



Frittage sous charge pour l'obtention de céramiques structurales transparentes

Gabriel Kerbart

► To cite this version:

Gabriel Kerbart. Frittage sous charge pour l'obtention de céramiques structurales transparentes. Matériaux. Normandie Université, 2021. Français. NNT : 2021NORMC231 . tel-03524781

HAL Id: tel-03524781

<https://theses.hal.science/tel-03524781v1>

Submitted on 13 Jan 2022

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 diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Frittage sous charge pour l'obtention de céramiques structurales transparentes

**Présentée et soutenue par
GABRIEL KERBART**

**Thèse soutenue le 14/12/2021
devant le jury composé de**

MME CATHERINE ELISSALDE	Directeur de recherche au CNRS, Université Bordeaux 1 Sciences et Techno	Rapporteur du jury
MME ISABELLE LAFFEZ	Professeur des universités, Université de Tours François Rabelais	Rapporteur du jury
MME CHRISTELLE HARNOIS	Maître de conférences, ENSICAEN	Membre du jury
M. CHARLES MANIÈRE	Chargé de recherche, ENSICAEN	Membre du jury
M. FRANÇOIS VALDIVIESO	Professeur des universités, Institut Mines Telecom	Président du jury
M. SYLVAIN MARINEL	Professeur des universités, Université Caen Normandie	Directeur de thèse

**Thèse dirigée par SYLVAIN MARINEL, Laboratoire de cristallographie et sciences
des matériaux (Caen)**

Table des matières

Introduction.....	5
Chapitre I : Bibliographie.....	9
I.1 Le spinelle MgAl_2O_4	11
I.1.1 Les céramiques transparentes.....	11
I.1.2 Propriétés optiques	12
I.1.2.1 Réflexion et réfraction.....	13
I.1.2.2 Mécanismes de Diffusion au sein des céramiques.....	14
I.1.3 Propriétés mécaniques.....	16
I.1.3.1 Comportement mécanique des céramiques	17
I.1.3.2 Caractérisation mécanique des céramiques	18
I.1.4 Production de spinelle transparent.....	20
I.2 Théorie du frittage.....	22
I.2.1 Le frittage naturel.....	23
I.2.1.1 Stade initial.....	24
I.2.1.2 Stade intermédiaire	24
I.2.1.3 Stade final	25
I.2.1.4 Croissance granulaire	26
I.2.1.5 Théorie des stades de frittage combinés	29
I.2.1.6 Identification des paramètres des modèles de frittage	30
I.2.1.7 Théorie du frittage continue	33
I.2.1.8 Formulation analytique du modèle de frittage libre.....	34
I.2.2 Frittage Micro-ondes	36
I.3 Conclusion	39
I.4 Bibliographie.....	40
Chapitre II : Modélisation de la croissance granulaire du spinelle MgAl_2O_4	45
Chapitre III : Détermination des énergies d'activation des mécanismes de frittage par MSC	61
Chapitre IV : Modélisation des trajectoires de frittage du spinelle MgAl_2O_4	71
Chapitre V : Frittage micro-ondes sous charge pour l'obtention de spinelle MgAl_2O_4 transparent.....	83
Chapitre VI : Conclusion générale	95

Introduction

L'intérêt pour la production de céramiques polycristallines transparentes n'est pas récent, car il remonte au début des années soixante lorsque General Electric mettait au point les premières lampes à vapeur de sodium constituées de tubes en alumine polycristalline translucide. Bien que présentant de bonnes propriétés mécaniques, ainsi qu'une bonne résistance thermique, l'alumine présente l'inconvénient majeur d'être translucide dans le visible du fait de son caractère biréfringent. Ainsi, ses faibles taux de transmission optique ont limité son utilisation à l'industrie de l'éclairage. Cependant, les progrès apportés à l'élaboration d'autres céramiques transparentes ont permis d'atteindre des taux de transmission optique importants. Bien que présentant des conditions exigeantes (absence de porosité, grande pureté) les céramiques polycristallines transparentes telles que le YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) et le spinelle d'aluminium magnésium (MgAl_2O_4) ont connu un essor important depuis le début des années 2000. Ces céramiques optiquement isotropes permettent de s'affranchir des problèmes de diffusion de la lumière aux joints de grains provoqués par le phénomène de biréfringence. De plus, contrairement aux autres matériaux transparents tels que les verres, les polymères, ou les monocristaux, les céramiques polycristallines transparentes présentent également des propriétés mécaniques avantageuses pour diverses applications.

Les principales applications de ces céramiques sont les applications militaires pour la fabrication de blindage et de dômes de missile. Ces matériaux sont également utilisés dans des applications laser, en tant que cristal hôte, ou dans la joaillerie et l'horlogerie de luxe en remplacement du verre. Cependant, bien que des progrès aient été réalisés, il est encore difficile d'industrialiser un procédé d'élaboration reproductible. Ce sujet de thèse se focalise sur le frittage du spinelle MgAl_2O_4 . Cette céramique présente une structure cristalline cubique et une large gamme de transparence dans le domaine du visible et de l'infrarouge. Du fait de sa structure cubique, ce matériau est optiquement isotrope. Le spinelle polycristallin transparent est généralement produit par SPS (Spark Plasma Sintering), ou par frittage naturel suivi d'un post-traitement HIP (Hot Isostatic Pressing). La production de spinelle transparent par SPS présente cependant des problèmes de pollution carbone inhérents à la méthode. Le post-traitement HIP quant à lui requiert des temps de palier longs à haute température

favorisant ainsi la croissance granulaire, au détriment des propriétés mécaniques. De plus, il est nécessaire de bien maîtriser l'étape de frittage naturel pour optimiser les propriétés optiques et mécaniques finales du matériau.

Un nouveau procédé de frittage en micro-ondes sous charge a été développé récemment au laboratoire. Cette technique permet de réaliser le frittage sous air et d'éviter la pollution carbone. Cependant, le frittage micro-onde sous charge ne peut être réalisé que sur des échantillons présentant une bonne résistance mécanique. La configuration du frittage micro-ondes sous charge proposée est celle dite de « hot-forging », c'est-à-dire que la pièce est soumise simultanément à une contrainte uniaxiale (en l'absence de matrice) et à un cycle de chauffage micro-ondes. La pièce est ainsi libre de fluer radialement. Cette configuration est rendue nécessaire par le fait qu'il n'existe pas de solutions évidentes de matrices compatibles avec un chauffage micro-ondes. Il est donc nécessaire de passer par une étape de préfrittage afin de consolider le matériau, de manière à ce qu'il puisse résister à la contrainte uniaxiale pendant le frittage. Ainsi, l'objectif de cette thèse est, d'une part, d'étudier le frittage naturel du spinelle afin de produire un modèle prédictif de frittage conventionnel pour la production d'échantillons préfrittés dont la microstructure sera maîtrisée. D'autre part, il s'agira de développer une nouvelle méthode de production de spinelle transparent par frittage micro-onde sous charge de ces céramiques préfrittées. Pour répondre à ces objectifs, ce manuscrit se divisera en cinq chapitres.

Le premier chapitre présentera les propriétés du spinelle, ainsi que les conditions nécessaires à l'obtention de céramiques transparentes. Un état de l'art sur les différents modèles de frittage qui seront étudiés sera également réalisé. Enfin, les spécificités du chauffage micro-onde seront détaillées.

Le second chapitre sera consacré à l'étude de la croissance granulaire du spinelle en frittage naturel. L'influence de la porosité sur la croissance granulaire sera étudiée au travers de différents modèles théoriques.

Le troisième chapitre portera sur la détermination de l'énergie d'activation des mécanismes de frittage en utilisant le modèle dit de « courbe maîtresse de frittage ». L'effet de trajectoires de frittage dissimilaires sera également pris en compte pour cette étude en considérant l'évolution de la taille de grains.

Le quatrième chapitre présentera l'étude de la densification du spinelle en frittage naturel. Ce dernier couplera les modèles de densification avec la croissance granulaire afin de permettre la modélisation des trajectoires de frittage essentielles au travail d'optimisation des cycles de frittage.

Enfin, le cinquième chapitre présentera la technologie de frittage micro-onde sous charge permettant l'obtention de spinelle polycristallin transparent.

Chapitre I

Bibliographie

I.1 Le spinelle MgAl_2O_4

I.1.1 Les céramiques transparentes

Les céramiques transparentes polycristallines suscitent beaucoup d'intérêts dans de nombreuses applications, principalement militaires, où elles peuvent être utilisées pour la conception de dômes de missiles, fenêtres de caméras ou de visée, et blindage transparent. Cet intérêt se justifie par d'excellentes propriétés thermomécaniques jusqu'à de hautes températures ($<1000^\circ\text{C}$), une transparence possible dans le domaine du visible et de l'Infrarouge. En effet pour ces applications les matériaux sont soumis à des conditions extrêmes présentant des chocs thermiques, et une exposition à de hautes températures[1]–[4]. Ces céramiques sont également utilisées dans la joaillerie et l'horlogerie de luxe en remplacement du verre. Pour ces utilisations seule la transparence dans le visible et la résistance aux chocs et aux rayures est requise. On retrouve également les céramiques transparentes dans les applications laser où elles font office de cristal hôte[5]. Les céramiques transparentes les plus citées dans la littérature sont le fluorure de magnésium (MgF_2)[1], [6], le grenat d'alumine yttré $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)[7], [8], l'alumine polycristalline Al_2O_3 [9], [10], l'oxynitride d'aluminium $\text{AlN}_x\text{Al}_2\text{O}_{3(1-x)}$ (ALON)[11], [12], et enfin le spinelle MgAl_2O_4 [1], [6], [13], [2]. Les propriétés comparées de ces matériaux sont reportées en table1.

