavité résonante 915 MHz, est construite sur le même arrangement que celui utilisé en cavité 2,45 GHz, mais avec une géométrie de boîte différente (Figure 144). Les suscepteurs, aussi deux plaques de SiC, ont pour dimensions $59,5 \times 59 \times 6,5 \text{ mm}^3$

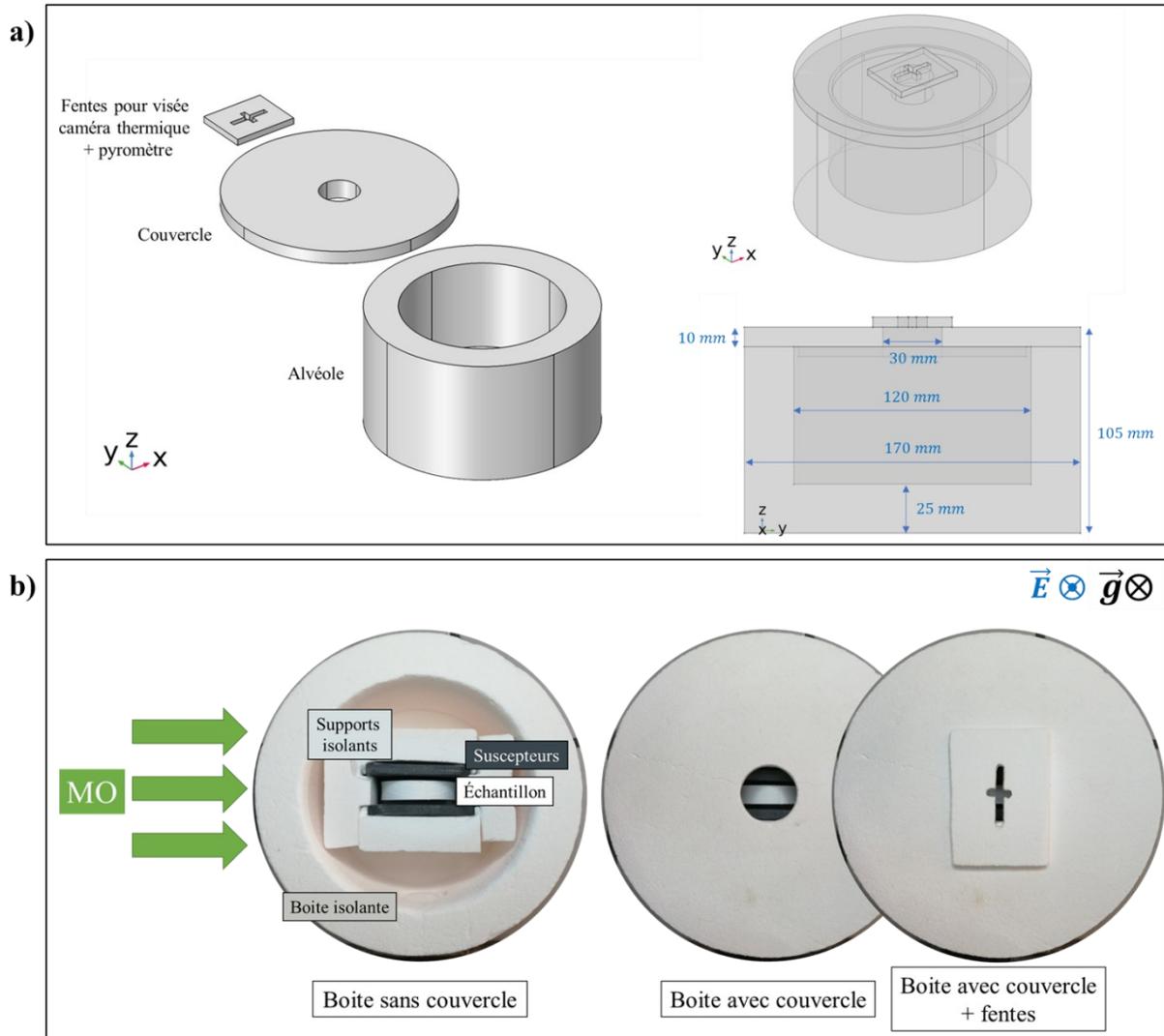


Figure 144 : a) Géométrie de la boîte isolante pour les essais de frittage assisté en cavité résonante 915 MHz b) Photographies de la cellule de frittage

2. Frittage d'un grand cylindre creux d'alumine

2.1. Géométrie de la pièce

L'échantillon fritté dans cette configuration est un grand cylindre creux d'alumine, présenté sur la Figure 145 (réf : A_GCc_01). La pièce a une hauteur de 1,1 cm, un diamètre interne de 4,5 cm et une épaisseur de paroi de 0,1 cm. Un bloc d'isolant usiné supporte l'échantillon dans la cellule de frittage.

6. Frittage de pièces de grandes dimensions en cavité résonante 915 MHz

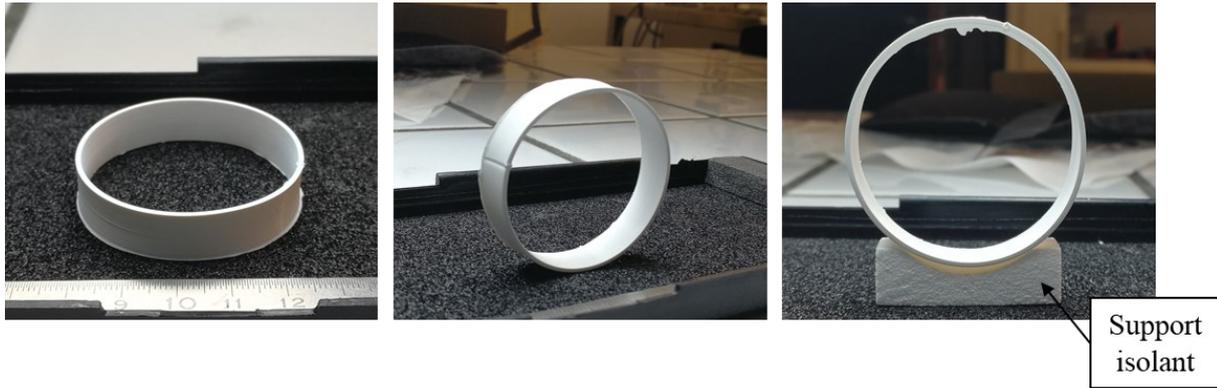


Figure 145 : Photographies de l'échantillon A_GCc_01, préfritté

2.2. Cycle de frittage

Avec cette configuration, il n'a pas été possible d'effectuer un chauffage aussi rapide qu'en cavité résonante 2,45 GHz sans former de plasma. Cela peut notamment être expliqué par le mauvais centrage de la cellule dans la cavité induit par l'iris non mobile. Le cycle effectué est donc allongé et constitué d'une rampe de $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 450 et 1300°C , suivie d'une rampe de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1550°C et d'un palier de 5 min. La réalisation expérimentale du cycle, présentée sur la Figure 146, témoigne d'une parfaite maîtrise de la régulation. Cependant, on peut noter un écart de température relativement important entre le pyromètre et la caméra thermique, qui peut indiquer un mauvais positionnement des appareils de mesure et/ou une mauvaise valeur d'émissivité choisie.

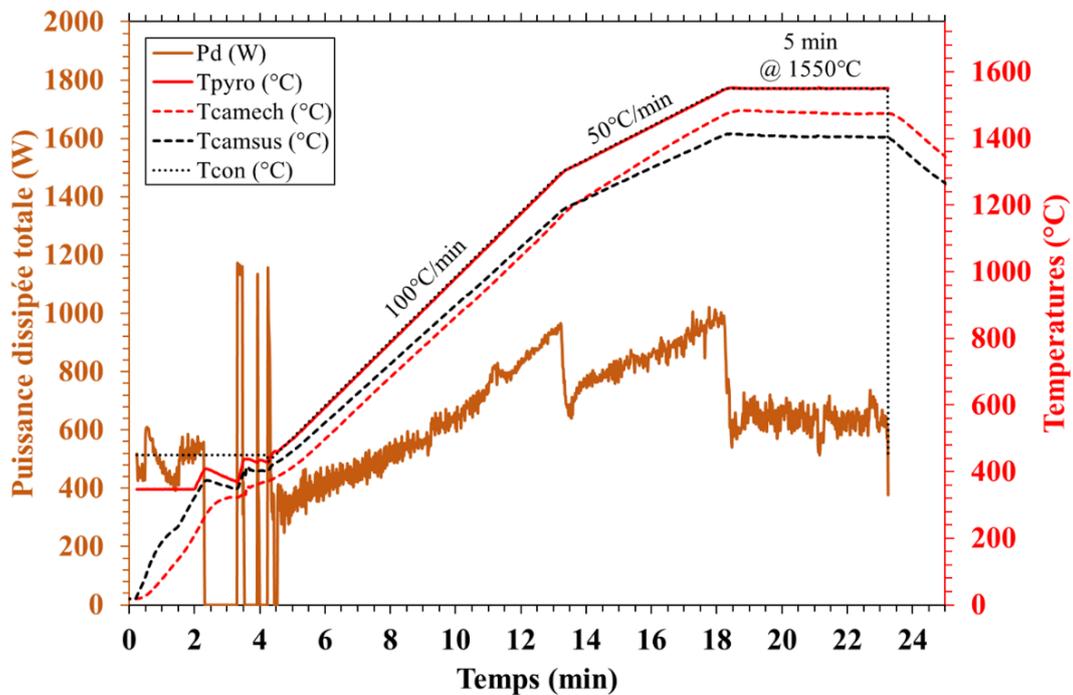


Figure 146 : Cycle de frittage par micro-ondes assisté en cavité résonante 915 MHz de l'échantillon A_GCc_01

2.3. Résultats

La pièce frittée présente un retrait sans endommagement visible (Figure 147). Cependant, on note, d'après des mesures effectuées par analyse d'image, une légère différence de retrait de la pièce. Alors que le préfritté présentait une forme légèrement elliptique, avec un grand diamètre intérieur de 4,5 cm et un petit diamètre intérieur de 4,3 cm, la pièce frittée semble parfaitement circulaire avec un diamètre de 3,5 cm. Ce retrait hétérogène peut s'expliquer par un fluage de la pièce, sous l'effet de la gravité, lors du frittage.

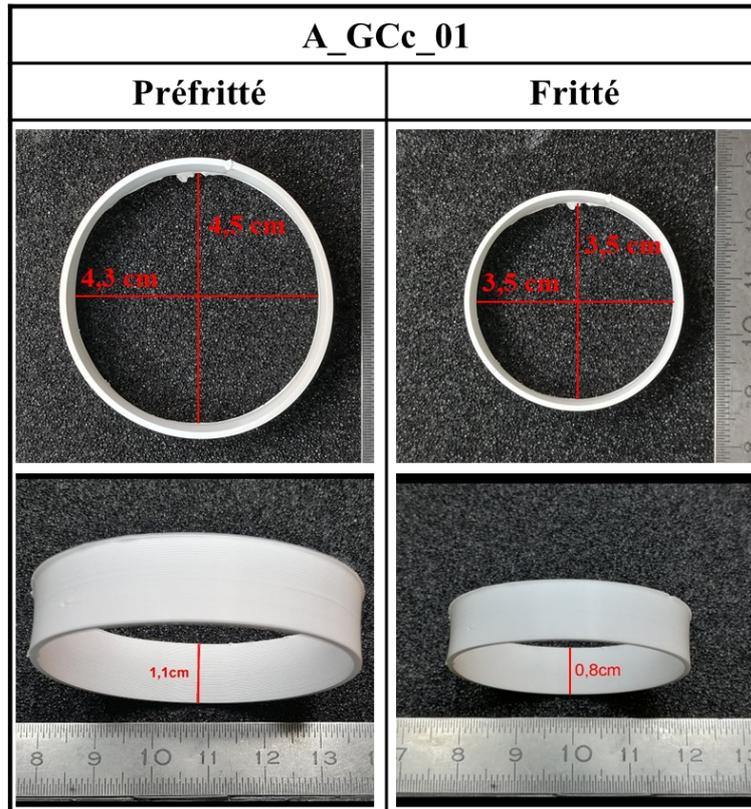
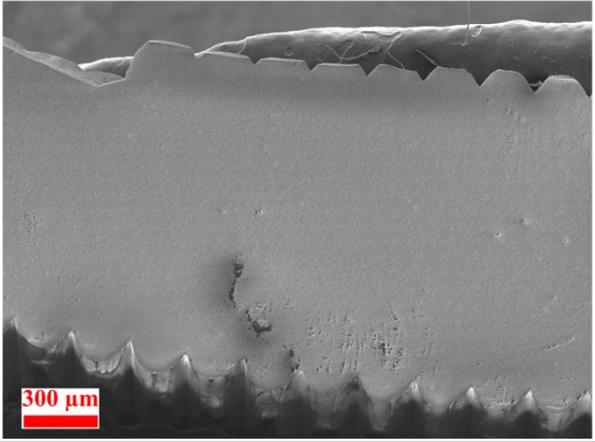
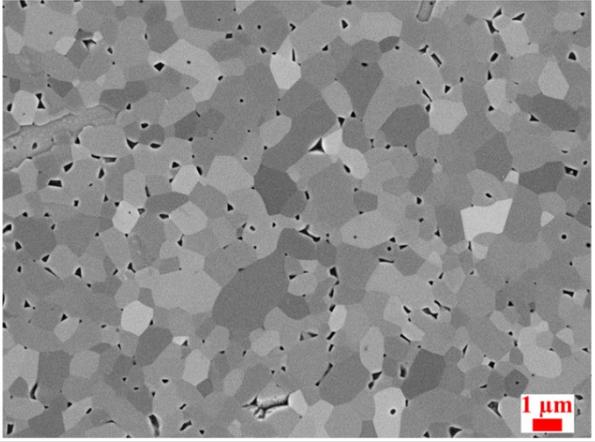


Figure 147 : Photographies de l'échantillon A_GCc_01 avant et après frittage, les longueurs indiquées ont été mesurées par analyse d'images

Le Tableau 29 présente la caractérisation de la pièce frittée par pesée d'Archimède et analyse MEB. D'après la pesée d'Archimède, l'échantillon présente une densité relative de 97,4%. Bien qu'aucun défaut d'impression ne soit visible sur la section observée au MEB, nous ne pouvons pas exclure l'existence de porosités d'impression dans le volume de la pièce. L'échantillon présente une taille de grains de l'ordre de 1,4 μm , taille légèrement supérieure à celles observées sur les échantillons frittés en cavité 2,45 GHz (entre 1,1 et 1,3 μm). Cette augmentation pourrait être la conséquence d'un maintien plus long à haute température et/ou d'une mauvaise évaluation de température.

6. Frittage de pièces de grandes dimensions en cavité résonante 915 MHz

Tableau 29 : Densité relative, taille des grains et microstructure de l'échantillon A_GCc_01 après un frittage de 5 minutes à 1550°C

Échantillon	A_GCc_01
ρ_r^{archi}	97,4%
MEB faible grandissement	
Taille de grains (μm)	$1,39 \pm 0,15$ $N_{images} = 12$ $N_{grains} = 1225$
MEB ($\times 6\ 000$)	
$\rho_r^{matrice}$	$98,3 \pm 0,2\%$ $N_{images} = 8$

3. Conclusion

Le dispositif micro-onde 915 MHz a permis de fritter une grande pièce imprimée d'alumine à plus de 97% de densité relative par un cycle de chauffage d'une vingtaine de minutes seulement. Comme pour les essais menés avec la cavité 2,45 GHz, le cycle thermique est complètement maîtrisé. Bien qu'un seul essai n'ait été réalisé avec cette cavité, les résultats obtenus démontrent la faisabilité d'utiliser cette fréquence de 915 MHz, pour le frittage de pièces complexes de taille relativement conséquente. Il s'agit d'une expérience importante vis-à-vis des perspectives de changement d'échelle (up scaling) de la technologie micro-onde pour le frittage.

7. Conclusion du frittage par micro-ondes assisté

L'utilisation de suscepteurs a permis le frittage de pièces imprimées de compositions et géométries différentes. Pour les matériaux présentant une faible capacité de couplage, comme l'alumine, les suscepteurs jouent le rôle de source de chaleur principale. La forte capacité de couplage du *SiC* permet le chauffage de l'échantillon, sans provoquer l'échauffement prématuré de l'isolant. Concernant la zircone, les suscepteurs permettent de modérer le couplage de l'échantillon et d'homogénéiser le champ de température. Ainsi, la maîtrise du pilotage du cycle thermique est largement améliorée et l'apparition de point chaud dans le matériau est évitée. La maîtrise des cycles thermiques est, de plus, assurée par un système de régulation automatisée de la puissance incidente associée à une longueur d'applicateur fixe qui prend en compte les changements de la fréquence délivrée par la source magnétron (partie 3 du Chapitre II). De cette façon, il a été possible de fritter, à plus de 97% de densité relative, des cylindres creux d'alumine et de zircone, et des pièces plus complexes, telles que des cylindres maillés et des pavés ajourés en composites alumine-zircone, à partir de cycles thermiques complètement maîtrisés de l'ordre de la dizaine de minutes seulement. Au vu de la maîtrise du pilotage et des puissances engagées lors des essais de frittage, programmer des cycles thermiques encore plus courts est envisageable.

Cette étude a tout de même pu mettre en lumière des améliorations nécessaires de notre système. Bien qu'il permette de réguler de façon satisfaisante la température, l'utilisation d'un pyromètre travaillant dans une gamme de longueurs d'onde où nos matériaux sont réfléchissants reste un facteur limitant. Le pyromètre transmet un signal provenant en majorité de l'environnement de l'échantillon et ne permet donc pas de suivre précisément le chauffage de ce dernier. Ainsi, l'échantillon peut dans certains cas suivre un cycle thermique différent de celui imposé par le système. Le second problème est la mise en évidence d'un gradient thermique dans la cellule de frittage lors du frittage des grandes pièces composites. Le haut de la cellule, présentant une ouverture nécessaire à la visée de la caméra thermique, favorise les pertes thermiques radiatives, mais aussi convectives. Ces deux défauts pourraient être atténués (ou même disparaître) par l'utilisation du signal issu de la caméra thermique comme grandeur d'entrée du régulateur. La gamme de longueurs d'onde serait plus adaptée, permettant d'obtenir un signal provenant en majorité de l'échantillon, et un seul appareil de thermométrie serait nécessaire. La caméra thermique pourrait alors être placée de manière à relever la température sous l'échantillon, situation favorable à la réduction des pertes par convection et à la focalisation de la caméra tout au long de l'essai, aussi bien sur l'échantillon que les suscepteurs. Ainsi, l'utilisation d'un seul appareil de thermométrie nous permettrait d'utiliser un couvercle de cellule sans ouverture, réduisant les pertes thermiques.

Conclusion générale

Cette thèse a été consacrée au frittage par chauffage micro-ondes de pièces de compositions et géométries variées, produites par impression 3D avec la technique d'extrusion de pâtes céramiques. En plus des formes inaccessibles aux procédés de mise en forme de poudres classiques et aux méthodes soustractives post-frittage, la fabrication additive permet de produire des pièces constituées de couches de compositions différentes. Le frittage par micro-ondes, quant à lui, est un procédé attrayant par sa rapidité et sa sobriété énergétique. La combinaison de ces deux procédés paraît donc particulièrement adaptée à la mise en forme et à la densification rapide de petites séries de pièces céramiques complexes, tout en autorisant des économies de matière première et d'énergie.

L'alumine et la zircone yttrée ont été choisies pour cette étude, tout d'abord car ce sont des matériaux de grande diffusion. Ils présentent aussi des comportements sous champ micro-onde différents (respectivement, transparent et absorbant), représentatifs de la plupart des matériaux céramiques. Par conséquent, l'aptitude du dispositif micro-onde à traiter ces deux matériaux de référence devait permettre d'étendre le procédé à d'autres matériaux, sans que de nouveaux développements soient nécessaires.

Ces travaux de thèse ont été articulés autour de la stratégie suivante. Tout d'abord, une étude a été menée sur le développement des dispositifs micro-ondes (automatisation et mesure de la température). Ensuite, nous nous sommes intéressés aux interactions directes entre les matériaux sélectionnés et le rayonnement micro-onde. Enfin, en nous appuyant sur les analyses et résultats acquis, nous avons proposé une méthode robuste, maîtrisée et rapide de frittage par micro-ondes.

Concernant le procédé, décrit au Chapitre II, l'importance du choix de la méthode de régulation dans les dispositifs micro-ondes s'est avérée primordiale. Il s'agit en effet de proposer un système capable d'assurer un pilotage fiable des cycles thermiques. Pour cela, nous avons comparé deux stratégies de régulation. Au-delà des différences théoriques de ces méthodes de régulation, nous avons montré l'importance de considérer les caractéristiques réelles des dispositifs micro-ondes. En particulier, la dérive de la fréquence délivrée par les magnétrons, nous a permis à la fois d'expliquer les instabilités de régulation rencontrées et de proposer une stratégie alternative adaptée. Ainsi, nous avons montré qu'une régulation de la température par l'ajustement de la puissance incidente fonctionne de manière efficace et fiable, dès lors que la longueur de la cavité appliquée tient compte de cette dérive en fréquence. Concernant la mesure de la température, nous avons montré que l'obtention de la température absolue par thermométrie par rayonnement est illusoire dans nos conditions expérimentales (évolution de la surface des pièces avec le retrait, rayonnements parasites, etc.). Néanmoins, il est possible de limiter l'influence de ces différents paramètres et d'obtenir une évaluation de température satisfaisante, notamment en travaillant dans une gamme de longueurs d'onde adaptée.

L'étude des interactions micro-ondes/matériaux au cours d'un cycle de frittage a été ensuite abordée dans le Chapitre III. Le chauffage direct de comprimés cylindriques, par une approche expérimentale et numérique, nous a permis d'améliorer notre compréhension du couplage de l'alumine et de la zircone avec le rayonnement micro-onde. La très faible capacité de couplage de l'alumine rend son chauffage direct très difficile. Il est donc nécessaire de lui

appliquer un champ électrique de forte intensité pour la chauffer. Cela favorise l'absorption de l'énergie micro-onde par d'autres éléments comme le matériau d'isolation. Concernant la zircone, ce matériau voit ses propriétés évoluer très rapidement avec la température. Il passe ainsi d'un comportement peu absorbant à basse température, à très absorbant pour finalement devenir réfléchissant en fin de frittage (à haute température). Les conséquences de cette évolution rapide de ses propriétés sont (i) une maîtrise très difficile de son chauffage direct, (ii) une propension à former des points chauds dommageables et (iii) l'incapacité d'atteindre des températures élevées, sans former de plasma. Cependant, en mélangeant les deux matériaux, en diverses proportions, nous avons montré que certains composites résultants présentaient des propriétés intermédiaires, favorables au chauffage direct. Outre l'influence de la composition, celle de la géométrie des pièces a également été discutée. À travers l'étude des cônes, il a été montré que les effets de pointe pourraient mener à un chauffage hétérogène des pièces et à des effets indésirables (plasma). L'objectif de ces travaux n'étant pas de proposer un dispositif de frittage limité à certaines compositions et géométries, mais d'obtenir un procédé robuste, la méthode de chauffage direct n'a donc pas été retenue.

La méthode de frittage par micro-ondes assisté se présente alors comme la stratégie la plus pertinente, méthode décrite dans la chapitre IV. L'utilisation de suscepteurs permet le chauffage efficace des matériaux à faible capacité de couplage, tels que l'alumine, sans dégrader la cellule isolante. Pour les matériaux aux propriétés fortement dépendantes de la température, comme la zircone, la présence de suscepteurs permet de réduire le couplage de ces matériaux et d'homogénéiser ainsi le champ de température. La maîtrise du chauffage de la zircone est alors grandement améliorée, sans apparition de points chauds. Ainsi, grâce à l'intégration de plaques de *SiC* dans la cellule de frittage, combinée à une méthode de régulation automatique robuste, nous avons été en mesure de fritter à plus de 97% de densité relative des pièces issues de l'impression 3D, de géométries et compositions différentes. Les cycles de frittage sont alors caractérisés par leur rapidité, de l'ordre de la dizaine de minutes seulement, mais aussi par une régulation automatique maîtrisée. Bien qu'une étape d'optimisation des cycles thermiques soit encore nécessaire pour augmenter la densité finale des pièces, les développements décrits permettent d'ores et déjà de proposer une méthode de frittage par micro-ondes polyvalente, rapide et maîtrisée. De plus, un premier essai de frittage en cavité résonante 915 MHz offre une perspective de changement d'échelle de la technologie micro-onde pour le frittage, permettant le traitement de pièces de grandes dimensions.

Ainsi, ces travaux de thèse ont permis d'apporter une meilleure compréhension du frittage par micro-ondes autant du point de vue de la maîtrise et du contrôle des cycles thermiques que de celui des interactions entre les micro-ondes et les différents composants d'une cellule de frittage. L'étude du couplage de l'alumine avec les micro-ondes a notamment remis en cause certaines certitudes sur le frittage supposé direct, en mettant en évidence la capacité de couplage non négligeable du matériau d'isolation. Ces travaux ont aussi montré l'intérêt d'utiliser la simulation numérique comme aide à la conception de la cellule de frittage (géométrie de la boîte isolante, positionnement des suscepteurs etc.). Ces contributions à notre compréhension du frittage par micro-ondes ont pu être exploitées de manière à montrer la capacité de ce procédé à fritter efficacement et rapidement des pièces issues de l'impression 3D.

Conclusion générale

Les résultats obtenus permettent d'envisager des perspectives concernant les dispositifs micro-ondes, les pièces céramiques complexes et la conception de cellule de frittage.

En ce qui concerne les dispositifs micro-ondes, nous avons déjà montré l'intérêt de l'utilisation de fréquences alternatives. Le dispositif micro-onde à 915 MHz, compte tenu de son volume utile plus grand, permet de traiter un volume de pièces plus conséquent et/ou de fritter des pièces de plus grandes dimensions. Nous pouvons aussi évoquer la technologie des générateurs micro-ondes à semi-conducteurs, dont les caractéristiques surpassent la technologie des magnétrons. La comparaison de ces deux types de générateurs a fait l'objet d'une étude fournie dans l'Annexe A. Les générateurs à semi-conducteurs apparaissent comme une avancée technologique très favorable à l'implémentation des dispositifs de frittage par micro-ondes dans des applications industrielles.

Les progrès réalisés sur l'impression 3D par extrusion, sont illustrés par la qualité et la complexité croissantes des pièces réalisées. Avec la poursuite du projet CERAPIDE, le frittage par micro-ondes de pièces multicouches est prévu. Ces pièces pourront présenter une évolution de composition soit (i) par l'utilisation de plusieurs seringues contenant des mélanges de poudres différents ou (ii) par l'utilisation d'un mélangeur permettant de gérer la composition de la pâte extrudée au cours de l'impression. En plus d'une évolution de composition, les pièces multicouches pourront aussi être caractérisées par un gradient de densité grâce à l'ajustement des paramètres d'impression (taux de recouvrement, espacement des filaments etc.). Les interactions directes de ces pièces complexes avec le champ micro-onde devront être analysées finement afin d'assurer leur frittage dans des conditions adaptées.

Concernant l'amélioration de la conception des cellules de frittage, le développement de la simulation numérique apparaît comme une nécessité. Pour que cette simulation soit réaliste, une meilleure connaissance des propriétés des suscepteurs sera essentielle. Ainsi, on pourra ajuster finement la géométrie et le positionnement des suscepteurs ou même proposer des suscepteurs de compositions et comportements alternatifs. De plus, l'influence des couches de transition de permittivité, mise en évidence lors de l'étude du couplage des cônes, pourra être exploitée pour proposer une cellule de frittage capable d'améliorer le couplage des matériaux à fritter.