Parmi ces matériaux, le fluorure de magnésium et l'alumine ne présentent pas de structure cubique, et présentent un caractère biréfringent qui limite leurs propriétés optiques, et implique leur utilisation sous forme monocristalline (ou polycristalline si la taille des grains est suffisamment petite[14], [15]). L'ALON présente de bonnes propriétés mécaniques, cependant sa haute dureté le rend plus difficile à usiner et à polir que le spinelle. De plus, sa production est également plus coûteuse. Enfin, le YAG bien qu'ayant un plus large intervalle de transmittance dans l'IR, présente de moins bonnes propriétés mécaniques que le spinelle. Ainsi, le spinelle MgAl_2O_4 ressort comme étant le matériau présentant le meilleur compromis entre les coûts de fabrication, les qualités optiques et les propriétés mécaniques.

	Spinelle	Zircone 8YSZ	Alumine	ALON	YAG	MgF ₂
Formule	MgAl ₂ O ₄	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	AlN _x Al ₂ O _{3(1-x)} 0,3 < x < 0,37	Y ₂ Al ₅ O ₁₂	MgF ₂
Masse volumique (g/cm ³)	3,58	5,85	3,98	3,69	4,56	3,18
Structure cristalline	Cubique	Cubique	Rhomboédrique	Cubique	Cubique	Quadratique
Température de fusion (°C)	2135	2680	2050	2150	1940	1263
Module d'Young (GPa)	260	200	390	323	300	115
Dureté Vickers (GPa)	15-16	12	19-21	16,5-19	12,8	6-7
Ténacité (MPa. ^{1/2})	1,8-2,2	8	3	2-2,9	-	1,2
Indice de réfraction (λ = 590 nm)	1,727	2,15	N ₀ = 1,76 N _e = 1,768	1,77 < N < 1,875 En fonction de x	1,83	N ₀ = 1,384 N _e = 1,396

Table 1. Comparaison des propriétés de différentes céramiques transparentes

I.1.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des céramiques sont caractérisées par la transmittance. Cette grandeur dépend de la longueur d'onde étudiée, et se mesure par un spectrophotomètre. Cette mesure est effectuée en comparant l'intensité d'un faisceau transmis au travers des échantillons par rapport à l'intensité du faisceau incident. Il existe plusieurs façons de caractériser la transmittance d'un matériau. La transmission totale (TFT) se mesure à l'aide d'une sphère d'intégration et détecte la lumière transmise et diffusée par l'échantillon (Fig. 1. a). La transmission en ligne (IT) est mesurée avec un spectromètre doté d'une ouverture angulaire comprise entre 3° et 5° (Fig. 1. b), et enfin la transmission réelle en ligne (RIT) est mesurée avec une ouverture angulaire de 0,5°. Cette dernière est considérée par certains auteurs comme le paramètre unique le plus pertinent pour quantifier la transparence d'un matériau [15]. En effet, lors d'une mesure de transmittance réelle en ligne, seule la lumière transmise sans être diffusée est détectée.

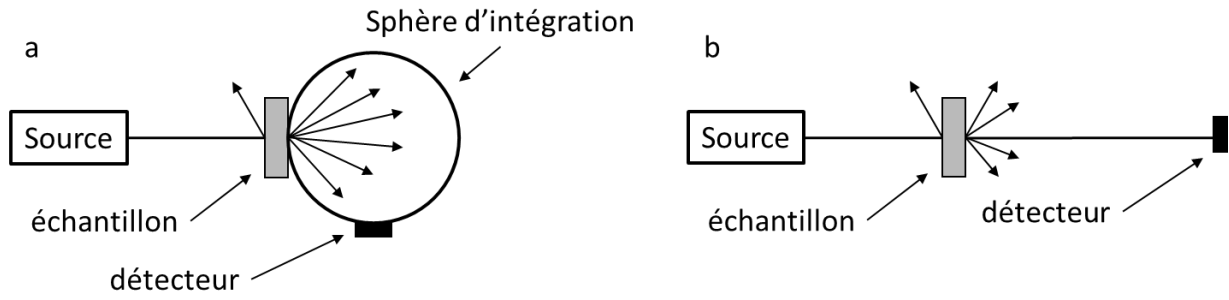


Fig. 1. Mesure de transmittance totale (a) et transmittance réelle en ligne (b).

La transmission d'un faisceau optique au travers d'une fenêtre de transmission (céramiques transparentes par exemple) est influencée par des phénomènes de réflexion, de réfraction, de diffusion et d'absorption.

1.1.2.1 Réflexion et réfraction

Le premier de ces phénomènes est la réflexion spéculaire. Cette réflexion provient du changement d'indice de réfraction lors du passage de l'air au matériau. En considérant l'indice de réfraction de l'air égal à 1, la réflexion normale peut se calculer de la façon suivante :

$$R_s = \left(\frac{1 - n}{1 + n} \right)^2 \quad (I.1)$$

Avec R_s la réflexion spéculaire et n , l'indice de réfraction du matériau. Il convient de noter que pour les matériaux présentant une structure cristalline non cubique (et donc optiquement anisotropes), il existe deux indices de réfraction (biréfringence). Ainsi, au sein du matériau des réflexions pourront aussi se produire aux joints de grains suivant l'orientation des grains le constituant. En considérant un matériau non biréfringent, les réflexions totales dues aux réflexions des deux surfaces sont reliées à R_s par la relation suivante :

$$R_T = \frac{2R_s}{1 + R_s} \quad (I.2)$$

Ainsi, la transmittance maximale théorique T_{max} peut être exprimée comme suit :

$$T_{max} = 1 - R_T = \frac{2n}{n^2 + 1} \quad (I.3)$$

Il apparaît ainsi que la transmittance d'un matériau est intrinsèquement liée à son indice de réfraction. Ainsi, les matériaux présentant des indices de réfraction faibles présenteront également des transmittances plus élevées. Cependant, cette valeur de transmittance théorique correspond à un matériau idéal sans diffusion (rugosité de surface, impuretés, pores), ni absorption de la lumière. Si l'on tient compte de ces phénomènes, l'expression (I.3) se transforme alors comme suit :

$$RIT = \frac{2n}{n^2 + 1} e^{-\gamma d} \quad (I.4)$$

Avec γ le coefficient de pertes au sein du matériau (en m^{-1}) et d , l'épaisseur du matériau traversé (en m). Ce coefficient de pertes rend compte des phénomènes d'absorption et de diffusion au sein du matériau. Dans le cas du spinelle, les phénomènes d'absorption sont négligés sur une large gamme de longueurs d'onde allant du visible jusqu'au proche infrarouge [2]. Ainsi, le coefficient de pertes se limite ici uniquement aux phénomènes de diffusion.

1.1.2.2 Mécanismes de Diffusion au sein des céramiques

Le second phénomène influençant la transmittance d'une céramique transparente polycristalline est la diffusion. Bien que les centres diffusant au sein d'une céramique puissent être multiples, la diffusion du rayonnement électromagnétique est toujours la conséquence d'un changement local d'indice de réfraction au cours de son trajet au sein du matériau (Fig. 2). Ainsi, les défauts susceptibles de provoquer de la diffusion sont les joints de grains, les pores, les phases secondaires, et la rugosité de surface. Dans le cas du spinelle, en le considérant pur et parfaitement poli, la diffusion liée aux phases secondaires n'intervient pas et l'on peut négliger la rugosité de surface. Il subsiste donc les phénomènes de diffusion liés aux pores et aux joints de grains.

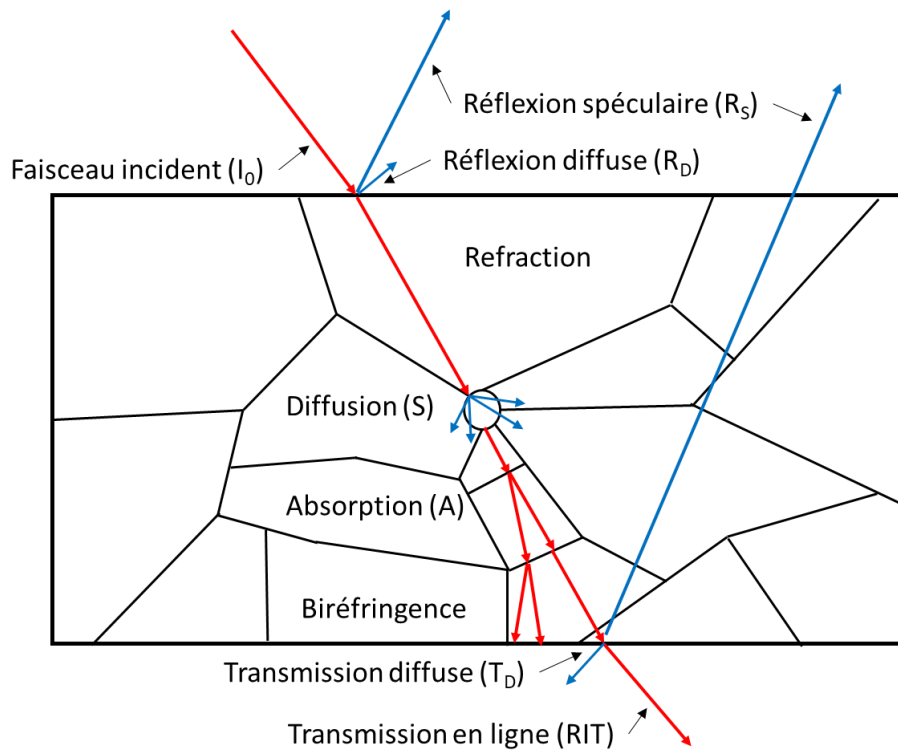


Fig. 2. Diffusion d'un faisceau lumineux au sein d'une céramique transparente polycristalline

La diffusion aux joints de grains est un phénomène qui est rencontré principalement pour les matériaux présentant des structures cristallines optiquement anisotropes. Le caractère biréfringent de ces céramiques implique deux indices de réfraction qualifiés d'ordinaire (n_0) et d'extraordinaire (n_e)[15]. Ainsi, l'orientation des grains les uns vis-à-vis des autres étant aléatoire, les joints de grains viennent délimiter des milieux d'indices de réfraction différents. Ce phénomène de diffusion peut être limité avec une taille de grain suffisamment faible. Dans le cas du spinelle, ce mécanisme de diffusion n'intervient pas du fait de la structure cubique du matériau et de son indice optique isotrope. Le seul mécanisme de diffusion sera donc la diffusion par les pores et les éventuelles phases secondaires.