RÉFÉRENCES



RÉFÉRENCES

- [1] J. D. Katz, « Microwave sintering of ceramics », *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 22, n° 1, p. 153–170, 1992.
- [2] E. Clark, « Microwave Processing of Materials », *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 26, n° 1, p. 299-331, 1996.
- [3] M. Harmer et R. Brook, « Fast firing - Microstructural benefits », *Trans J Br Ceram Soc*, vol. 80, n° 5, p. 147-148, 1981.
- [4] R. Silbergliitt, I. Ahmad, W. M. Black, et J. D. Katz, « Recent Developments in Microwave Joining », *MRS Bull.*, vol. 18, n° 11, p. 47-50, nov. 1993, doi: 10.1017/S0883769400038537.
- [5] D. Feng, D. Xu, Q. Wang, et P. Liu, « Highly stretchable electromagnetic interference (EMI) shielding segregated polyurethane/carbon nanotube composites fabricated by microwave selective sintering », *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, n° 26, p. 7938-7946, 2019, doi: 10.1039/C9TC02311A.
- [6] F. Laverne, F. Segonds, et P. Dubois, « Fabrication additive - Principes généraux », *Ref: TIP153WEB - « Travail des matériaux - Assemblage »*, févr. 10, 2016. .
- [7] A. Guyon, « Frittage ultra-rapide naturel : chauffage par micro-ondes et par induction », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2013.
- [8] J. Croquesel, « Etude des spécificités du frittage par micro-ondes de poudres d'alumine alpha et gamma », Thèse de Doctorat, Université Grenoble Alpes, 2015.
- [9] R. Macaigne, « Frittage micro-ondes du matériau spinelle MgAl₂O₄ : vers des céramiques transparentes », Thèse de Doctorat, Université de Normandie, 2017.
- [10] G. Riquet, « Synthèse et frittage par des procédés non conventionnels de composés diélectriques dérivés de la pérovskite de type CaCu₃Ti₄O₁₂ », phdthesis, Normandie Université, 2019.
- [11] V. M. Kenkre, L. Skala, M. W. Weiser, et J. D. Katz, « Theory of microwave interactions in ceramic materials: the phenomenon of thermal runaway », *J. Mater. Sci.*, vol. 26, n° 9, p. 2483-2489, mai 1991, doi: 10.1007/BF01130199.
- [12] G. A. Kriegsmann, « Thermal Runaway and its Control in Microwave Heated Ceramics », *MRS Online Proc. Libr. Arch.*, vol. 269, ed 1992, doi: 10.1557/PROC-269-257.
- [13] J. Wilson et S. M. Kunz, « Microwave Sintering of Partially Stabilized Zirconia », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, n° 1, p. C-40-C-41, 1988, doi: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb05778.x.
- [14] « Fabrication multi-matériaux | Irepa Laser », *IREPA LASER*. <https://www.irepa-laser.com/applications/fabrication-additive/fabrication-multi-materiaux> (consulté le sept. 11, 2020).
- [15] T. Chartier, V. Pateloup, et C. Chaput, « Élaboration de pièces céramiques par fabrication additive », *Ref: TIP153WEB - « Travail des matériaux - Assemblage »*, févr. 10, 2018. .

RÉFÉRENCES

- [16] D. Bernache-Assollant et J.-P. Bonnet, « Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide », *Ref TIP153WEB - Trav. Matér. - Assem.*, juill. 2005.
- [17] R. L. Coble, « Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models », *J. Appl. Phys.*, vol. 32, n° 5, p. 787-792, mai 1961, doi: 10.1063/1.1736107.
- [18] S.-J. L. Kang, *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*. Amsterdam: Elsevier, 2005.
- [19] J.-M. Haussonne, *Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration*. PPUR presses polytechniques, 2005.
- [20] S. Li, G. Xie, D. V. Louzguine-Luzgin, M. Sato, et A. Inoue, « Nanocrystallization of Fe₇₃Si₇B₁₇Nb₃ metallic glass induced by microwave treatment in magnetic field of a single mode 915MHz applicator », *J. Alloys Compd.*, vol. 536, p. S315-S318, sept. 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.11.081.
- [21] A. Birnboim *et al.*, « Comparative Study of Microwave Sintering of Zinc Oxide at 2.45, 30, and 83 GHz », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, n° 6, p. 1493-1501, 1998, doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02508.x.
- [22] « Chapitre 4: Propriétés diélectriques des matériaux pour l'électrotechnique: ferroélectricité, isolateur ». https://www.garmanage.com/atelier/index.cgi?path=public&B&Teaching&B&EPFL&B&4_Dielectric (consulté le avr. 29, 2020).
- [23] R. Fournié et R. Coelho, « Diélectriques - Bases théoriques », *Ref TIP301WEB - Convers. L'énergie Électr.*, févr. 2000.
- [24] T. Jacques, *Les Micro-ondes et leurs effets sur la matière*. Lavoisier Tec & Doc, 1989.
- [25] B. R. Mcavoy, « Solid state microwave oven », US3557333A, janv. 19, 1971.
- [26] J. E. Brittain, « The Magnetron and the Beginnings of the Microwave Age », *Phys. Today*, vol. 38, n° 7, p. 60-67, juill. 1985, doi: 10.1063/1.880982.
- [27] « Radar Tutoriel - Magnétron ». <https://www.radartutorial.eu/08.transmitters/Magnetron.de.html> (consulté le mai 07, 2020).
- [28] A. Mejdoubi, « Étude par simulation numérique des propriétés diélectriques d'hétérostructures multiphasiques contenant des inclusions de forme arbitraire », Thèse de Doctorat.
- [29] J. F. Shackelford et R. H. Doremus, Éd., *Ceramic and glass materials: structure, properties and processing*, vol. 46. Springer-Verlag New York Inc, 2008.
- [30] L. Gremillard et J. Chevalier, « Matériaux céramiques pour les prothèses orthopédiques », *Ref: TIP597WEB - « Technologies biomédicales »*, janv. 10, 2016. .
- [31] E. Medvedovski, « Wear-resistant engineering ceramics », *Wear*, vol. 249, n° 9, p. 821-828, sept. 2001, doi: 10.1016/S0043-1648(01)00820-1.
- [32] M. Munro, « Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, n° 8, p. 1919-1928, 1997, doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03074.x.

RÉFÉRENCES

- [33] M. Cologna, J. S. C. Francis, et R. Raj, « Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, n° 15, p. 2827-2837, déc. 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.004.
- [34] N.-E. Belhadj-Tahar, A. Fourrier-Lamer, et H. de Chanterac, « Broad-band simultaneous measurement of complex permittivity and permeability using a coaxial discontinuity », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 38, n° 1, p. 1-7, janv. 1990, doi: 10.1109/22.44149.
- [35] S. J. Penn *et al.*, « Effect of Porosity and Grain Size on the Microwave Dielectric Properties of Sintered Alumina », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, n° 7, p. 1885-1888, juill. 1997, doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03066.x.
- [36] J. Batt *et al.*, « A Parallel Measurement Programme in High Temperature Dielectric Property Measurements: An Update », déc. 1995, vol. 59, p. 243-250.
- [37] M. Arai, J. G. P. Binner, et T. E. Cross, « Comparison of Techniques for Measuring High-Temperature Microwave Complex Permittivity: Measurements on an Alumina/Zirconia System », *J. Microw. Power Electromagn. Energy*, vol. 31, n° 1, p. 12-18, janv. 1996, doi: 10.1080/08327823.1996.11688287.
- [38] F. G. Will, H. G. DeLorenzi, et K. H. Janora, « Conduction Mechanism of Single-Crystal Alumina », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, n° 2, p. 295-304, 1992, doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb08179.x.
- [39] T. Kaneda, J. B. Bates, J. C. Wang, et H. Engstrom, « Effect of H₂O on the Ionic conductivity of sodium beta-alumina », *Mater. Res. Bull.*, vol. 14, n° 8, p. 1053-1056, août 1979, doi: 10.1016/0025-5408(79)90071-0.
- [40] K. Y. Lee, P. H. Dearhouse, et E. D. Case, « Microwave sintering of alumina using four single-cavity modes », *J. Mater. Synth. Process.*, vol. 7, n° 3, p. 159-166, 1999.
- [41] R. Heuguet, S. Marinel, A. Thuault, et A. Badev, « Effects of the Susceptor Dielectric Properties on the Microwave Sintering of Alumina », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, n° 12, p. 3728-3736, 2013, doi: 10.1111/jace.12623.
- [42] S. Marinel *et al.*, « Microwave Sintering of Alumina at 915 MHz: Modeling, Process Control, and Microstructure Distribution », *Materials*, vol. 12, n° 16, Art. n° 16, janv. 2019, doi: 10.3390/ma12162544.
- [43] S. Marinel *et al.*, « Tuning, Impedance Matching, and Temperature Regulation during High-Temperature Microwave Sintering of Ceramics », *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2018, p. 1-8, 2018, doi: 10.1155/2018/4158969.
- [44] H. Curto *et al.*, « Coupling additive manufacturing and microwave sintering: A fast processing route of alumina ceramics », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, n° 7, p. 2548-2554, juill. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.009.
- [45] J. Croquesel, D. Bouvard, J.-M. Chaix, C. P. Carry, S. Saunier, et S. Marinel, « Direct microwave sintering of pure alumina in a single mode cavity: Grain size and phase transformation effects », *Acta Mater.*, vol. 116, p. 53-62, sept. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.06.027.

RÉFÉRENCES

- [46] J. Croquesel, D. Bouvard, J.-M. Chaix, C. P. Carry, et S. Saunier, « Development of an instrumented and automated single mode cavity for ceramic microwave sintering: Application to an alpha pure alumina powder », *Mater. Des.*, vol. 88, p. 98-105, déc. 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.08.122.
- [47] F. Zuo, S. Saunier, S. Marinel, P. Chanin-Lambert, N. Peillon, et D. Goeriot, « Investigation of the mechanism(s) controlling microwave sintering of α -alumina: Influence of the powder parameters on the grain growth, thermodynamics and densification kinetics », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, n° 3, p. 959-970, mars 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.025.
- [48] G. Moulin, J. Favergeon, et G. Béranger, « Zircon - Céramique fonctionnelle », *Ref: TIP597WEB - « Technologies biomédicales »*, oct. 10, 2008. .
- [49] R. Bachelet, « Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt = Oxide thin films elaborated by sol-gel route, epitaxied and nanostructured by post-deposition thermal treatments », Thèse de Doctorat, Limoges, 2006.
- [50] J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, et D. R. Clarke, « The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, n° 9, p. 1901-1920, 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x.
- [51] A. Bravo-Leon, Y. Morikawa, M. Kawahara, et M. J. Mayo, « Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content », *Acta Mater.*, vol. 50, n° 18, p. 4555-4562, oct. 2002, doi: 10.1016/S1359-6454(02)00283-5.
- [52] D. R. Clarke, « Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 163-164, p. 67-74, janv. 2003, doi: 10.1016/S0257-8972(02)00593-5.
- [53] U. Schulz *et al.*, « Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings », *Aerosp. Sci. Technol.*, vol. 7, n° 1, p. 73-80, janv. 2003, doi: 10.1016/S1270-9638(02)00003-2.
- [54] C. Piconi et G. Maccauro, « Zirconia as a ceramic biomaterial », *Biomaterials*, vol. 20, n° 1, p. 1-25, janv. 1999, doi: 10.1016/S0142-9612(98)00010-6.
- [55] M. Weller, R. Herzog, M. Kilo, G. Borchardt, S. Weber, et S. Scherrer, « Oxygen mobility in yttria-doped zirconia studied by internal friction, electrical conductivity and tracer diffusion experiments », *Solid State Ion.*, vol. 175, n° 1, p. 409-413, nov. 2004, doi: 10.1016/j.ssi.2003.12.044.
- [56] R. Wroe et A. T. Rowley, « Evidence for a non-thermal microwave effect in the sintering of partially stabilized zirconia », *J. Mater. Sci.*, vol. 31, n° 8, p. 2019-2026, janv. 1996, doi: 10.1007/BF00356621.
- [57] S. Charmond, C. P. Carry, et D. Bouvard, « Densification and microstructure evolution of Y-Tetragonal Zirconia Polycrystal powder during direct and hybrid microwave sintering in a single-mode cavity », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, n° 6, p. 1211-1221, avr. 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.11.014.

RÉFÉRENCES

- [58] C. Monaco, F. Prete, C. Leonelli, L. Esposito, et A. Tucci, « Microstructural study of microwave sintered zirconia for dental applications », *Ceram. Int.*, vol. 41, n° 1, Part B, p. 1255-1261, janv. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.09.055.
- [59] Á. Presenda, M. D. Salvador, F. L. Peñaranda-Foix, R. Moreno, et A. Borrell, « Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications », *Ceram. Int.*, vol. 41, n° 5, Part B, p. 7125-7132, juin 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.02.025.
- [60] « 3D Inks, LLC », *3D Inks, LLC*. <http://www.3dinksllc.com> (consulté le avr. 17, 2020).
- [61] D. Guillet, M. Radoiu, et L. Latrasse, « 2.45 GHz Solid State Microwave Generators: From Laboratory to Industrial Applications », présenté à 48th Annual Microwave Power Symposium (IMPI 48), New Orleans, Louisiana, USA, juin 2014.
- [62] S. Charmond, « Développement d'un four micro-ondes monomode et frittage de poudres céramique et métallique », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2009.
- [63] E. Pert *et al.*, « Temperature Measurements during Microwave Processing: The Significance of Thermocouple Effects », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, n° 9, p. 1981-1986, sept. 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00946.x.
- [64] W. Bauer, A. Moldenhauer, et A. Platzer, « Emissivities of ceramic materials for for high temperature processes », in *Optical Diagnostics*, août 2005, vol. 5880, p. 58800W, doi: 10.1117/12.624512.
- [65] R. Morrell, *Handbook of properties of technical & engineering ceramics, part 2 data reviews, section 1high-alumina ceramics, National Physical Laboratory*. HMSO publication center, London, 1987.
- [66] D. Yajima, A. Ohnishi, et Y. Nagasaka, « Simultaneous Measurement Method of Normal Spectral Emissivity and Optical Constants at High Temperatures1 », juin 2020.
- [67] C. Thierry, « Tomographie à rayons X », *Ref: TIP675WEB - « Contrôle non destructif »*, déc. 10, 2013. .
- [68] P. Gravier, « Fermeture de la porosité dans les tôles fortes d'alliage d'aluminium pour l'aéronautique », These de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2019.
- [69] M. I. Mendelson, « Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 52, n° 8, p. 443-446, août 1969, doi: 10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x.
- [70] G. Largiller, L. Dong, D. Bouvard, C. P. Carry, et A. Gabriel, « Deformation and cracking during sintering of bimaterial components processed from ceramic and metal powder mixes. Part II: Numerical simulation », *Mech. Mater.*, vol. 53, p. 132-141, oct. 2012, doi: 10.1016/j.mechmat.2012.05.012.
- [71] H. Kim, O. Gillia, et D. Bouvard, « A phenomenological constitutive model for the sintering of alumina powder », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, n° 10, p. 1675–1685, 2003.
- [72] E. A. Olevsky, « Theory of sintering: from discrete to continuum », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 23, n° 2, p. 41–100, 1998.

RÉFÉRENCES

- [73] G. Largiller, L. Dong, D. Bouvard, C. P. Carry, et A. Gabriel, « Constitutive modeling of the behaviour of cermet compacts during reaction sintering », *Powder Technol.*, vol. 208, n° 2, p. 496–502, 2011.
- [74] O. Gillia, C. Josserond, et D. Bouvard, « Viscosity of WC–Co compacts during sintering », *Acta Mater.*, vol. 49, n° 8, p. 1413–1420, 2001.
- [75] F. Toussaint, D. Bouvard, P. Tenaud, et E. Di Marcello, « Experimental and numerical analysis of the deformation of ferrite segments during sintering », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 147, n° 1, p. 72–78, mars 2004, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2003.11.019.
- [76] R. Simpkin, « Derivation of Lichtenecker’s Logarithmic Mixture Formula From Maxwell’s Equations », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 58, n° 3, p. 545–550, mars 2010, doi: 10.1109/TMTT.2010.2040406.
- [77] S. M. Lakiza et L. M. Lopato, « Stable and Metastable Phase Relations in the System Alumina-Zirconia-Yttria », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, n° 4, p. 893–902, janv. 2005, doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02919.x.
- [78] P. Z. Cai, D. J. Green, et G. L. Messing, « Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, I: Experimental Observations of Processing Defects », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, n° 8, p. 1929–1939, août 1997, doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03075.x.
- [79] « Ressources | CTTC ». <https://www.cttc.fr/ressources/> (consulté le sept. 22, 2020).
- [80] T. A. Baeraky, « Microwave measurements of the dielectric properties of silicon carbide at high temperature », *Egypt J Sol*, vol. 25, n° 2, p. 263–273, 2002.
- [81] S. N. Heavens, « Structural transformation during sintering and annealing of beta alumina », *J. Mater. Sci.*, vol. 19, n° 7, p. 2223–2232, juill. 1984, doi: 10.1007/BF01058099.
- [82] G. Eriksson, P. Wu, et A. D. Pelton, « Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the $\text{MgO}\square\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}\square\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO}\square\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\square\text{Al}_2\text{O}_3$, and $\text{K}_2\text{O}\square\text{Al}_2\text{O}_3$ systems », *Calphad*, vol. 17, n° 2, p. 189–205, avr. 1993, doi: 10.1016/0364-5916(93)90019-8.
- [83] Y. Hirata, T. Izaiku, et Y. Ishihara, « Synthesis of dense β , β'' -alumina ceramics by reaction sintering of Na₂O-containing alumina compact », *J. Mater. Res.*, vol. 6, n° 3, p. 585–591, mars 1991, doi: 10.1557/JMR.1991.0585.
- [84] M. Oghbaei et O. Mirzaee, « Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications », *J. Alloys Compd.*, vol. 494, n° 1–2, p. 175–189, avr. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.01.068.
- [85] J. Cheng, R. Roy, et D. Agrawal, « Radically different effects on materials by separated microwave electric and magnetic fields », *Mater. Res. Innov.*, vol. 5, n° 3–4, p. 170–177, févr. 2002, doi: 10.1007/s10019-002-8642-6.
- [86] H. S. Sa’adaldin, W. M. Black, I. Ahmad, et R. Silberglitt, « Coupling with an Adjustable Compound Iris in a Single Mode Applicator », *MRS Proc.*, vol. 269, p. 91, 1992, doi: 10.1557/PROC-269-91.

RÉFÉRENCES

- [87] J. C. Atuonwu et S. A. Tassou, « Quality assurance in microwave food processing and the enabling potentials of solid-state power generators: A review », *J. Food Eng.*, vol. 234, p. 1-15, oct. 2018, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2018.04.009.
- [88] D. H. Shin, S. M. Chun, Y. C. Hong, et J. S. Lee, « Generation of plasma torch by 2.45 GHz microwaves from a solid-state power amplifier », *AIP Adv.*, vol. 9, n° 1, p. 015309, janv. 2019, doi: 10.1063/1.5081963.
- [89] J. C. Atuonwu et S. A. Tassou, « Energy issues in microwave food processing: A review of developments and the enabling potentials of solid-state power delivery », *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 59, n° 9, p. 1392-1407, mai 2019, doi: 10.1080/10408398.2017.1408564.

ANNEXES



Annexe A : Contribution of Solid-State Technology to Microwave Sintering Control

Cette annexe présente les résultats d'une étude réalisée dans le cadre de cette thèse pour explorer les possibilités des nouveaux générateurs à semi-conducteurs, notamment pour obtenir un pilotage fiable et efficace des cycles thermiques (*Cf.* Chapitre II, partie 3). Elle est intégralement constituée d'un article soumis pour publication dans le « Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy ».

Abstract

The microwave heating process allows high heating rates with volumetric heating and high energy efficiency, which can be used advantageously for sintering ceramics. In order to control this heating technology, it is necessary to automatize the process in a reliable and reproducible manner. The majority of microwave sources that have been used for high-temperature applications involve the magnetron technology. A major disadvantage of this type of source is the frequency change with the microwave supplied power. In the case of the so-called single-mode cavities, using the resonance phenomenon, it is necessary to adjust the volume of the applicator during the process in order to maintain favourable conditions for microwave heating. This constraint greatly limits the reliability of the automatized process, since the response time is relatively long because of the moving parts. The purpose of this paper is to evaluate the advantages of using an alternative microwave source: the solid-state generator. This technology allows a precise adjustment of the frequency supplied by the generator. This adjustment results in a much higher efficiency, added to a much shorter response time than the magnetron technology, while offering the possibility to obtain a fully automated and reliable process.

Keywords:

Microwave sintering; Magnetron; Solid-State generator; Single mode cavity; Automated sintering process

Introduction

Microwave sintering is a process that has been studied for several decades [2]. Microwave heating results from the interaction between an electromagnetic wave and the material: under electric (or magnetic) fields, mobile charges (dipoles, ions, electrons, etc.) oscillate, resulting in the heating of the material. A solid subjected to microwaves behaves in different ways depending on its complex dielectric permittivity. Electrical conductors are opaque to microwaves and reflect them. Low-loss dielectric materials are not easily heated by microwaves because the conversion rate of electromagnetic energy to thermal energy is low. Semi-conductors or high loss dielectric materials absorb microwave energy and convert it into

heat. Based on these phenomena, two features of microwave heating can be underlined. Firstly, it is a selective heating process: only components with good absorbent properties are easily heated by microwave fields. This is a great advantage in terms of energy consumption. Indeed, unlike conventional radiant heating where the entire enclosure is heated, microwave heating allows the heat to be located in regions of interest. The second feature of the microwave heating is its volumetric nature. The penetration depth of microwave is of the order of a few centimetres in electrical insulator materials while it is a few micrometres in conventional radiative heating (when infrared radiation is involved). Therefore, conventional heating results from a surface heating followed by the heat transfer to the core by thermal conduction. On the contrary, microwave heating results from direct heating of the bulk. These features allow microwave heating to offer significantly higher heating rates ($>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$) than conventional heating while energy consumption is lowered.

These advantages are of great interest for materials processing, especially for ceramic sintering. Bulk heating and high heating rates can lead to specific microstructures, which could improve the final product properties (grain size refinement, density, etc.) [84]. Presenda *et al.* (2015) [59] were able to obtain finer microstructures on different yttria doped zirconia powders, compared to conventional sintering, thanks to fast heating cycles. They may also observe improved mechanical properties in terms of fracture toughness and hardness. However, in order to achieve heating cycles with a temperature above 1200°C needed for sintering applications, it is necessary to optimize the transfer of microwave energy to the material. Depending on the selected technology (single-mode or multimode cavity, frequency, etc.), the tools available to ensure good energy transfer may vary but, in any case, the conditions for efficient heating depend on the load properties (selectivity of microwave heating) but also on the microwave source technology.

The overwhelming majority of microwave sources are magnetrons using vacuum tube technology. The magnetron has established itself in most fields using microwave irradiation because of its ease of use and its unbeatable price with regard to the maximum power that it can supply. However, a magnetron source delivers a microwave radiation whose fundamental frequency slightly changes with the delivered microwave power with quite a large spectrum. Guillet *et al.* (2014) [61] explain this phenomenon by the fact that the frequency delivered by the magnetron depends on its geometry. Due to the thermal expansion of its components, this geometry changes with temperature, which is directly related to the operating power. These characteristics of the magnetron signal make it difficult to maintain the targeted heating conditions throughout a sintering test. The fundamental frequency variation modifies the wave distribution in the cavity, modifying the effective energy transfer. In practice, it is common to observe heating stops, thermal runaway, arcing or plasma formation during microwave sintering. For not well-tuned systems, a large increase of the input power is needed for following up the heating cycle, which can generate arcing and potentially lead to plasma formation. For example, Cheng *et al.* (2002) [85] studied the response of different materials subjected to an electromagnetic field within a microwave cavity. They had to adjust the input power for the different tests in order to avoid arcing. Sa'adaldin *et al.* (1992) [86] were able to limit the occurrence of arcing during their test by designing a variable geometry furnace that favours energy transfer to the load, and by adding insulation to reduce heat loss. This lack of reliability and reproducibility makes the microwave ceramic sintering process very difficult to control, and that compromises its use in industry, especially for high-temperature applications.

Over the last years, microwave-supplier companies have made a lot of effort to launch on the market microwave sources based on the Solid-State Amplifier Technology. This technology uses a Ga or Silicon transistor-based component, or LDMOS as the one tested in this paper, capable of generating accurate, controllable and responsive electromagnetic waves. Finally, the constant increase of the deliverable power achieved by solid-state generators makes it possible to consider its use for high-power processes such as rapid ($>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$) high-temperature ($>1200^{\circ}\text{C}$) sintering.

This paper aims at evaluating the impact and advantages of this new technology for sintering applications. The solid-state source will be compared to the conventional magnetron source. The final objective is to have a reliable and reproducible heating process that allows the development of microwave sintering at its full potential.

1. State of the art

To compare magnetron and solid-state sources for sintering, it is necessary to describe the different parts of a microwave heating system, including a microwave source, a cavity and an automatic regulation system.

1.1. Magnetron vs Solid-state

A magnetron is a circular symmetrical tube under vacuum composed of an axial tungsten cathode surrounded by a massive cylindrical anode. This anode is hollowed out with several cavities facing the cathode. Magnets stand at each end of the tube to create a magnetic field parallel to the tube axis. The electrons emitted from the cathode are accelerated by the electric field and follow radial paths towards the anode. The magnetic field curves these trajectories, which take on the appearance of cycloids. The electron trajectory, tuned with the geometry of anodic cavities, generates the electromagnetic wave [26]. Figure 148a presents an example of a magnetron spectral emission at different forward powers. It can be observed that the magnetron signal is distorted. Moreover, the shift of the fundamental frequency with the forward power is clearly visible. In addition, no tuning on the frequency value is possible when a conventional magnetron is used.

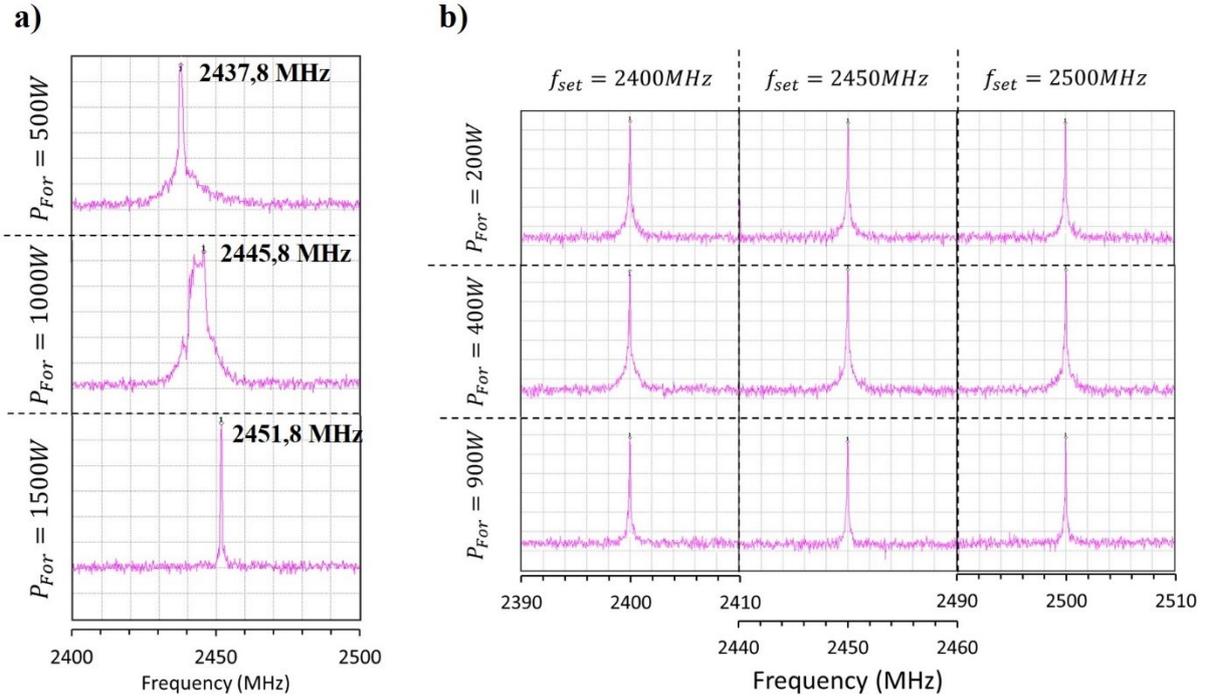


Figure 148: Spectral emissions of a) a magnetron at different forward powers and b) a solid-state generator at different forward powers and different set frequencies (source: SAIREM)

Solid-state microwave source essentially consists of a microwave small-signal generator, a high-power amplifier (which replaces the magnetron) and a power supply system. The small-signal generator is an electronic circuit that generates a low amplitude microwave RF (Radio Frequency) signal. Then a power amplifier converts this signal to a higher amplitude signal at the same frequency, which is then channelled to the heating cavity. This power amplifier is mainly based on a power transistor made of Ga-based semiconductors. Some details about this technology can be found elsewhere [87]. Unlike the magnetron, the solid-state generator technology is characterized by its frequency stability and accuracy. Figure 148b shows an example of a solid-state spectral emission at different forward powers and different frequencies. The solid-state generator allows not only a power-independent signal, but also a possible fine adjustment of the delivered frequency. In addition, a very precise, almost monochromatic signal is obtained.

Shin *et al.* (2019) [88] compared a magnetron with a solid-state source for plasma torch generation and could systematically produce longer plasma flames with the solid-state generator than with the magnetron, for the same power. They assumed that this result was due to the much smaller bandwidth. They proposed to characterize the generators by a Q factor similar to the resonator quality factor, Q . Q , as the ratio of the reference frequency, f_0 to its bandwidth, Δf measured at half amplitude:

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f} \quad (1)$$

Although the use of solid-state generators for microwave heating was proposed already in the early 70's by Mcavoy (1971) [25], its high cost and inability to deliver sufficient power has made it unsustainable compared to the vacuum tube generator. Nevertheless, over the decade, technological advances have enabled the industry to offer increasingly more efficient solid-state generators at lower cost. Thanks to its advantages, this technology is beginning to replace the magnetron, particularly in microwave food processes. A complete review provided by Atuonwu and Tassou [89] proposes a comprehensive techno-economic analysis for food processing, including energy aspects, and it shows that the use of solid-state generators instead of magnetrons is promising, not only from energy and overall technical perspectives, but also in economic terms.

1.2. Microwave cavities

Practically, two types of microwave applicators exist: multimode and single mode cavities.