Concernant les pores, le mécanisme de diffusion a pour origine la différence d'indice de réfraction entre le pore ($n \approx 1$) et les grains de céramiques ($n \approx 1,73$ pour le spinelle[13]). Il s'agit donc de la source majoritaire de diffusion au sein des céramiques polycristallines. Apetz *et al.* ont développé un modèle pour décrire la diffusion par la porosité [15]. Ce modèle définit le coefficient d'absorption lié à la porosité γ_p en fonction du diamètre ϕ_p et de la proportion P_0 des pores selon la relation suivante :

$$\gamma_p = \frac{P_o}{\left(\frac{3}{4\pi}\right)\left(\frac{\Phi_p}{2}\right)^3} C_{sp} \quad (I.5)$$

Où C_{sp} est le coefficient de diffusion d'un pore sphérique. Il a été mis en évidence par Krell *et al.*[16] que le ratio $\frac{\lambda}{\Phi_p}$ est le principal facteur affectant la transparence. Pour un taux de porosité fixé faible ($P_o = 0,01\%$), la transmittance en ligne évolue avec la taille des pores. Ainsi, la transmittance maximale est obtenue lorsque la taille de ces derniers est très petite devant la longueur d'onde du rayon incident. En effet, dans le domaine visible, une taille de pore inférieure à 40 nm réduit les pertes de transmission de façon significative. La transmittance décroît lorsque la taille des pores augmente jusqu'à atteindre une valeur minimale lorsque le diamètre des pores est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du faisceau incident. Enfin, à condition que le taux de porosité soit faible ($<0,01\%$), si les pores sont d'une taille très significativement supérieure à celle de la longueur d'onde du faisceau incident, la transmittance augmente de nouveau[2], [17].

I.1.3 Propriétés mécaniques

Afin de définir les propriétés mécaniques des céramiques, il convient tout d'abord de définir les notions de contrainte nominale notée σ_0 , et de déformation nominale notée ε_0 . La contrainte nominale est définie comme étant la force appliquée F (en N) divisée par la section d'aire sur laquelle cette force est appliquée A_0 (en m^2). De même, la déformation nominale est définie comme le rapport entre la différence de longueur de l'échantillon et sa longueur initiale. Ces deux paramètres sont exprimés selon les relations suivantes :

$$\sigma_0 = \frac{F}{A_0} ; \varepsilon_0 = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (I.6)$$

Ces grandeurs sont utilisées en résistance des matériaux lors des essais mécaniques (traction, compression) ou des tests dilatométriques de frittage. Pour définir le comportement réel d'un matériau 3D, il est nécessaire de définir l'ensemble des composantes principales et de cisaillement. Ainsi, une force appliquée sur une face d'un matériau peut se décomposer en trois composantes orthogonales : une normale au plan, et deux de cisaillement. En trois dimensions, la contrainte s'exprime alors par un tenseur (Fig.3) de la façon suivante :

$$\underline{\sigma} \equiv \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ - & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ - & - & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (I.7)$$

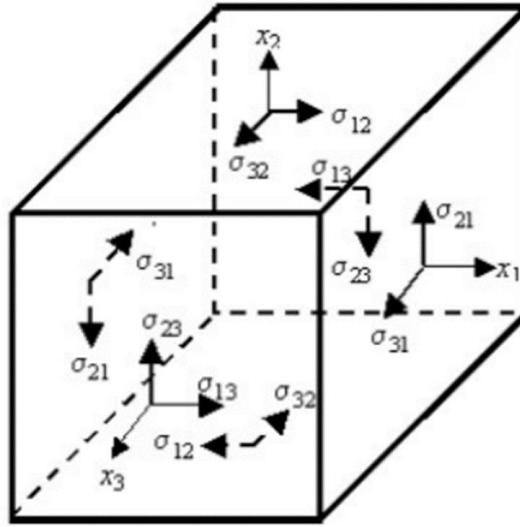


Fig. 3. Représentation des composants du tenseur de contrainte

De la même façon, la déformation se décrit comme un tenseur symétrique de la façon suivante :

$$\underline{\varepsilon} \equiv \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ - & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ - & - & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (I.8)$$

Pour les grandes déformations, les contraintes/déformations vraies ou rationnelles sont préférées aux grandeurs nominales. La contrainte vraie prend en compte l'évolution de l'aire de surface de l'échantillon et la déformation vraie se calcule par le logarithme de L/L_0 .

$$\varepsilon = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \ln \frac{L}{L_0} = \ln(1 + \varepsilon_0) \quad (I.9)$$

Pour l'analyse des courbes de frittage, les modèles visqueux sont définis en fonction du taux de déformation vraie se calculant par la formule suivante $\dot{\varepsilon} = \frac{dL(t)/dt}{L(t)}$.

1.1.3.1 Comportement mécanique des céramiques

Une fois ces concepts établis, il est possible de décrire les comportements mécaniques généraux des solides. Les propriétés mécaniques des matériaux sont traditionnellement définies par les réactions macroscopiques des matériaux soumis à une contrainte ; les solides étant généralement considérés comme des corps homogènes. La réponse d'un matériau céramique soumis à une force extérieure est de se déformer élastiquement et, si la contrainte excède la résistance du matériau, la rupture sera observée. Pour les céramiques sous contrainte uniforme et à température ambiante cette fracture est généralement soudaine et totale (avec pas ou peu de déformation plastique). S'agissant des céramiques, il est utile de rappeler qu'elles possèdent un domaine de déformation élastique très étroit. De plus, à température ambiante, le domaine plastique est généralement inexistant (comportement dit fragile).

La déformation élastique est définie par le rapprochement ou l'éloignement des atomes et ainsi par la récupération totale et instantanée de la déformation une fois la contrainte relâchée. L'élasticité d'un matériau est définie par son module d'Young E (en Pa). Ce module permet de relier la contrainte et la déformation de la façon suivante :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (I.10)$$

1.1.3.2 Caractérisation mécanique des céramiques

Leurs propriétés mécaniques sont également caractérisées par la dureté, la ténacité et la résistance mécanique. La dureté est définie comme étant la résistance à la pénétration d'un matériau. Celle-ci est mesurée en enfonçant une pointe, ou un cône (un indenteur), de dureté élevée à la surface du matériau avec une force connue pendant un temps donné. Cet essai laisse une empreinte dont la taille permet de quantifier la dureté du matériau testé.

Il existe plusieurs méthodes de mesure de la dureté. Les principales méthodes sont la dureté Vickers, Knoop, et Brinell [18]. La mesure de dureté Vickers se réalise avec une pointe en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre faces de 136° . L'empreinte réalisée a donc la forme d'un carré, dont les diagonales (noté d) sont utilisées pour le calcul de la dureté. Cette dureté est donnée par la relation suivante :

$$H_v = \frac{2F \sin(\frac{136^\circ}{2})}{g d^2} \quad (I.11)$$

Où HV est la dureté Vickers (en Pa), F la force appliquée (en N), et g l'accélération de la pesanteur (environ 9,81 m.s⁻²). Il a été montré que la dureté d'un matériau polycristallin évolue selon la taille de grains de l'échantillon [19], [20]. Cette relation, appelée loi de Hall-Petch, indique que la dureté d'un matériau augmente lorsque la taille de grains du matériau diminue. Cette loi a été vérifiée pour des tailles de grains variant entre 1 mm et 1 µm. Pour des tailles de grains suffisamment petites cependant (<10 nm), la dureté reste constante, voire diminue (loi Hall-Petch inverse) [21], [22].

La seconde propriété permettant de qualifier et comparer les propriétés mécaniques des matériaux est la ténacité. Celle-ci caractérise la résistance d'un matériau à la propagation des fractures, et donc permet de comparer la fragilité des différents matériaux. Cette dernière peut être déduite d'empreinte de dureté par la formule suivante pour le cas de la dureté Vickers[23].

$$K_{1c} = 0,06 \left(\frac{H_v P}{4l} \right)^{1/2} \quad (I.12)$$

Où Hv est la dureté Vickers (en GPa), P la charge (en N) et l la longueur des fissures (en m). Pour le Spinel MgAl₂O₄, l'analyse de la dureté Vickers en fonction de la taille des grains (de 20 nm à 1µm) (voir Fig.4) a été rapportée par Sokol *et al* [24]. Ce graphe montre clairement l'amélioration des propriétés mécaniques en diminuant la taille de grains jusqu'à 30 nm, valeur en dessous de laquelle le début d'un comportement Hall-Petch inverse est observé avec une dégradation des valeurs de dureté.