Multimode microwave applicators are large cavities whose dimensions are significantly larger than the microwave wavelength. The multiple reflections on the walls of the cavity lead to an uncontrolled distribution of steady wave nodes and antinodes. This is what happens in domestic microwave ovens. These cavities often have a wave stirrer and/or a rotating plate, so that the time-averaged field seen by the part to be heated is supposed to be more homogeneous, therefore obtaining a homogeneous heating of the product.

A single mode cavity consists of a waveguide and an applicator which allows a single resonant mode to be tuned. Propagation modes in a waveguide can be of 2 types: transverse electric (TE) or transverse magnetic (TM), depending on which component is perpendicular to the wave vector (the electric or magnetic field, respectively). The applicator is a section of the guide closed at one end by a conductive wall perpendicular to the direction of wave propagation and at the other end by an iris. The iris is typically a conductive wall with a slot machined in it. The forward wave enters the applicator through this iris and is then reflected by the conductive wall. The overlap of the forwarded and reflected wave forms a standing wave inside the volume delimited by the applicator. One of the advantages of this type of cavity is that the multiple reflections of the wave between the iris and the conductive walls allow reaching high intensity fields. The standing wave modes are defined by a trio of integers (m, n, p) indicating the number of maxima of the standing wave encountered along the different axes of the guide. With this system, it is then possible to reach far higher temperatures and higher heating rates than with multimode cavities. The propagation wave is characterized by a so-called guided wavelength, noted λ_g . At each $\lambda_g/2$ step away from the iris, is located a standing wave node, where the electric field is zero and the magnetic field, in phase quadrature, is maximum. In this way, it is easy to place a sample in an anti-node of the electric (or magnetic) field. The electric (and magnetic) field is at its maximum when the resonance is reached, which means that the length of the applicator satisfies equation 2:

$$l = p \times \frac{\lambda_g}{2} \quad (2)$$

Where l is the length of the applicator and p is the number of nodes. The wavelength λ_g is deduced, from the fundamental propagation relationship:

$$\left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{1}{\lambda_c}\right)^2 + \left(\frac{1}{\lambda_g}\right)^2 \quad (3)$$

Where λ is the free space wavelength and λ_c is the cut-off wavelength. λ_c only depends on the dimensions of the waveguide for a given pair (m, n) . For propagation in air (vacuum) in a rectangular cavity of cross-section $a \times b$ and for a (m, n) mode, $\lambda = c/f$ and λ_c the critical wavelength for wave guided propagation:

$$\lambda_c = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2}} \quad (4)$$

Where c is the speed of light in vacuum and f is the frequency. By integrating equations 3 and 4 with the resonance condition (equation 2), we find the relationship between the frequency of the wave and the length of the applicator required to meet the resonance condition:

$$l = \frac{p}{2} \times \lambda_g = \frac{p}{2} \times \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{f}{c}\right)^2 - \frac{1}{\lambda_c^2}}} \quad (5)$$

Therefore, according to equation 5, a change in the forwarded wave frequency f will modify the resonance length l . This simple mechanism does undoubtedly impact the heating distribution and control, when an unstable source, as a magnetron, is used. This is one of the reasons why it is necessary to adjust the length of the applicator in real time during a test. By increasing the incident power, in order to follow a temperature cycle, the frequency slightly changes and the resonance conditions may be no longer fulfilled. This leads to a decrease or even a stop of the heating of the material if no adjustment is made.

1.3. Single mode automated systems

Only a few papers in the literature describe high-temperature microwave heating systems with automated single-mode cavities. In most cases, the regulation is manually controlled, by adjusting both the forward power and the resonance conditions during the test in order to follow the desired cycle. However, this method has many limitations. It requires a large number of tests to find the right conditions and its reproducibility is not satisfactory. The difficulty is even greater when very short thermal cycles, with a high heating rate are wished,

or for materials whose dielectric properties are favourable to the thermal runaway. Charmond *et al.* (2010) [57], when studying microwave sintering of yttria doped zirconia, tried to manually follow a thermal cycle with a $250^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ heating ramp. Unfortunately, the reactivity required from the operator was too high to allow such a ramp to be followed manually without observing overheating of the sample. This is why the automation of the microwave heating process is required in order to have a reliable and reproducible process. Two methods of regulation can be found in the literature:

- The first one consists of, at least, two control loops. On one side, a regulation system controls the power entering the applicator in order to follow the temperature set point. On the other side, a motorized plunger adjusts the applicator length in order to satisfy the resonant conditions all along the cycle. This is the system chosen here and described below (Figure 151). Marinel *et al.* (2018) [43] have implemented a complete automation system on a single mode 915 MHz furnace, coupling forward power regulation, applicator length and impedance matching.
- The second one was set up by Croquesel *et al.* (2015) [46]. The generator works at constant forward power and the regulation is ensured by a regulation of the motor driving the displacement of the conductive wall. The temperature control is ensured by varying the reflected power. This unusual regulation system was chosen in order to avoid issues related to the frequency variation of the generator with the forwarded power.

The first system represents an ideal automated method, minimizing the energy consumption, but it is more complicated to set up. This explains why the second configuration is sometimes chosen as a good compromise.

2. Experiments

2.1. Single-mode furnace set-ups

The microwave furnace used in this study is a 2 450 MHz single mode microwave cavity (ref: WR340) (Figure 149). The resonant cavity has a rectangular cross-section ($a = 86,36\text{ mm}$, $b = 43,18\text{ mm}$) and an adjustable length l . Four chimneys, 25 mm in diameter and 43 mm in height, placed in the centre of the cavity, allow the temperature to be measured with an infrared pyrometer. Microwaves are produced by either a magnetron (2 kW; 2 450 \pm 25 MHz; ref: GMP20K; SAIREM) or a solid-state source generator (0,9 kW; 2 400 – 2 500 MHz 0,1 MHz steps; ref: GMSP10; SAIREM). Microwaves are delivered to the applicator through a movable iris (copper sheet with a rectangular slot). The applicator is closed at the opposite side by a movable aluminium plunger. When the motorized plunger is used (sliding range: 95 mm; ref: PCCA WR340L95; SAIREM), a waveguide extension is connected to the cavity, increasing the length of the applicator. In this configuration, it is necessary to tune the cavity mode in the TE_{105} mode.

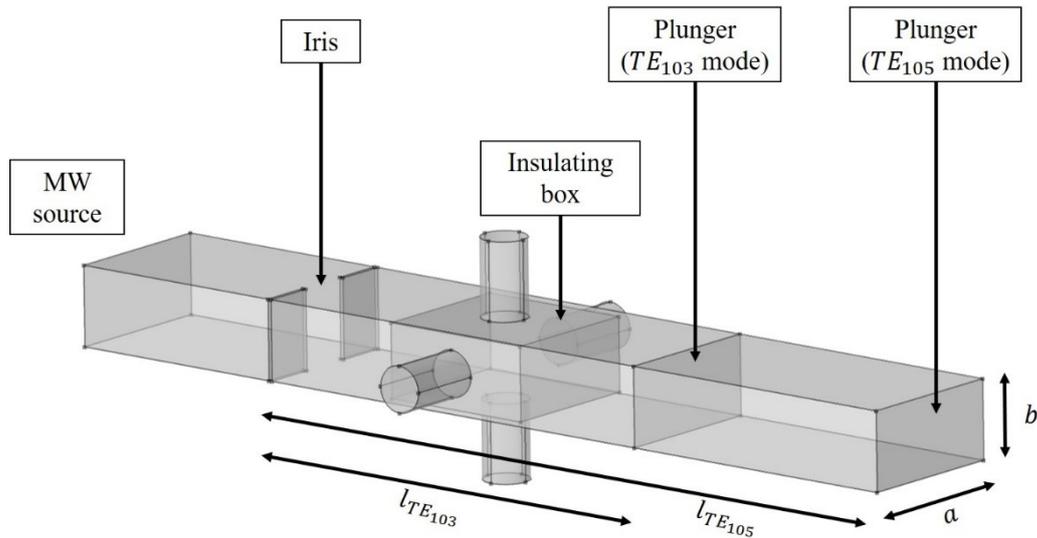


Figure 149: Scheme of the 2.45 GHz single-mode cavity

A thermal camera (ref: A655sc; FLIR), working in the wavelength range $[7,5; 14,0 \mu\text{m}]$ and with $[-40; 2000^\circ\text{C}]$ temperature range is used for the experiments performed at low temperature without automation (see 2.2). For automated experiments, the temperature is measured with an infrared pyrometer (ref: Ircon Modline 5G 2024), working in the near infrared ($\lambda = 1,6 \mu\text{m}$) and in $[350; 2000^\circ\text{C}]$ temperature range.

2.2. Generators characterization

In order to quantify the influence of the frequency variation of the magnetron on the optimal length of the applicator (l_{opti}), a simple series of tests was conducted. The TE_{105} single-mode cavity is loaded with a block of thermal insulator of volume $80 \times 85 \times 40 \text{ mm}^3$. The block centre is located at about 125 mm away from the iris, i.e., in the second antinode (Figure 150).

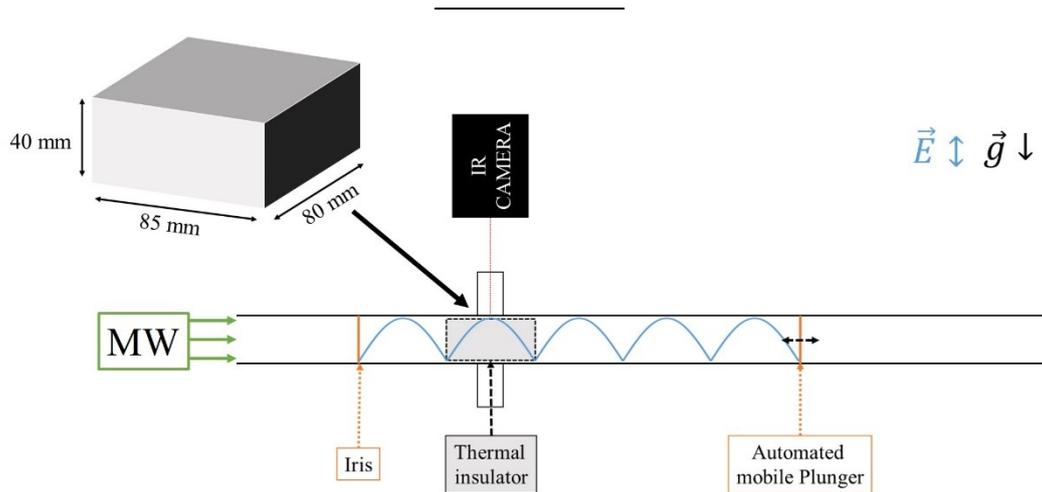


Figure 150: Scheme showing the experimental set-up implemented for generator characterization

For each forward power, the automated mobile plunger scans a range of applicator lengths. Then l_{opti} is determined, providing the position of the plunger for which the reflected power is minimum. The same method was implemented to experimentally check the stability of the wave emitted by the solid-state generator with changing forward power (*cf.* Figure 148 b)). A massive insulator block was placed in an electric field antinode. The automatic plunger was replaced by a manual plunger. The piston was placed at the same distance from the block as the iris (125mm), in order to be in TE_{103} mode, and it remained fixed throughout the test. The length of the applicator therefore remained constant and a frequency sweep was performed for each tested power. The thermal camera monitored the surface temperature of the block in order to perform the tests at relatively low temperatures ($< 100^{\circ}C$). In this range of temperature, the variations of the dielectric properties of the load was negligible. Indeed, it must be kept in mind that the interaction of the microwaves with the material depends on its properties and that a change in these properties may affect the wave propagation.

2.3. Control Loops

The control method used in this study operates via two independent control loops. The set point control loop takes as input data the temperature measured by the pyrometer and the set point temperature of the thermal cycle. Thanks to an adaptive PID (Proportional, Integral, Derivative) module, the forward power is calculated to follow the temperature set point. The coefficients of the PID actions are automatically determined by an Eurotherm regulator (CBA-PUP-EURO). In parallel, a second loop controls the movement of the motorized plunger (in the case of a magnetron generator) or the frequency of the forwarded wave (in the case of a solid-state generator). Its function is to optimise the energy efficiency of the system by minimizing the reflected power. Figure 151 shows the automated control system in the form of a block function diagram.

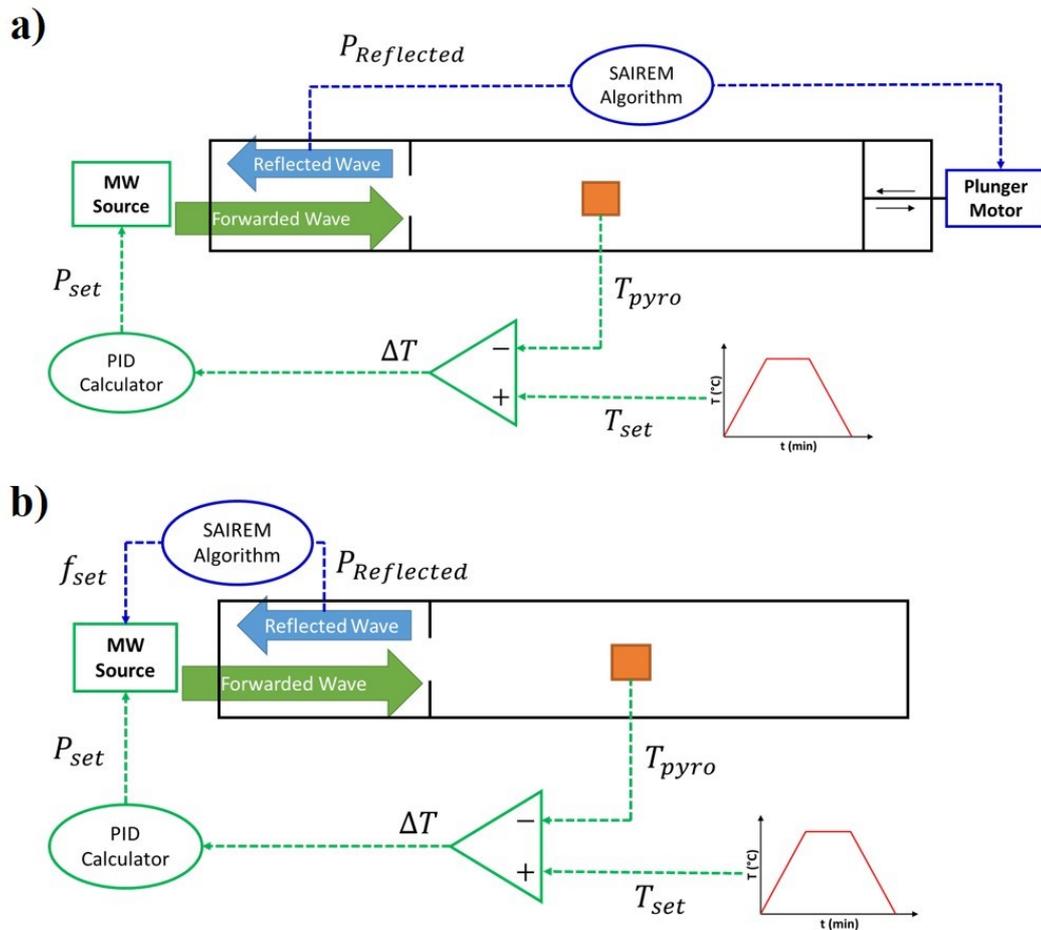


Figure 151: Block function diagram of the automated microwave temperature regulation with resonance tuning a) by applicator length adaptation b) by wave frequency adaptation

2.4. Heated system

The system used for the experiments uses a typical susceptor-assisted microwave sintering assembly. However, test samples are sintered and dense materials in order to have reproducible and comparative tests. Susceptors are parts that easily absorb microwaves and then transmit thermal energy to the sample by conduction, convection and mostly radiation. They are used in particular to initiate the heating of materials that weakly couple with microwaves at room temperature. Their role is also to homogenize the temperature field in the material by combining the microwave dielectric heating with the thermal radiation coming from the heated susceptor. This is referred to as hybrid heating [2].

For testing both microwave sources, an yttrium doped zirconia ceramic was selected. A pellet (BSZ3Y-W; BAIKOWSKI[®]) was sintered in a conventional furnace up to 98% relative density and dimensions $\phi = 13 \text{ mm}$; $h = 6 \text{ mm}$. The pellet was placed on a support, in such a way that its flat surfaces faced the susceptors, as shown in Figure 152. The susceptors were silicon carbide plates of $22 \times 20 \times 6,5 \text{ mm}^3$. The supports and the insulating box were made of alumina silicate porous foam (Altraform KVS 185/400, RATH[®]).

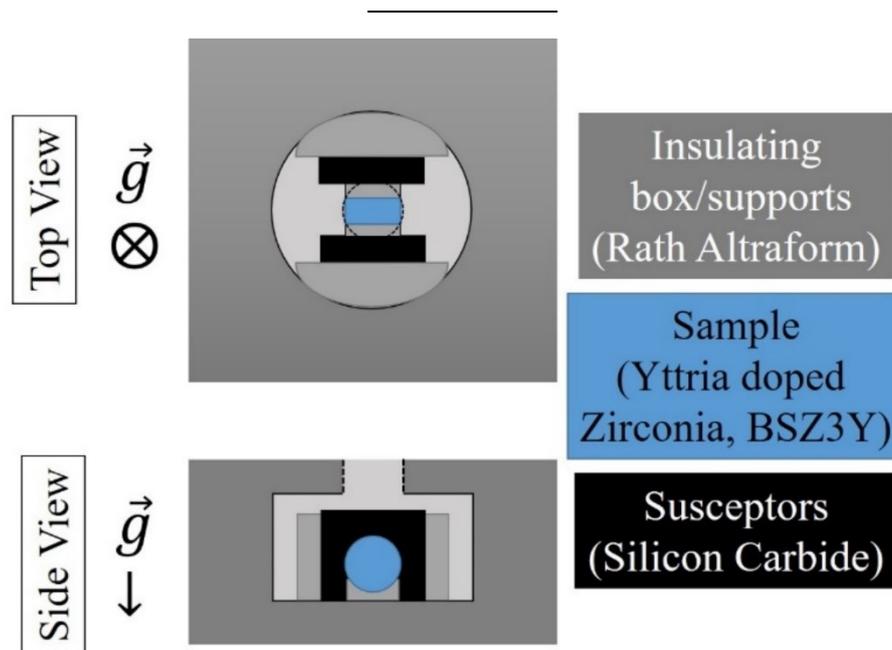


Figure 152: Scheme of the heated system used for the controlled heating process

3. Results and discussion

3.1. Magnetron generator characterization

Figure 153 shows the results of the experiment described in section 2.2. The optimal distances were recorded from input (forward) powers in [0,2; 1,5 kW] range.

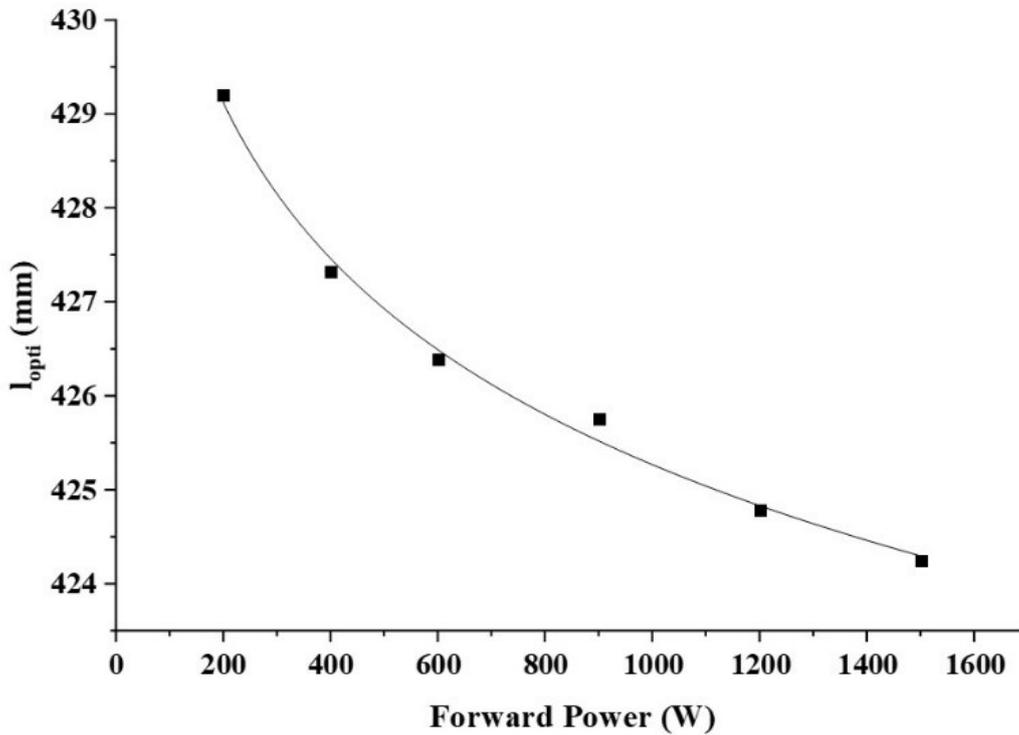


Figure 153: Optimal applicator length at maximum dissipated power depending as a function of the forwarded power

l_{opti} decreases with increasing forward power. This result is consistent with the increase of the fundamental frequency with increasing power (Figure 148a), and with equation 5 expressing the length of the applicator required to meet the resonance condition as a function of the frequency. For an unloaded cavity, derivation of equation 5 with respect to f allows expressing Δf , as a function of Δl :

$$\Delta f = -\frac{2}{p} \times \frac{c^2 \left[\left(\frac{f}{c} \right)^2 - \frac{1}{\lambda_c^2} \right]^{\frac{3}{2}}}{f} \times \Delta l \quad (6)$$

At $f = 2450 \text{ MHz}$, the variation of the frequency corresponding to $\Delta l \approx 5 \text{ mm}$ (maximum experimental value) can be calculated. For $p = 5$ (as TE_{105} mode is tuned), a value of $\Delta f = 14 \text{ MHz}$ is calculated. A frequency shift of this order of magnitude is experimentally observed with this type of generator, as can be seen in Figure 148a.

This simple experiment shows the impact of the frequency variation on the length of the applicator at the optimal resonance condition. Obviously, the extent of this effect depends on the used magnetron and on the load in the applicator, but the increase of the frequency with the forward power will always result in a decrease in the resonant length of the applicator. In some

cases, if the frequency spectrum emitted by the magnetron has several main frequency peaks (as shown in Figure 148a) at $P_{For} = 1000 W$), then it is possible to find several applicator lengths for which the reflected power goes through minimum.

3.2. Automated thermal cycle monitoring with magnetron source

As the forward power of the magnetron affects the resonance condition of the applicator, it is necessary to test the impact of these variations on the control of an automated test. Figure 154 presents an automated heating cycle performed with the system described before (Figure 152). Figure 154 consists of two graphs, one for each of the control loops. Figure 154a shows the target temperature cycle, the temperature measured by the pyrometer and the forward power (set point control loop). Figure 154b shows the length of the applicator and the efficiency of the system (efficiency loop). The power efficiency, η , is defined as:

$$\eta = \frac{P_{Forward} - P_{Reflected}}{P_{Forward}} \quad (7)$$

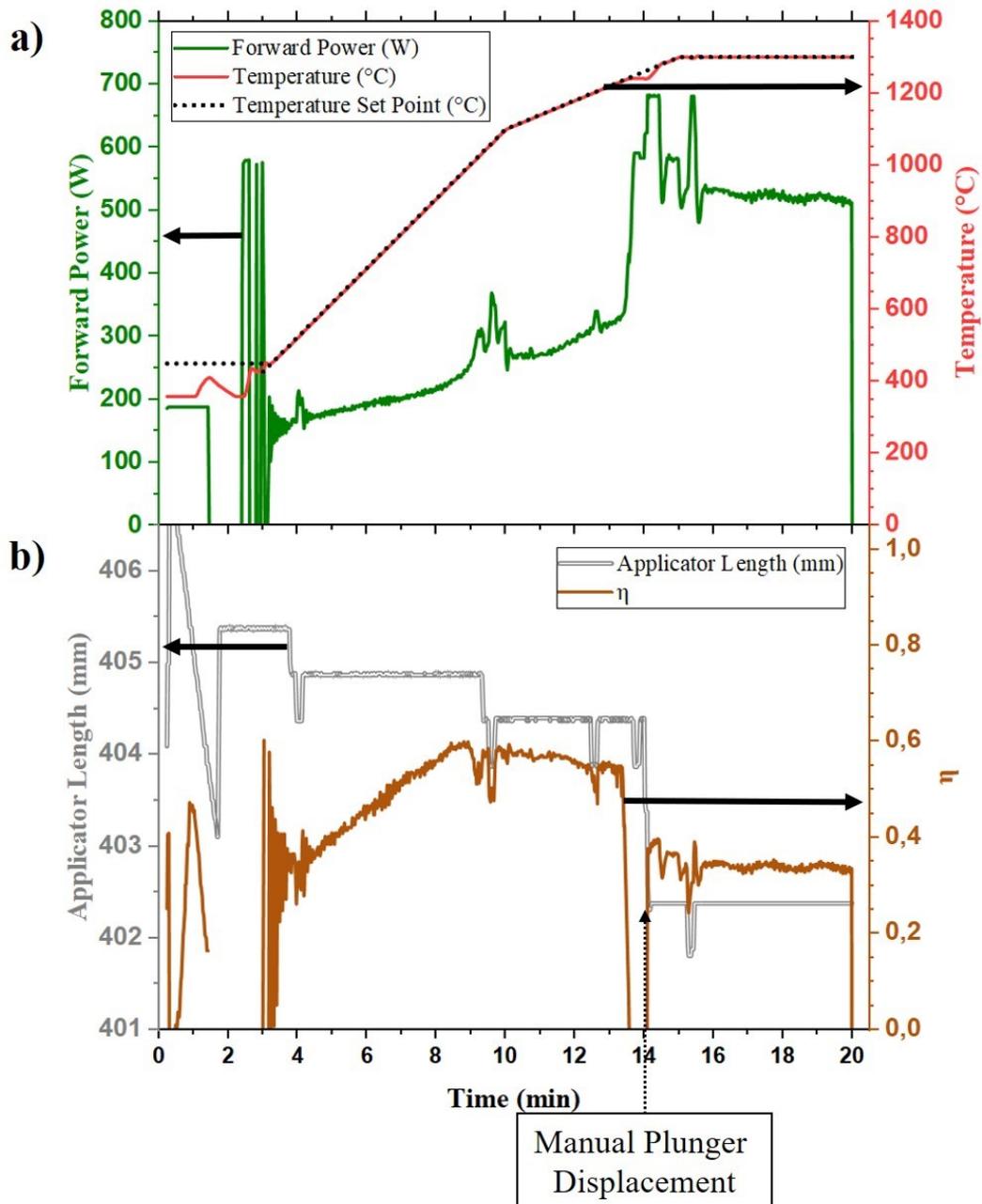


Figure 154: Automated thermal cycle monitoring: magnetron and mobile plunger

The test proceeds as follows. The operator defines a range of plunger positions and a forward power value that will be constant during the first stage of the process. The plunger scans the range of positions in order to find the position for which the reflected power is minimum. The system remains under these conditions until the pyrometer measures a temperature (above 350°C). The determination of the PID coefficients is then initiated by a series of pulses at a maximum power (predefined by the operator). This is followed by the start of the set point control, with the automatic control loops described above (Figure 151a) operating. The automated displacement of the plunger was set to 0,5 mm per step.

It can be seen that every decrease of the efficiency is followed by a plunger displacement. This efficiency decrease is always correlated to an increase of the forward power (automatically adjusted to follow the temperature set point). The increase of the forward power induces an increase of the microwave fundamental frequency. This frequency increasing decreases the optimal applicator length (*cf.* 3.1). Therefore, the system is now away from the optimal resonance condition, causing a drop in efficiency. This efficiency's drop triggers the plunger displacement.

Despite excellent temperature control during the main part of the test, a manual intervention was necessary. The decrease of the efficiency with increasing forward power may be a divergent process, as depicted by Figure 155. When the forward power increases, the frequency delivered by the generator also increases (*cf.* 3.1), modifying the resonance conditions equation 5. The efficiency then decreases. This can increase the temperature deviation from the set point and this deviation then causes a new increase in the forward power, through the PID. A divergent process likely occurs.

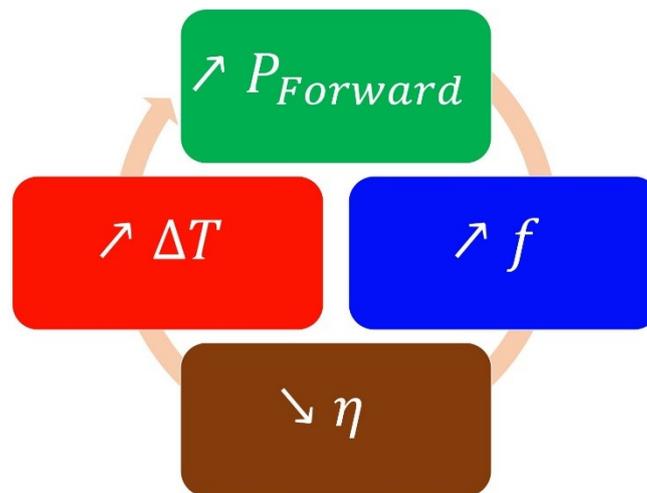


Figure 155: Block diagram of the potential misadaptation divergence

Therefore, if the applicator length adjustment is not responsive enough, the system can rapidly become completely out of tune. The efficiency is then zero and it is no longer possible to follow the wished thermal cycle. This situation was observed in the above test (Figure 154), requiring operator intervention on the plunger displacement. We are then facing the major issue of the applicator length adaptation: the need to balance reactivity and resolution.