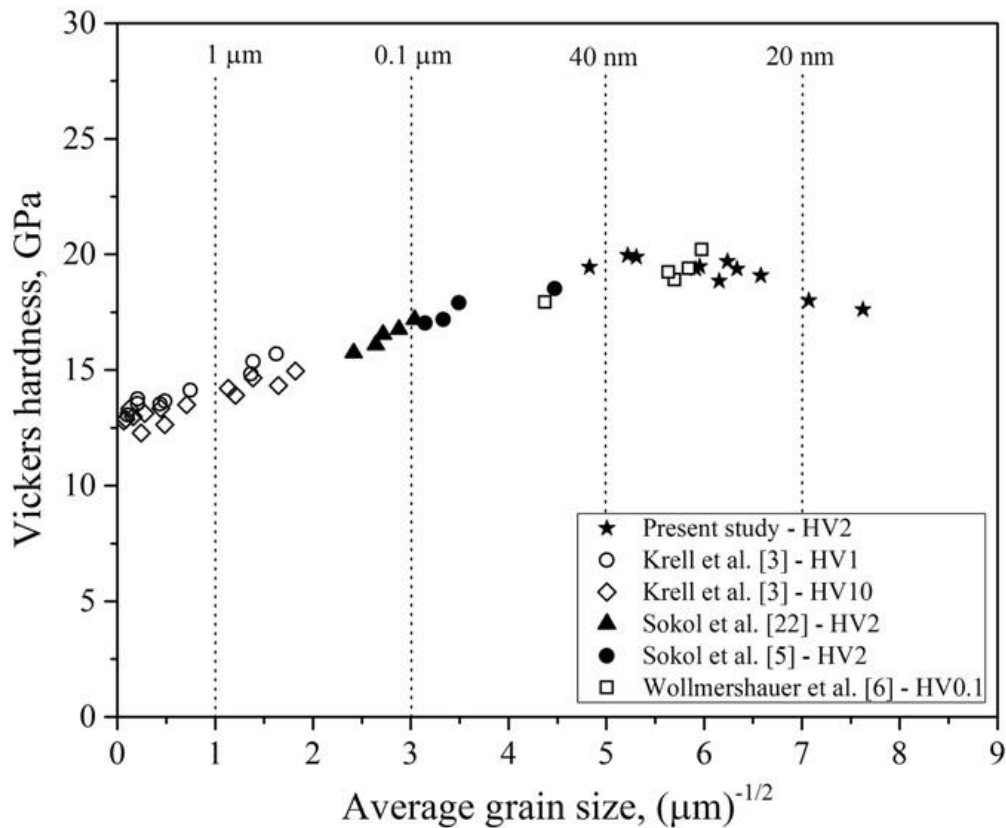


Fig.4. Graphique Hall-Petch du spinelle avec des tailles de grains allant de 20nm à 1 μm [24]

I.1.4 Production de spinelle transparent

Bien qu'il soit possible d'atteindre des valeurs de transmittance en ligne de 79 % à 5 μm en frittage conventionnel à 1900 °C pour un échantillon dopé au CaO, et d'une épaisseur de 0,4 mm[25], les techniques de frittage les plus adaptées à la production de spinelle transparente sont, soit le pressage isostatique à chaud HIP (Hot Isostatic Pressure), soit le SPS (Spark Plasma Sintering)[26]. Ces méthodes sont à la fois coûteuses et contraignantes sur l'atmosphère de l'enceinte de chauffage. Le HIP nécessite une pression de gaz neutre, souvent de l'argon, et le SPS requiert une enceinte sous vide, et impose un contact avec du carbone graphite (pouvant générer une pollution au carbone[27]).

Pour le pressage isostatique à chaud, différents types de prétraitement peuvent être effectués. On recense dans la littérature des frittages conventionnels, ou bien des frittages sous charge suivis de frittages en pression isostatique à chaud. En effet, la technologie HIP nécessite des échantillons dont la porosité est fermée. Les échantillons utilisés pour le frittage

en pressage isostatique à chaud sont donc des échantillons présentant une densité d'environ 90%. Ainsi, il a été observé par Krell *et al.* [28], pour des échantillons frittés à 1400°C en pressage isostatique à chaud (pression non communiquée) des tailles de grains de 400-600 nm, des valeurs de dureté de 15 GPa, une ténacité de 2 MPa.m^{1/2}, et une transmittance réelle en ligne de 81-85% à 640 nm pour une épaisseur de 0,8-1,6mm. Une taille de grains et des valeurs de dureté similaires ont été observées par Goldstein *et al.*[29], pour un pressage isostatique à 1320 °C sous une pression de 170 MPa, avec une transmittance réelle en ligne de 75% à 550 nm pour une épaisseur de 2 mm.

Des spinelles transparents ont été obtenus en SPS par Morita *et al.*[30]. Ces derniers recensent une taille de grains de 450 nm, avec une transmittance en ligne de 47 % à 550 nm, pour un échantillon de 1,8 mm d'épaisseur. La dureté est de 15 GPa, pour un matériau fritté à 1300 °C sous 80 MPa. Toujours en frittage SPS, Bonnefont *et al.*[31] ont rapporté une transmittance réelle en ligne de 74 % à 550 nm, pour une taille de grain moyenne de 275 nm et une dureté de 15-16 GPa, pour un spinelle densifié à 1300 °C et 72 MPa.

Il a également été rapporté par Esposito *et al.*[32] des valeurs de transmittance réelle en ligne de 67 % à 550 nm pour un matériau fritté par frittage réactif en pressage à chaud sous 40 MPa et 1600 °C. La dureté mesurée est de 14 GPa pour une taille de grains moyenne de 50 à 300 µm. Le tableau suivant (table 2) résume l'ensemble des propriétés de transparence rapportées dans la littérature. Pour faciliter les comparaisons, la valeur de RIT pour une épaisseur de matériau équivalente à 2mm a été calculée (équation I.4).

Référence	Epaisseur (mm)	RIT (%)	RIT à 2 mm (%)	Taille de grains (µm)	Dureté (GPa)	Méthode
[25]	0,4	79	56	5	-	Conventionnel
[28]	0,6-1,6	81-85	69-85	0,4-0,6	15	HIP
[29]	2	75	75	0,4-0,6	15	HIP
[30]	1,8	47	44	0,45	15	SPS
[31]	-	74	-	0,275	15-16	SPS
[32]	-	67	-	50-300	14	HP

Table 2. Tableau récapitulatif des différents résultats obtenus dans la littérature pour le frittage du spinelle

I.2 Théorie du frittage

Le frittage est ainsi une étape fondamentale dans la production de céramiques transparentes. Afin d'améliorer la compréhension de cette étape, et de l'optimiser, nous allons développer les différents modèles de frittage présents dans la littérature dans le but de modéliser le frittage du spinelle. Une fois les paramètres de frittage intrinsèques aux matériaux étudiés obtenus, une modélisation mathématique des trajectoires de frittage peut être réalisée. Dans l'étude sur la zircone présentée ci-dessous[33] (Fig.5), le modèle de frittage a d'abord été identifié expérimentalement puis cet outil numérique a été employé pour tester différents cycles de frittage naturel et obtenir un cycle optimisé permettant une densification complète et des tailles de grain proches de 300nm (sans recours à l'application d'une pression externe). Pouvoir identifier des cycles de frittage optimisés et l'un des principaux objectifs de la thèse.