A reactive, i.e., fast-moving plunger (larger step) offers a good ability to react to significant changes in resonance conditions, but it loses the ability of fine adaptation. An overly reactive piston may even move from one position to another by exceeding the resonance condition. It will then be unable to find a favourable position for heating. For example, the same test was carried out with the plunger displacement set at 1 mm per step in order to avoid the loss of resonance observed at $t = 14 \text{ min}$ in Figure 154. In this way, the resolution was reduced in favour of the reactivity. Unfortunately, in this case, a loss of resonance happened earlier in the test, following the increase in power observed at around $t = 9 \text{ min}$ in Figure 154. The

system then reacts to the efficiency decrease, but the plunger overestimated displacement exceeds the resonance position. The system becomes totally out of tune, ending the automatic cycle control. In contrast, a very resolute plunger is able to find precisely the best conditions to maximize efficiency, but unable to react quickly enough to the frequency variation of the forwarded wave.

Finally, the impact of the frequency variation on the resonance conditions makes very difficult the automatic tuning of the length of the applicator. This is mainly due to the divergent nature of the system. To sum up, the use of a moving part such as the plunger is not appropriate when quick and precise response is required (limited resolution, compromise with reactivity...).

3.3. Solid-state Generator Characterization

With a solid-State power source, it is possible to adjust the frequency delivered by the generator over a given range. In the case of a magnetron, it has been evidenced that the frequency variation with power is a major issue because it requires an adaptation of the length of the applicator to satisfy the resonance condition. However, when it comes to solid-state source, the frequency change is no longer damageable since it can be automatically tuned. Therefore, it may become a technological advantage. According to equation 5₂ for a given l value, it is possible to adapt the frequency delivered by the generator so that resonance conditions are maintained. Otherwise, the forwarded wave properties (fundamental frequency in particular) no longer depend on the supplied power. Moreover, the resonance tuning is no longer ensured by a moving part but by the electronic matching of the input frequency, with much shorter response time.

Figure 156 presents the results of the experiment described above (*cf.* 2.2). For each forward power, a frequency sweep was performed and the resulting efficiency, η , was calculated. The same response was obtained regardless of the forward power, even at low power values. This confirms the high stability of the solid-state generator.

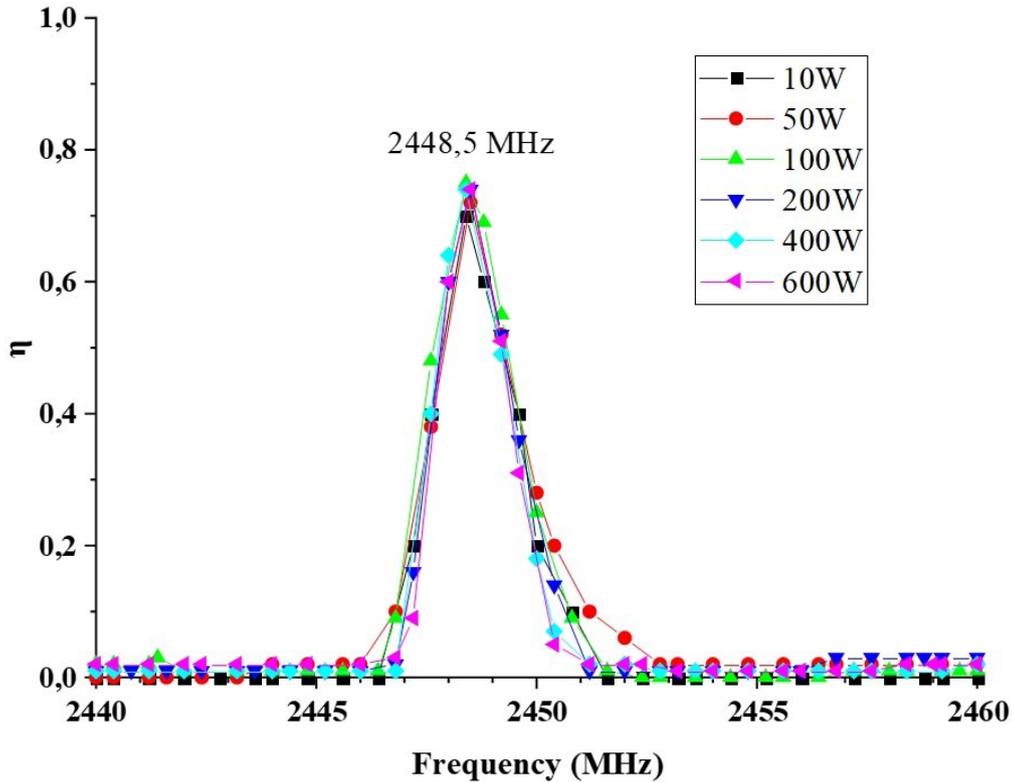


Figure 156: Response in efficiency of a solid Rath block undergoing a frequency sweep

Table 1: Equivalence between frequency and applicator length

	f (MHz)	Δf (MHz)	Δl_{eq}
Travel	2450	± 50	$p \times 7 \text{ mm}$
Resolution	2450	0.1	$p \times 7 \mu\text{m}$

By using equation 6, it is possible to estimate what plunger travel and resolution are covered by the frequency range and resolution of the solid-state generator. Table 1 shows the generator characteristics (frequency range and resolution) and an equivalent applicator length in order to compare frequency matching with a moving plunger. A frequency range from 2 400 to 2 500 MHz is equivalent to a travel of 7 mm per p (i.e., 35 mm for TE_{105} mode). A resolution of 0,1 MHz is equivalent to a step of $7 \mu\text{m}$ per p (i.e., $35 \mu\text{m}$ for TE_{105} mode). The resolution offered by this frequency adaptation is therefore much higher than that can be reached by a volume adaptation of the applicator. Moreover, this high resolution does not mean low reactivity. The frequency variation being electronically controlled, the process of the frequency tuning is almost instantaneous. As an example, it is possible for the solid-state generator to perform a frequency sweep from 2 400 to 2 500 MHz in steps of 0,1 MHz in about ten seconds. Considering the TE_{105} mode, this would correspond to a piston displacement of 35 mm in steps of 0,035 mm (see equation 6). This step resolution for the piston displacement seems obviously too high for a mechanical part. Therefore, a 35 mm scan with a resolution of 0,35 mm (equivalent to 1 MHz in TE_{105} mode) was performed. The system has required a total duration of several minutes to test the different positions and return to its optimal position.

In summary, power stability and precise frequency control solve two major issues of the magnetron. The two regulation loops no longer conflict in a divergent system, as the frequency no longer changes with power. The efficiency loop is much more resolved, while still being perfectly reactive.

3.4. Automated thermal cycle control with solid-state source

In order to experimentally verify the benefit of the solid-state generator and the frequency adaptation mode, an automated heating test was carried out. Figure 157 presents such a test performed on the assembly described before (Figure 152). Figure 157a shows the target temperature cycle, the temperature measured by the pyrometer, and the forward power (set point control loop). Figure 157b shows the frequency delivered by the generator and the efficiency of the system (efficiency loop).

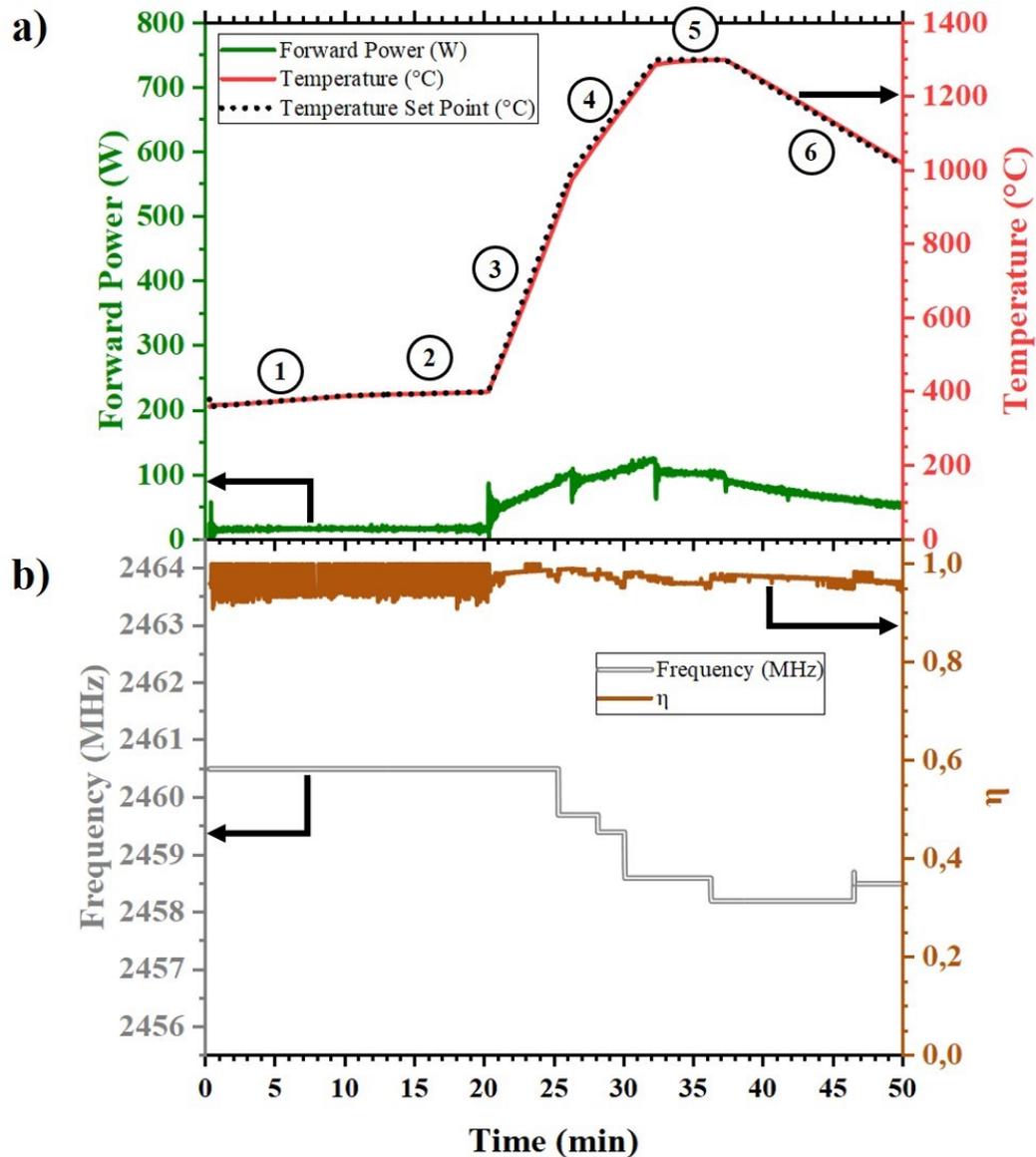


Figure 157: Automated thermal cycle control: solid-state generator with frequency adaptation

The applicator length was fixed to $l = 410 \text{ mm}$ in order to work in TE_{105} mode. The test proceeded as follows. The operator defines a range of frequencies and a forward power value to be kept constant during the first stage of the process. In this way, the system recorded the frequency value for which the reflected power was minimum. The system remained under these conditions until the pyrometer was able to measure a temperature (above 350°C). Since the calculation of PID coefficients was not yet implemented in the control software of the solid-state generator, default coefficients have been used. This step was followed by the start of the set point control, with the automatic control loops described above (Figure 151b) operating. In addition, thanks to the power stability of the solid-state generator (see Figure 156), it was possible to perform impedance adjustment during the preheating stage at low forward power ($P_{for} = 20 \text{ W}$), using stubs dipping into the cavity between the generator and the applicator. This adjustment significantly reduced the reflected power, thus increasing the efficiency of the

system. The initial impedance stubs setting was then untouched, leaving the system autonomous to ensure high efficiency throughout the test.

In order to test the reliability of the system, various heating ramps were successively experimented, as displayed in Table 2.

Table 2: The segments of the programmed heating cycle

Segment	Type	Rate or time	T_{final} (°C)
1	Ramp	3 K.min ⁻¹	390
2	Ramp	1 K.min ⁻¹	400
3	Ramp	100 K.min ⁻¹	1000
4	Ramp	50 K.min ⁻¹	1300
5	Dwell	5 min	1300
6	Ramp	22.5 K.min ⁻¹	1000

The resulting regulation was found to be very effective throughout the test. The precise and resolved automatic adaptation of the frequency leads to an efficiency higher than 0,9, which is maintained throughout the test without any operator intervention. This high efficiency significantly reduces the forward power required for cycle control. Although 500 W were necessary to reach 1300°C with the magnetron, 130 W were sufficient with the solid-state generator. In addition, since the resonance conditions are no longer dependent on the input power, an abrupt change in the power setpoint is no longer a problem in this case. It was therefore possible to follow up two very different heating ramps, such as segment 2 (1 K.min⁻¹) and segment 3 (100 K.min⁻¹) without losing the temperature set point.

4. Conclusion

This study compares magnetron and solid-state generator technologies in a microwave heating process with fully automated temperature control and resonance tuning. It has been experimentally shown that the frequency drift of the magnetron source with changing input power is a real issue for a reliable and reproducible fully automatic process. Indeed, the role of the mobile plunger, initially intended to ensure the good resonance conditions with the variation of the properties of the medium, is sabotaged by the frequency variation of the incident wave. On the other hand, the solid-state generator technology offers much higher reliability. The frequency variation of the generator is no longer an issue but a parameter that can be finely and automatically tuned. The user is freed from the use of a constraining moving part, which required making a compromise between resolution and reactivity. Frequency adaptation is instantaneous and much more resolute. In this way the system is able to ensure a constant high efficiency, even when the dielectric properties of the load vary with temperature and densification of the part to be sintered. This technological breakthrough will make possible to fully exploit the microwave sintering process and allow the implementation of ultra-fast, controlled, reliable and repeatable processing.

Acknowledgements

The authors wish to express their gratitude to the SAIREM company for lending us one of their solid-state generators.

Funding

This work was supported by ANR #17 CE08 0021.

Declaration of interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Annexe B : Données des simulations numériques

Air

Grandeur	Symbole	Unité	Valeur	Source
Permittivité relative	$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$		1	Classique
Perméabilité relative	μ_r		1	Classique
Conductivité électrique	σ	S/m	0	Classique
Masse volumique	ρ	kg/m^3	$0,02897/RT$	COMSOL
Conductivité thermique	k	$W/(m.K)$	$-0,00227583562$ $+1,15480022.10^{-4}T$ $-7,90252856.10^{-8}T^2$ $+4,11702505.10^{-11}T^3$ $-7,43864331.10^{-15}T^4$	COMSOL
Capacité thermique	C_p	$J/(kg.K)$	$1047,63657$ $-0,372589265T$ $+9,45304214.10^{-4}T^2$ $-6,02409443.10^{-7}T^3$ $+1.2858961.10^{-10}T^4$	COMSOL
Rapport des chaleurs spécifiques	γ		1,4	COMSOL

Alumine

Grandeur	Symbole	Unité	Valeur	Source														
Permittivité relative (Matériau dense)	$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$		$\epsilon_{Al_2O_3}^*(T)$ cf. Figure 83	[36]														
Permittivité relative (Matériau poreux)	$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$		$\epsilon_{Al_2O_3}^*(T)\rho_r^{corr}$	[76]														
Perméabilité relative	μ_r		1	Choix														
Conductivité électrique	σ	S/m	0	Choix														
Masse volumique théorique	$\rho_{théo}$	kg/m^3	3 980	Classique														
Coefficient de dilatation thermique	α	K^{-1}	$8,6 \cdot 10^{-6}$	Mesure ATM														
Conductivité thermique (Matériau dense)	k	$W/(m.K)$	<table border="1"> <thead> <tr> <th>T (°C)</th> <th>k</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>20</td> <td>33</td> </tr> <tr> <td>500</td> <td>11,4</td> </tr> <tr> <td>1000</td> <td>7,22</td> </tr> <tr> <td>1200</td> <td>6,67</td> </tr> <tr> <td>1400</td> <td>6,34</td> </tr> <tr> <td>1500</td> <td>6,23</td> </tr> </tbody> </table>	T (°C)	k	20	33	500	11,4	1000	7,22	1200	6,67	1400	6,34	1500	6,23	[32]
T (°C)	k																	
20	33																	
500	11,4																	
1000	7,22																	
1200	6,67																	
1400	6,34																	
1500	6,23																	
Conductivité thermique (Matériau poreux)	k	$W/(m.K)$	$\rho_r^{corr} \times k$	Choix														
Capacité thermique	C_p	$J/(kg.K)$	<table border="1"> <thead> <tr> <th>T (°C)</th> <th>C_p</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>20</td> <td>755</td> </tr> <tr> <td>500</td> <td>1165</td> </tr> <tr> <td>1000</td> <td>1255</td> </tr> <tr> <td>1200</td> <td>1285</td> </tr> <tr> <td>1400</td> <td>1315</td> </tr> <tr> <td>1500</td> <td>1330</td> </tr> </tbody> </table>	T (°C)	C_p	20	755	500	1165	1000	1255	1200	1285	1400	1315	1500	1330	[32]
T (°C)	C_p																	
20	755																	
500	1165																	
1000	1255																	
1200	1285																	
1400	1315																	
1500	1330																	
Pseudo coefficient de dilatation thermique	α^*	K^{-1}	Figure 158	Cf. 6.5														
Coefficient de Poisson	ν		0,222	COMSOL														
Module de Young	E	GPa	300	COMSOL														
Émissivité moyenne de surface	ϵ		0,8	Choix														

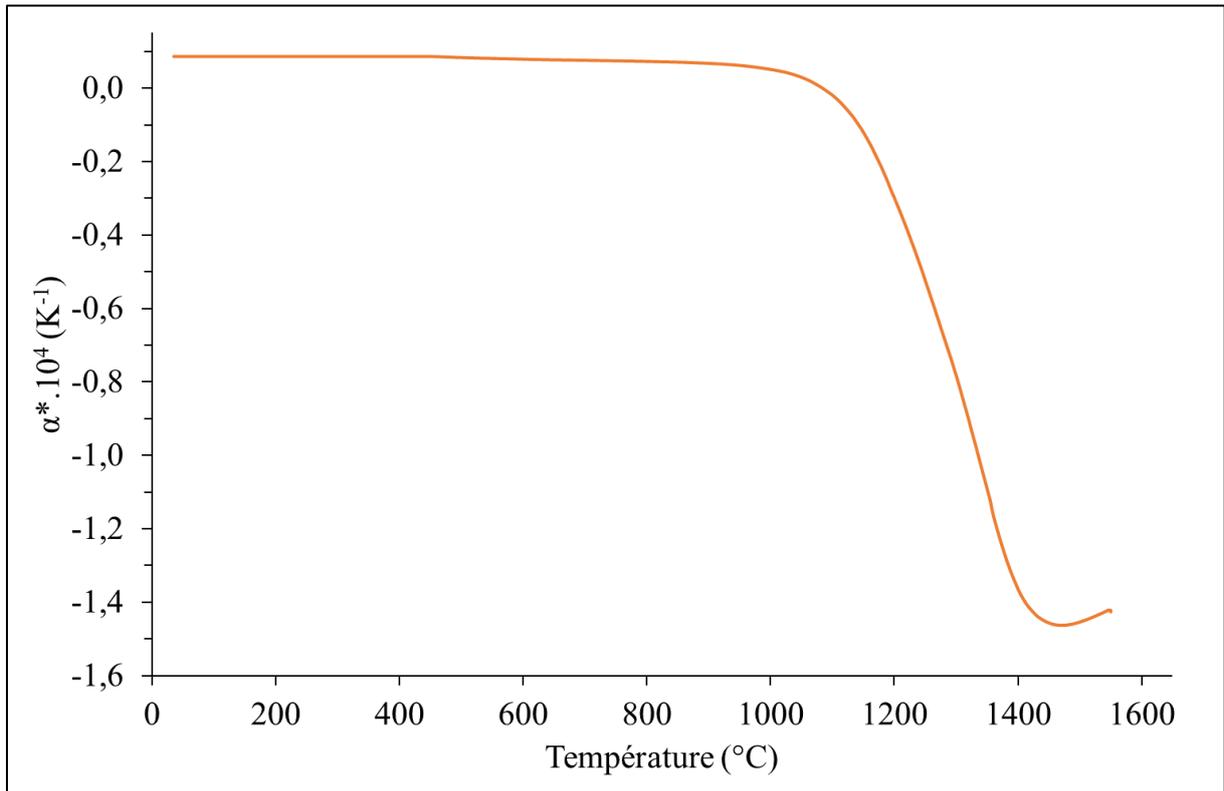
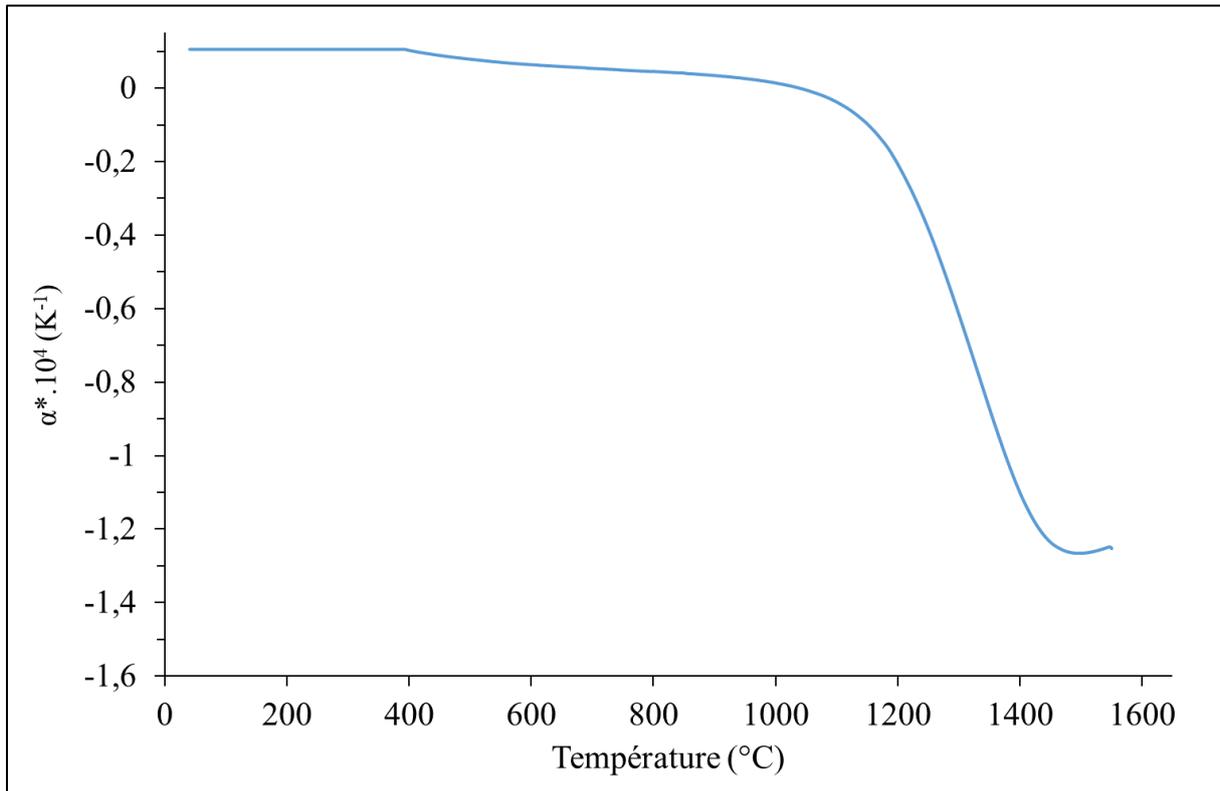


Figure 158 : Pseudo coefficient de dilatation α^* de l'alumine

Zircone

Grandeur	Symbole	Unité	Valeur	Source
Permittivité relative (Matériau dense)	$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$		$\epsilon_{ZrO_2}^*(T)$ cf. Figure 94	[36]
Permittivité relative (Matériau poreux)	$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$		$\epsilon_{ZrO_2}^*(T)\rho_r^{corr}$	[76]
Perméabilité relative	μ_r		1	Choix
Conductivité électrique	σ	<i>S/m</i>	0	Choix
Masse volumique théorique	$\rho_{théo}$	<i>kg/m³</i>	6 100	Classique
Coefficient de dilatation thermique	α	<i>K⁻¹</i>	$10,5 \cdot 10^{-6}$	Mesure ATM
Conductivité thermique (Matériau dense)	k	<i>W/(m.K)</i>	2	COMSOL
Conductivité thermique (Matériau poreux)	k	<i>W/(m.K)</i>	$\rho_r^{corr} \times k$	Choix
Capacité thermique	C_p	<i>J/(kg.K)</i>	500	COMSOL
Pseudo coefficient de dilatation thermique	α^*	<i>K⁻¹</i>	Figure 159	Cf. 6.5
Coefficient de Poisson	ν		0,3	COMSOL
Module de Young	E	<i>GPa</i>	300	COMSOL
Émissivité moyenne de surface	ϵ		0,8	Choix

Figure 159 : Pseudo coefficient de dilatation α^* de la zircone

Isolant

Grandeur	Symbole	Unité	Valeur	Source
Permittivité relative (Matériau poreux)	$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$		$\epsilon_{Al_2O_3}^*(T)^{0,16}$ cf. Figure 94	Choix
Perméabilité relative	μ_r		1	Choix
Conductivité électrique	σ	S/m	0	Choix
Masse volumique	ρ	kg/m ³	400	Donnée commerciale
Conductivité thermique	k	W/(m.K)	0,34	Donnée commerciale
Capacité thermique	C_p	J/(kg.K)	1000	Donnée commerciale
Émissivité moyenne de surface	ϵ		0,95	Choix

Frittage par micro-ondes de céramiques complexes obtenues par impression 3D

Cette thèse traite du frittage par chauffage micro-ondes de céramiques d'alumine et de zirconie yttrée, mises en forme par fabrication additive (Robocasting). Le chauffage par micro-ondes permet d'appliquer des cycles thermiques courts avec un coût énergétique modéré lorsqu'on le compare aux méthodes de chauffage conventionnel. La combinaison de l'impression 3D et du frittage par micro-ondes est un processus complet, adapté à la mise en forme et à la densification de petites séries de pièces complexes, économe à la fois en matière première, en temps et en énergie. Ces travaux visent donc à coupler de manière fiable ces deux procédés en améliorant notre compréhension des interactions micro-ondes/matière, et en développant des méthodes de régulation et dispositifs de frittage adaptés.

La problématique de la régulation automatique et du contrôle de la température des dispositifs micro-ondes a été tout d'abord traitée. L'instabilité en fréquence des sources magnétron est un frein à l'application d'un pilotage automatique efficace s'il n'est pas pris en considération. Par la suite, le couplage micro-onde de l'alumine et de la zirconie a été discuté. Ces deux matériaux présentent des comportements très différents. L'alumine, quasi transparente, chauffe difficilement sous irradiation directe. La zirconie, quant-à-elle, présente un comportement qui évolue fortement avec la température, passant de peu absorbant à réfléchissant, rendant la maîtrise de son chauffage direct compliqué. Tenant compte des caractéristiques des dispositifs micro-ondes et du comportement des matériaux, il est proposé une méthode de chauffage par micro-ondes assisté, permettant le frittage rapide et maîtrisé de pièces à compositions et géométries variées. Des pièces complexes ont été frittées avec succès par le procédé ainsi développé.

Microwave sintering of complex ceramics obtained by 3D printing

This PhD thesis deals with the sintering by microwave heating of alumina and yttria doped zirconia ceramics, shaped by additive manufacturing (Robocasting). Microwave heating allows to apply short thermal cycles with a moderate energy cost in comparison with conventional heating method. The combination of 3D printing and microwave sintering is a complete processing route, suitable for shaping and densification of small series of complex parts, saving raw material, time and energy. The aim of this work is therefore to reliably couple these two processes by improving our understanding of microwave/matter interactions, and by developing regulation methods and adapted sintering devices.

The methods of automatic regulation and temperature monitoring of microwave devices were first dealt with. The frequency instability of magnetron sources is an obstacle to the application of effective automatic control if it is not taken into account. Subsequently, the microwave coupling of alumina and zirconia was discussed. These two materials have a very different behaviour. Alumina, which is quasi-transparent, heats with difficulty under direct irradiation. Zirconia, on the other hand, has a behaviour that changes strongly with temperature, going from not very absorbent to reflective, making it difficult to control its direct heating. Taking into account the characteristics of microwave devices and the behaviour of materials, a method of assisted microwave heating is proposed, allowing the rapid and controlled sintering of parts with varied compositions and geometries. Complex parts have been successfully sintered using this process.