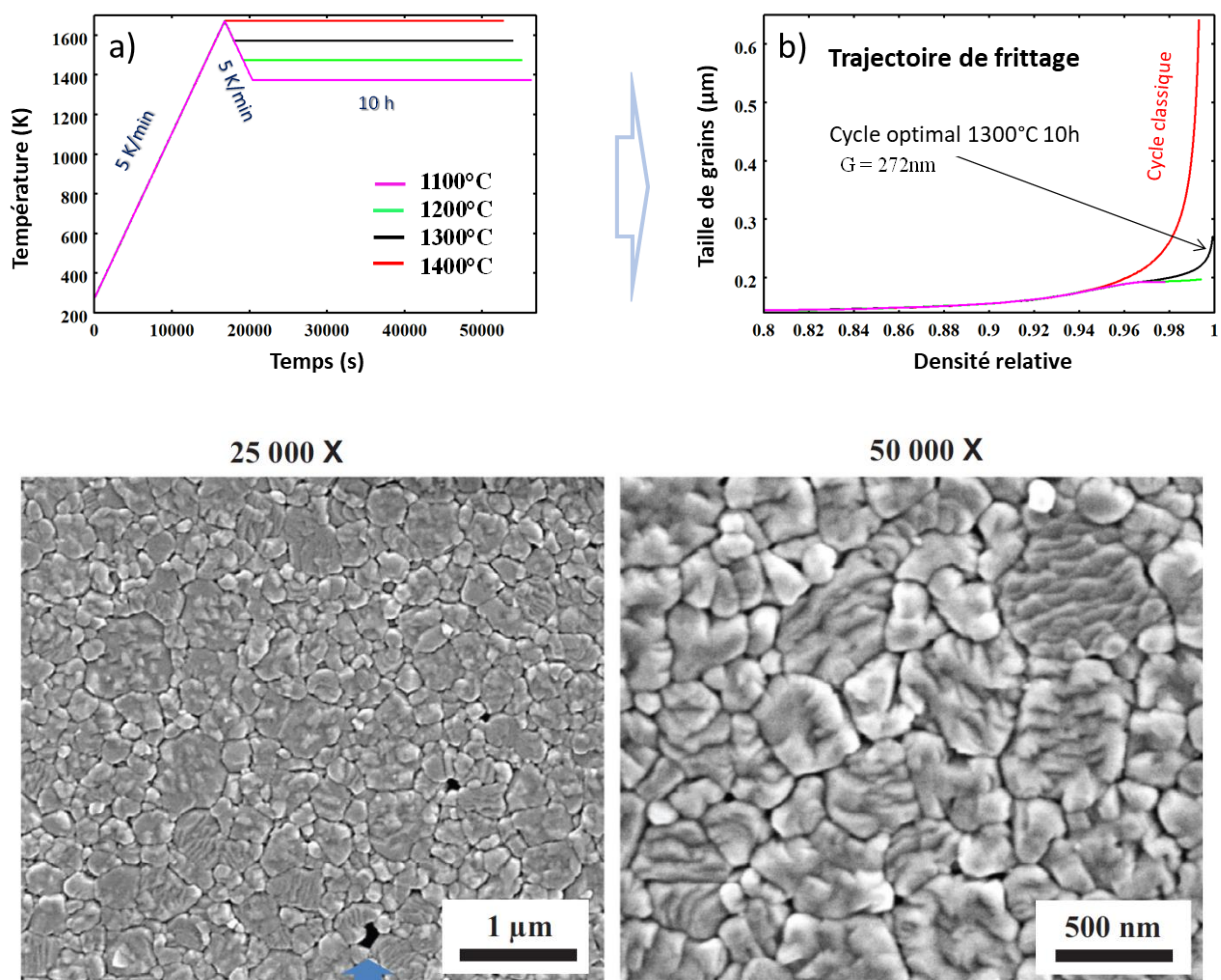
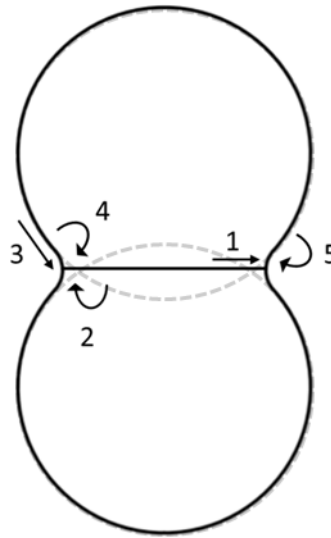


Fig.5. a) Cycles thermiques utilisés pour la modélisation b) Trajectoires de frittage modélisées c) microstructures du cycle optimisé obtenues. [33]

I.2.1 Le frittage naturel

Le terme frittage englobe les changements de formes des pores, leur élimination et la croissance de grain qui subviennent lorsque des particules en contact sont portées à haute température. La théorie du frittage trouve son origine en 1945 avec le modèle de Frenkel basé sur l'écoulement visqueux dans les solides [34]–[36]. En effet, il a été le premier à décrire l'idée que l'énergie libre de surface d'un matériau solide peut décroître par le déplacement de matière sous l'action de la tension de surface[37]. Le frittage se produit par le déplacement de matière le long de chemins de diffusion. Ce déplacement de matière est rendu possible par la présence de sites vacants. Ces derniers se créent, migrent, et s'annihilent aux défauts cristallins, tels que les dislocations, les atomes interstitiels, et les joints de grains. Cette théorie de l'écoulement visqueux par diffusion a ensuite été améliorée par différents auteurs tels que Nabarro, Herring[38], Cobble[39], Lifshits et Ashby[40]. Ces améliorations consistent en une meilleure description de la distribution géométrique des défauts, ainsi que des chemins de diffusion.

Les flux de matières schématisés Fig.6 sont la conséquence de la différence de potentiel chimique entre les sources de matière (surface des grains, volume ou joints de grains) et les pores. La migration de matière conduit toujours à la consolidation du matériau et à la croissance des ponts, mais pas systématiquement à la densification (Fig.6). En effet, lorsque la matière provient de la surface des grains, les centres des grains ne se rapprochent pas. Ainsi, le matériau se consolide sans retrait, et on parle alors de consolidation uniquement. À l'inverse, lorsque la matière provient du joint de grain, les centres des particules se rapprochent, et le matériau se densifie en plus de se consolider. La géométrie des particules au cours du frittage est ainsi représentée par le modèle des sphères sécantes (Fig.6).



	Source de matière	Mécanisme de transport	Densification
1	Joints de grains	Diffusion par les joints de grains	Oui
2	Joints de grains	Diffusion en volume	Oui
3	Surface	Diffusion en surface	Non
4	Surface	Diffusion en volume	Non
5	Surface	Transport en phase vapeur	Non

Fig.6. Représentation du modèle des sphères sécantes et des chemins de diffusion

1.2.1.1 Stade initial

D'après Coble, le frittage peut se décrire en trois grandes étapes, le stade initial, intermédiaire et final[41], [42]. Le premier de ces stades de frittage représente la formation des ponts entre les particules. Ce stade est modélisé par la géométrie des sphères tangentes.

1.2.1.2 Stade intermédiaire

Le stade intermédiaire de frittage commence lorsque les pores ont atteint la forme d'équilibre gouvernée par la tension de surface[43]. La géométrie des grains au cours de ce stade de frittage est décrite par Coble[41] comme un octaèdre tronqué, aussi appelé cuboctaèdre de Kelvin ou tetrakaidécahèdre. Les pores forment un réseau continu au cours de ce stade du frittage et se situent le long des arêtes des tetrakaidécahèdres (Fig.7). La

densification se produit par la réduction progressive de la section transverse des canaux de pores, jusqu'à ce que le réseau poreux se ferme, ne laissant plus que des pores isolés aux points quadruples qui marquent le début du stade final de frittage. À ce stade, la densité du matériau atteint environ 90-95% de la densité théorique.

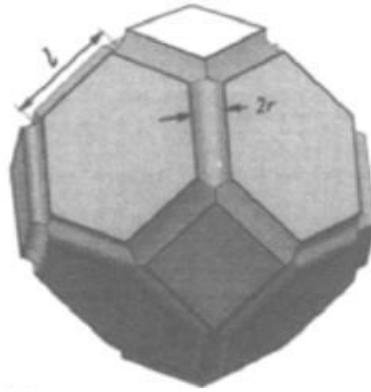


Fig.7. Représentation d'un grain et du réseau de pores interconnectés[44].

1.2.1.3 *Stade final*

À ce stade du frittage, la porosité est discontinue et isolée, et se situe au sommet des grains représentés par des tétraèdres (Fig.8). C'est à ce stade du frittage que la croissance granulaire sera la plus importante. Ainsi, plusieurs mécanismes entrent en compétition au cours de ce stade de frittage : l'élimination de la porosité, et la croissance de grains. En effet, la croissance granulaire influencera l'élimination de la porosité et de la même façon, la porosité influencera l'évolution de la taille de grain.

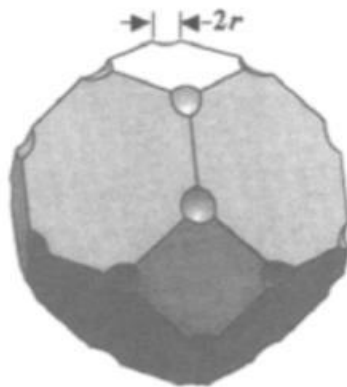


Fig.8. Représentation d'un grain lors du stade final de frittage[44].

Les pores, situés généralement aux joints de grains et aux points triples, exercent une force de freinage sur les joints de grains, limitant ainsi leur vitesse de déplacement. Lorsque les vitesses de déplacement des joints de grains et des pores sont proches, ils restent attachés. Cependant, la vitesse de déplacement des joints de grains peut parfois surpasser celle des pores. On constate alors une séparation des pores et des joints de grains conduisant ainsi à de la porosité intragranulaire qui sera ainsi plus difficile, voire impossible, à éliminer (Fig.9).

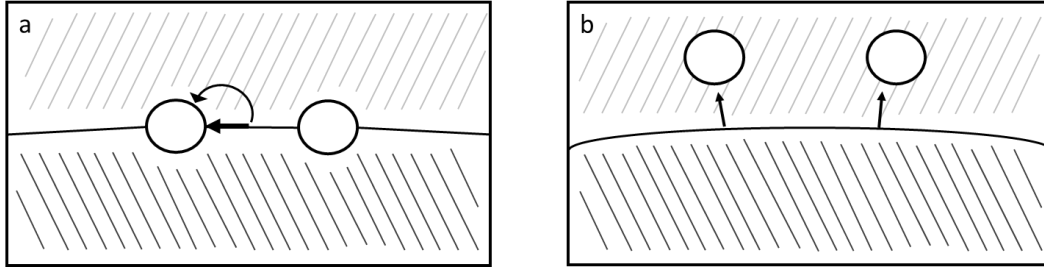


Fig.9. Élimination de la porosité en position intergranulaire (a), et intragranulaire (b).

Lorsque le déplacement des pores et des joints de grains est simultané, la vitesse de déplacement du joint de grain est donnée par la relation suivante [45] :

$$v_b = \frac{M_b}{1 + N \left(\frac{M_b}{M_p} \right)} F_b \quad (I. 13)$$

Avec v_b la vitesse de déplacement du joint de grain, M_b la mobilité du joint de grain, M_p la mobilité du pore, N le nombre de pores par unité d'aire de joint de grain, et F_b la force exercée par un pore sur un joint de grain en mouvement. Cette relation montre que deux cas de figure peuvent être envisagés lors de l'étude de la mobilité des joints de grains [46]. Le premier cas, où le nombre de pores est important et leur mobilité faible, est qualifié de croissance contrôlée par les pores. Le second, où le nombre de pores est faible et leur mobilité élevée, est quant à lui qualifié de croissance granulaire contrôlée par les joints de grains.

1.2.1.4 Croissance granulaire

Comme expliqué précédemment, la connaissance et le contrôle de la taille de grain des céramiques transparentes est crucial dans le développement et l'utilisation de ces céramiques. Ainsi, des modèles de croissances granulaires ont été établis pour déterminer

l'évolution de la taille de grains des matériaux au cours du frittage. Le modèle de croissance de grains classique basé sur la mobilité des joints de grains (avec ou sans pores) met en relation la taille de grains et la croissance granulaire de la façon suivante[43], [47] :

$$\dot{G} = \frac{K(T)}{G^p} \quad (I.14)$$

Avec $\dot{G}$ la vitesse de croissance granulaire (en $m.s^{-1}$), G la taille de grains (en m), p l'exposant de croissance granulaire et $K(T)$ (en $m^{1+p}.s^{-1}$) défini par différents paramètres exprimés dans la relation d'Arrhenius suivante :

$$K(T) = K_0 \exp\left(\frac{-Q_G}{RT}\right) \quad (I.15)$$

Où R est la constante des gaz parfaits ($8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}$), T la température (en K), Q_G l'énergie d'activation des mécanismes de croissance granulaire (en $J.mol^{-1}$) et K_0 le facteur pré-exponentiel de croissance granulaire (en $m^{1+p}.s^{-1}$). L'équation (I.14) est plus généralement présentée sous sa forme intégrale valable en régime isotherme :

$$G^{p+1} = G_0^{p+1} + K' t \quad (I.16)$$

Où G_0 est la taille de grains initiale, et $K'(t)$ est une constante (en $m^{1+p}.s^{-1}$). Dans des conditions anisothermes, le terme $K't$ est exprimé par l'expression suivante :

$$K' t = A \int_{t_0}^t \exp\left(\frac{-Q_G}{RT}\right) dt \quad (I.17)$$

L'exposant de croissance granulaire de la forme intégrée ($p+1$ compris entre 2 et 4) peut être relié aux mécanismes de croissance granulaire prenant place au cours du frittage (Table 3). Pour un exposant de croissance granulaire égal à 4, le mécanisme de croissance granulaire sera de la diffusion de surface contrôlée par les pores, ou un mécanisme de coalescence de phase secondaire par diffusion aux joints de grains. Un exposant de croissance granulaire égal à 3 correspond à une croissance par diffusion en volume contrôlée par les pores, ou une coalescence de phase secondaire par diffusion de réseau, et un exposant égal à 2 à un système pur pour une croissance granulaire contrôlé par diffusion aux joints de grains[48].

Contrôle par pores	Contrôle par joints de grains	P+1
Diffusion de surface	Coalescence de phase secondaire par diffusion aux joints de grain	4
Diffusion en volume	Coalescence de phase secondaire par diffusion de réseau	3
Transport par vapeur à pression constante	Diffusion au travers d'une phase secondaire	
	Freinage par impureté peu soluble	
Transport par vapeur ($P=2S/r$)	Système pur	2
	Freinage par impureté très soluble	

Table 3. Cinétique de croissance granulaire pour différents mécanismes.

Comme dit précédemment, la porosité a une influence sur la croissance de grains. Celle-ci est répartie aux joints de grains, et aux points triples et applique un effet de freinage appelé épinglage de la porosité sur la mobilité des joints de grains et leur croissance. L'expression de la croissance granulaire donnée précédemment (I.16), bien que vérifiée dans la plupart des techniques de frittage, ne prend pas en compte la porosité. Celle-ci peut en effet diminuer la mobilité des joints de grains (« freinage des pores » ou « verrouillage par porosité ») et ainsi diminuer les cinétiques de croissance granulaire au cours du stade final de frittage. Ainsi, le terme $K(T)$ peut être multiplié par un terme dépendant de la porosité afin de rendre compte expérimentalement de l'effet de freinage de la porosité sur la croissance granulaire comme le propose le modèle de Zhao et Harmer [49]–[51] qui s'exprime de la façon suivante :

$$\dot{G} = \frac{K(T)}{G^p} \left(\frac{N_g^m}{\theta^n} \right) \quad (I.18)$$

Avec θ la porosité, et m , n et p des coefficients dépendants des mécanismes de croissance granulaire. Pour une diffusion de surface contrôlée par les pores $m=1/3$, $n=4/3$, et $p=3$. Pour la diffusion en volume contrôlée par les pores et le transport en phase vapeur $m=0$, $n=1$, et $p=2$. Pour l'évaporation-condensation contrôlée par les pores $m=-1/3$, $n=2/3$, $m=1$.

Cependant ce modèle ne permet pas de résoudre analytiquement la croissance de grains lorsque la porosité tend à devenir nulle. En effet, lorsque la porosité tend à disparaître, ce modèle prédit une vitesse de croissance granulaire qui tend vers l'infini. La forme suivante

proposée par Olevsky [52] ne présente pas cet inconvénient lorsque la porosité est entièrement éliminée et est ainsi utilisable dans un domaine de porosité très faible.

$$\dot{G} = \frac{K(T)}{G^p} \left(\frac{\theta_c}{\theta + \theta_c} \right)^n \quad (I.19)$$

1.2.1.5 Théorie des stades de frittage combinés

Initialement, la théorie du frittage des solides cristallins considère différentes géométries adaptées aux différents stades de frittage : stades initiaux, intermédiaires et finaux du frittage. Ainsi, afin de contourner ce problème de discontinuité, Hansen *et al.* ont proposé une théorie permettant une approche plus globale du frittage [53]. Il s'agit de la théorie des stades de frittage combinés. Les modèles de frittage correspondant à chaque stade de frittage ont la forme suivante (pour un frittage isotrope).

$$-\frac{dL}{L dt} = \frac{\gamma \Omega_a}{k_B T} \left(\frac{\delta D_b \Gamma_b}{G^4} + \frac{D_v \Gamma_v}{G^3} \right) \quad (I.20)$$

Avec L la hauteur de l'échantillon (en m), k_b la constante de Boltzmann (en $J.K^{-1}$), T la température (en K), γ est l'énergie de surface (en J/m^2), Ω_a le volume atomique, D_v et D_b des coefficients pour la diffusion en volume et aux joints de grains respectivement, et Γ_v , Γ_b des paramètres définissant la force motrice et la distance moyenne de diffusion dépendant de paramètres géométriques.

Les paramètres géométriques Γ_v et Γ_b rendent compte de la géométrie idéalisée de la microstructure d'un compact en cours de frittage respectivement pour les cas de la diffusion en volume et aux joints de grains. L'évolution de ces paramètres est reportée Fig.10 pour les gammes de densité relative (ρ) des stades initial, intermédiaire et final du frittage.

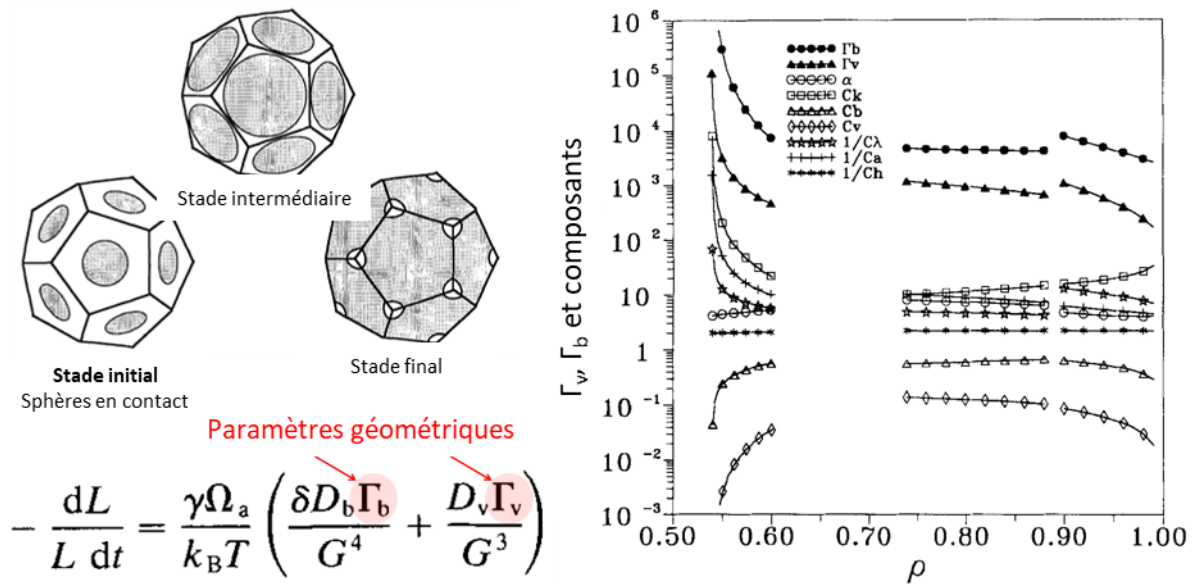


Fig.10. Représentation des représentations de la géométrie des différents stades de frittage et équation du retrait selon la théorie des stades combinés du frittage[53]

Malgré les zones de non-recouvrement, dues aux idéalisations des modèles de chaque stade, on constate que ces paramètres géométriques (Γ_v et Γ_b) peuvent être exprimés par une fonction (f) unique de la densité relative. Cette fonction est considérée comme unique pour chaque poudre, mais peut également évoluer pour en fonction de la forme du squelette poreux et de la diffusion de surface. Ainsi, la théorie des stades combinés du frittage donne le modèle général de frittage libre (sans pression externe) suivant (précédemment proposé par Wang et Raj [54]) pour l'élimination de la porosité :

$$\dot{\theta} = \frac{-C f(\theta) \alpha D}{G^w k T} \quad (I.21)$$

Dans cette équation, C est une constante, $f(\theta)$ une fonction dépendant de la porosité, et D les coefficients de diffusion (D_v pour la diffusion en volume, et $\delta_{gb} D_{gb}$ pour la diffusion aux joints de grains). D'après les modèles du frittage à l'état solide de Coble [41] et la loi d'échelle de Herring [55], l'exposant de taille de grain w a une valeur de 4 pour la diffusion aux joints de grains, et 3 pour la diffusion en volume [43].

1.2.1.6 Identification des paramètres des modèles de frittage

Une méthode de suivi permettant de qualifier la densification d'un matériau est le suivi dilatométrique. Cette technique mesure le retrait d'un échantillon à l'aide d'un palpeur au

cours du frittage. Ce suivi permet de déterminer l'évolution de la densité de l'échantillon au cours du frittage. Ainsi, en considérant les modèles géométriques communément admis lors du frittage, le modèle des stades combinés, et les données pouvant être acquises par suivi dilatométrique, Su et Johnson ont proposé un modèle permettant de déterminer l'énergie d'activation des mécanismes de frittage à partir d'essais à plusieurs vitesses de chauffe [56]. Cette méthode est appelée courbe maîtresse de frittage (*Master Sintering Curve*). Cette théorie assume un seul mécanisme de diffusion dominant et des trajectoires de frittage $G(\theta)$ proches. Ce modèle détermine un paramètre de frittage dépendant du temps et de la température $\Theta(t, T)$ qui s'exprime de la façon suivante :

$$\Theta(t, T) = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (I.22)$$

Notons que Θ ne représente pas la porosité dans ce modèle, mais un paramètre dépendant de la vitesse de chauffage et de l'énergie d'activation apparente du processus de densification. Dans cette formule, T est la température (en K), Q l'énergie d'activation apparente des mécanismes de frittage (en J.mol⁻¹), et R la constante des gaz parfaits (en J.mol⁻¹.K⁻¹). En assumant des trajectoires de frittage proches (la taille de grains étant une fonction de la densité relative), le modèle prévoit une courbe maîtresse de frittage unique en traçant la densité relative en fonction de logarithme de $\Theta(t, T)$. L'énergie d'activation peut alors être déterminée par une méthode de minimisation (Fig. 11).

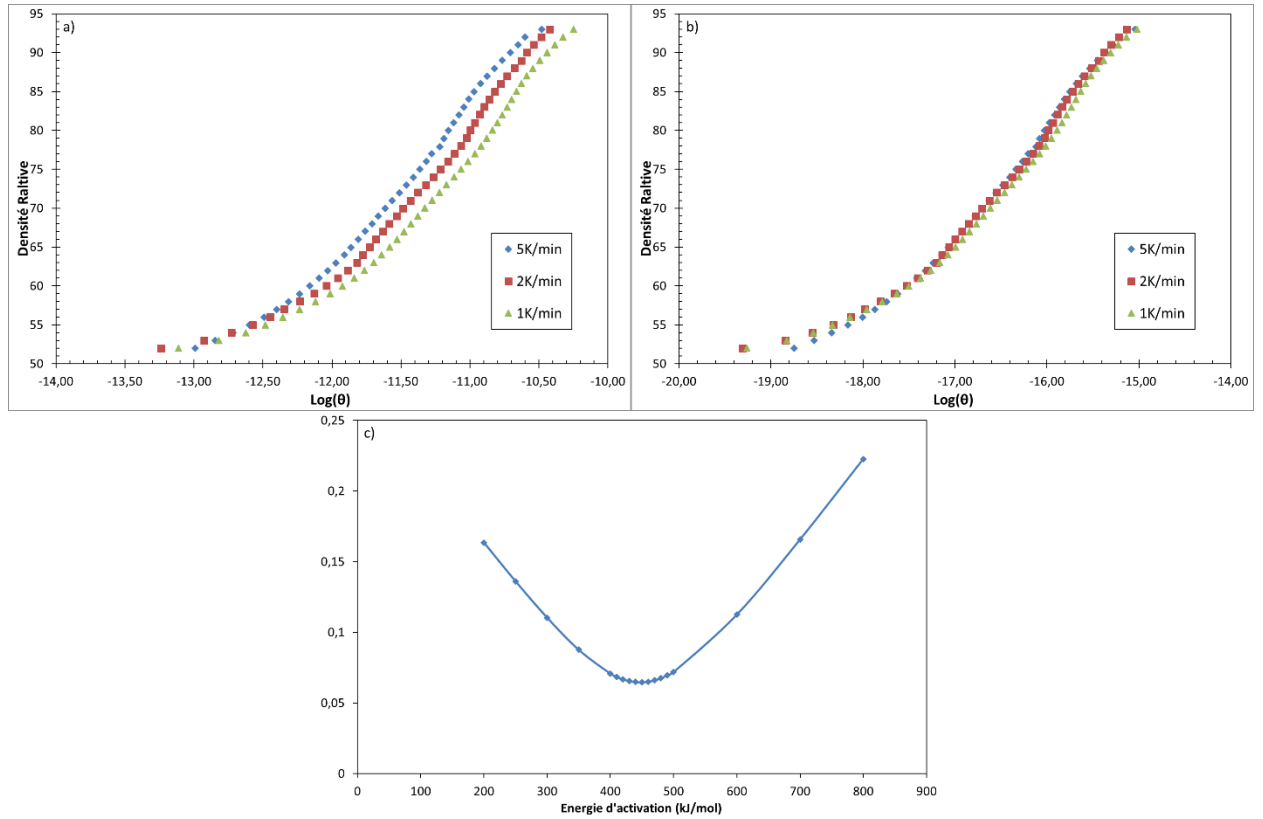


Fig. 11. a) MSC pour une énergie d'activation de 300 kJ/mol. b) MSC pour une énergie d'activation de 450 kJ/mol. c) Minimisation de la moyenne des carrés des écarts en fonction de l'énergie d'activation

Comme explicité précédemment, cette méthode assume une trajectoire de frittage unique pour chaque test. Cette simplification a été corrigée par Park *et al.* [47] qui considèrent la croissance granulaire comme indépendante de l'évolution de la densité relative. Ce modèle permet de rendre compte de l'énergie d'activation apparente des mécanismes de frittage au cours de tous les stades du frittage, et plus spécifiquement, le stade final du frittage.

Une autre méthode communément utilisée (et complémentaire de la précédente) pour la détermination de l'énergie d'activation apparente des mécanismes de densification est celle décrite par Wang et Raj [54]. Dans cette dernière, en effectuant des mesures dilatométriques à différentes vitesses de montée en température et en se plaçant à densité et taille de grain constante, il est possible de déterminer localement l'énergie d'activation apparente des mécanismes de densification par le modèle suivant qui se réduit à une équation linéaire:

$$\ln \left(T \dot{T} \frac{d\rho}{dT} \right) = -\frac{Q}{RT} + \ln[f(\rho)] + \ln A - n \ln G \quad (I.23)$$

Avec G la taille de grain et n prenant une valeur de 3 et 4 pour les mécanismes respectifs de diffusion en volume et aux joints de grains.

Ce modèle est souvent nommé sous l'abréviation CHR (Constant Heating Rate[54]) ou kinetic fields.

1.2.1.7 Théorie du frittage continue

Les concepts théoriques du frittage abordés précédemment sont basés sur la nature discrète des particules. Cependant, les cinétiques de frittage ne sont pas uniquement déterminées par les propriétés des particules elles-mêmes, et leurs interactions, mais également par des facteurs macroscopiques externes. Parmi ces facteurs se trouvent les forces externes appliquées (frittage sous charge), les contraintes cinématiques (adhésion de l'échantillon à une surface) et l'hétérogénéité de l'échantillon (hétérogénéité de la densité initiale au sein de l'échantillon par exemple). Ainsi, pour modéliser les phénomènes macroscopiques, il est impératif de passer par des modèles de frittage dits « des milieux continus compressibles »[57].

Cette approche permet une identification des paramètres de frittage macroscopiques en utilisant les équations constitutives et permet d'utiliser ces paramètres dans des simulations par éléments finis. Le modèle par éléments finis définit le problème mécanique par une relation entre le tenseur des contraintes $\underline{\sigma}$ et le tenseur de taux de déformation $\underline{\dot{\epsilon}}$.

$$\underline{\sigma} \equiv \begin{pmatrix} \sigma_x & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ - & \sigma_y & \sigma_{yz} \\ - & - & \sigma_z \end{pmatrix} ; \quad \underline{\dot{\epsilon}} \equiv \begin{pmatrix} \dot{\epsilon}_x & \dot{\epsilon}_{xy} & \dot{\epsilon}_{xz} \\ - & \dot{\epsilon}_y & \dot{\epsilon}_{yz} \\ - & - & \dot{\epsilon}_z \end{pmatrix}$$

L'équation constitutive décrivant le comportement de frittage libre ou sous faible charge (<5MPa) d'un milieu compressible prenant en compte la pression de frittage P_l (en Pa, forces de capillarité) est défini comme suit :

$$\underline{\sigma} = 2\eta \left(\varphi \underline{\dot{\epsilon}} + \left(\psi - \frac{1}{3} \varphi \right) \dot{\epsilon} \mathbb{I} \right) + P_l \mathbb{I} \quad (I. 24)$$

Avec η la viscosité du matériau (en Pa.s), φ le module de cisaillement, ψ le module volumique, $\mathbb{I}$ le tenseur identité, $\dot{\epsilon}$ l'invariant de vitesse de retrait volumique définit par la relation suivante :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_x + \dot{\epsilon}_y + \dot{\epsilon}_z \quad (I.25)$$

Le stress de frittage pour les forces de capillarité développées aux points de contact des particules est défini par Skorohod[58] par la relation suivante :

$$Pl = \frac{3\alpha}{r} (1 - \theta)^2 \quad (I.26)$$

Où r est le rayon des grains (m), α est l'énergie de surface (J.m^{-2}), et θ la porosité. L'équation I.24 exprime le comportement de déformation de frittage d'un milieu visqueux linéaire. L'évolution de la porosité est liée à l'évolution du volume par l'équation de la conservation de masse :

$$\frac{\dot{\theta}}{1 - \theta} = \dot{\epsilon}_x + \dot{\epsilon}_y + \dot{\epsilon}_z \quad (I.27)$$

En considérant des porosités sphériques, les modules ψ et φ s'expriment comme des fonctions de la porosité et peuvent être approximés théoriquement par les relations de Skorohod [58] :

$$\psi(\theta) = \frac{2}{3} \frac{(1 - \theta)^3}{\theta} \quad (I.28)$$

$$\varphi(\theta) = (1 - \theta)^2 \quad (I.29)$$

1.2.1.8 Formulation analytique du modèle de frittage libre

Les équations (I.24) à (I.29) permettent d'implémenter numériquement le frittage dans des codes d'éléments finis. Cependant, afin de déterminer les paramètres de simulation (η , α , ψ et φ) à partir de données dilatométriques expérimentales, le modèle général peut être exprimé grâce à des équations analytiques simples. Nous détaillons ci-dessous la procédure pour le cas du frittage libre.

Dans le cas du frittage conventionnel, sans pression, et isotrope, les tenseurs des contraintes et de taux de déformation se réduisent à la forme suivante :

$$\underline{\sigma} \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} ; \quad \underline{\dot{\epsilon}} \equiv \begin{pmatrix} \dot{\epsilon}_r & 0 & 0 \\ 0 & \dot{\epsilon}_r & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\epsilon}_r \end{pmatrix} \text{ isotrope } \dot{\epsilon} = 3\dot{\epsilon}_r$$

Ainsi, l'équation I.24 devient :

$$0 = 2\eta \left(\varphi \dot{\epsilon}_r + \left(\psi - \frac{1}{3} \varphi \right) 3\dot{\epsilon}_r \right) + P_l \quad (I.30)$$

L'équation I.30 peut se réduire ensuite de la façon suivante :

$$-P_l = 2\eta 3\dot{\epsilon}_r \psi \quad (I.31)$$

Enfin, en insérant l'équation de conservation de masse (I.27), on obtient :

$$\psi = \frac{-P_l(1 - \theta)}{2\eta\dot{\theta}} \quad (I.32)$$

Ainsi, l'équation analytique décrivant l'élimination de la porosité s'exprime comme suit :

$$\dot{\theta} = \frac{-P_l(1 - \theta)}{2\eta\psi} \quad (I.33)$$

L'équation I.33 permet donc de modéliser l'élimination de la porosité dans un matériau. Cependant, cette équation ne prend pas en compte l'impact de la croissance granulaire et l'influence de la taille de grains sur la cinétique de densification. En effet, au stade intermédiaire et final du frittage, la croissance granulaire influence la contrainte de frittage (I.31) par un plus grand rayon de courbure des ponts entre les particules ainsi qu'une viscosité accrue, en étendant les distances de diffusion du centre du joint de grain vers les pores.

Sur la base des modèle de fluage par diffusion, la viscosité peut être exprimée comme dépendant de la température et de la taille de grain de la façon suivante [52], [59]–[61] :

$$2\eta(T, G) = \left(\frac{G}{G_0} \right)^m \eta_0 T \exp \left(\frac{Q}{RT} \right) \quad (I.34)$$

Avec, selon les modèles de fluage par diffusion [43] , m=3 pour la diffusion aux joints de grains et m=2 pour la diffusion en volume.

En substituant l'équation de la contrainte de frittage (I.26) et de la viscosité (I.34) dans l'équation (I.33) et en considérant des particules de poudres monocristallines ($r \sim G/2$), on obtient une expression de l'évolution de la porosité prenant en compte la taille de grain :

$$\dot{\theta} = \frac{-6\alpha(1 - \theta)^3}{G^{m+1} \frac{\eta_0}{G_0^m} T \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \psi} \quad (I.35)$$

Cette équation peut être comparée avec l'équation théorique des stades combinés du frittage (I.21). On peut ainsi constater que les constantes G_0 , et m de l'équation I.35 sont incluses dans la constante C de l'équation des stades combinés. De même, le terme exponentiel est inclus dans le coefficient de diffusion D et $f(\theta)$ regroupe l'intégralité des termes de porosité (incluant également ψ et la fonction de contrainte de frittage P_l). On retrouve le terme $m+1=4$ pour le mécanisme de diffusion aux joints de grains et 3 pour la diffusion en volume (comme dans l'équation I.20). Ainsi, à l'aide des équations I.33 et I.35, il est possible de résoudre analytiquement les trajectoires de frittage au cours de cycles thermiques.

I.2.2 Frittage Micro-ondes

L'énergie micro-ondes est une énergie électromagnétique dans une gamme de longueurs d'onde comprises entre 300 MHz et 300 GHz. L'utilisation de l'énergie micro-ondes a d'abord été développée pour les radars au cours de la seconde guerre mondiale avant que ses applications ne soient étendues à un grand nombre d'applications telles que la communication, la chimie, la vulcanisation, le séchage, le traitement médical[62]. Au cours des dernières décennies, la synthèse d'oxyde et le frittage des matériaux par micro-ondes se sont également développés autour d'oxydes tels que BaTiO_3 [62], $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [63], et le spinelle MgAl_2O_4 [6]. Le frittage micro-onde est connu pour ses multiples avantages vis-à-vis du frittage conventionnel. En effet, la conversion de l'énergie électromagnétique en chaleur est plus efficace que le chauffage externe convectif/radiatif. De plus, les cinétiques de chauffe

plus importantes résultant du chauffage volumique de l'échantillon réduisent de façon importante les temps de traitement[64].

La densité volumique de puissance absorbée par un matériau sous rayonnement micro-ondes Q_{em} (en W/m^3), s'exprime par la relation suivante[65], [66] :

$$Q_{em} = \frac{1}{2} \sigma_e E^2 + \frac{\omega}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r'' E^2 + \frac{\omega}{2} \mu_0 \mu_r'' H^2 \quad (I.36)$$

Avec σ_e la conductivité électrique du matériau ($\Omega^{-1}m^{-1}$), E l'intensité du champ électrique (V/m), ω la pulsation angulaire (Hz), ε_0 la permittivité électrique du vide (F/m), ε_r'' la partie imaginaire de la permittivité relative (dont le rapport avec ε_r' la partie réelle donne le facteur de pertes $\tan \delta$ le facteur de perte $\frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}$), μ_0 la perméabilité du vide (T m/A), μ_r'' la partie imaginaire de la perméabilité relative et H le champ magnétique (A/m).

La profondeur de pénétration D (en m) détermine la profondeur à laquelle la puissance incidente est réduite de moitié et démontre l'uniformité du chauffage au sein du matériau. Cette profondeur de pénétration est exprimée par l'équation suivante (pour les diélectriques)[43], [65], [66] :

$$D = \frac{\lambda_0}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{2\mu\varepsilon_0\varepsilon'}} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}\right)^2} - 1 \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (I.37)$$

Ainsi, il est possible de distinguer trois types de comportements dépendant des propriétés diélectriques des matériaux (Fig.12) :

- Les matériaux opaques : Les ondes électromagnétiques sont complètement réfléchies. Ces matériaux sont caractérisés par une conductivité électrique élevée et une profondeur de pénétration de l'ordre du micromètre pour une fréquence de 2,45 GHz. Il s'agit généralement de matériaux conducteurs, typiquement des métaux tels que le cuivre (Cu), le fer (Fe), ou l'or (Au).
- Les matériaux absorbants : Les ondes électromagnétiques sont absorbées et en partie dissipées sous forme de chaleur par le matériau. Ces matériaux présentent des profondeurs de pénétration de l'ordre du centimètre pour une fréquence micro-onde de 2,45 GHz. L'ordre de grandeur de la profondeur de pénétration,

proche de l'ordre de grandeur des échantillons, explique que le chauffage micro-onde soit généralement considéré comme un chauffage volumique. On trouve dans cette catégorie des matériaux semi-conducteurs et les diélectriques à fortes pertes tels que l'oxyde de cuivre (CuO), ou le carbure de silicium (SiC).

- Les matériaux transparents : Les ondes électromagnétiques traversent le matériau sans être absorbées. Ces matériaux présentent des profondeurs de pénétration de l'ordre du mètre pour une fréquence de 2,45 GHz. Il s'agit généralement de matériaux isolants à température ambiante, tels que l'alumine (Al_2O_3) ou le spinelle (MgAl_2O_4).

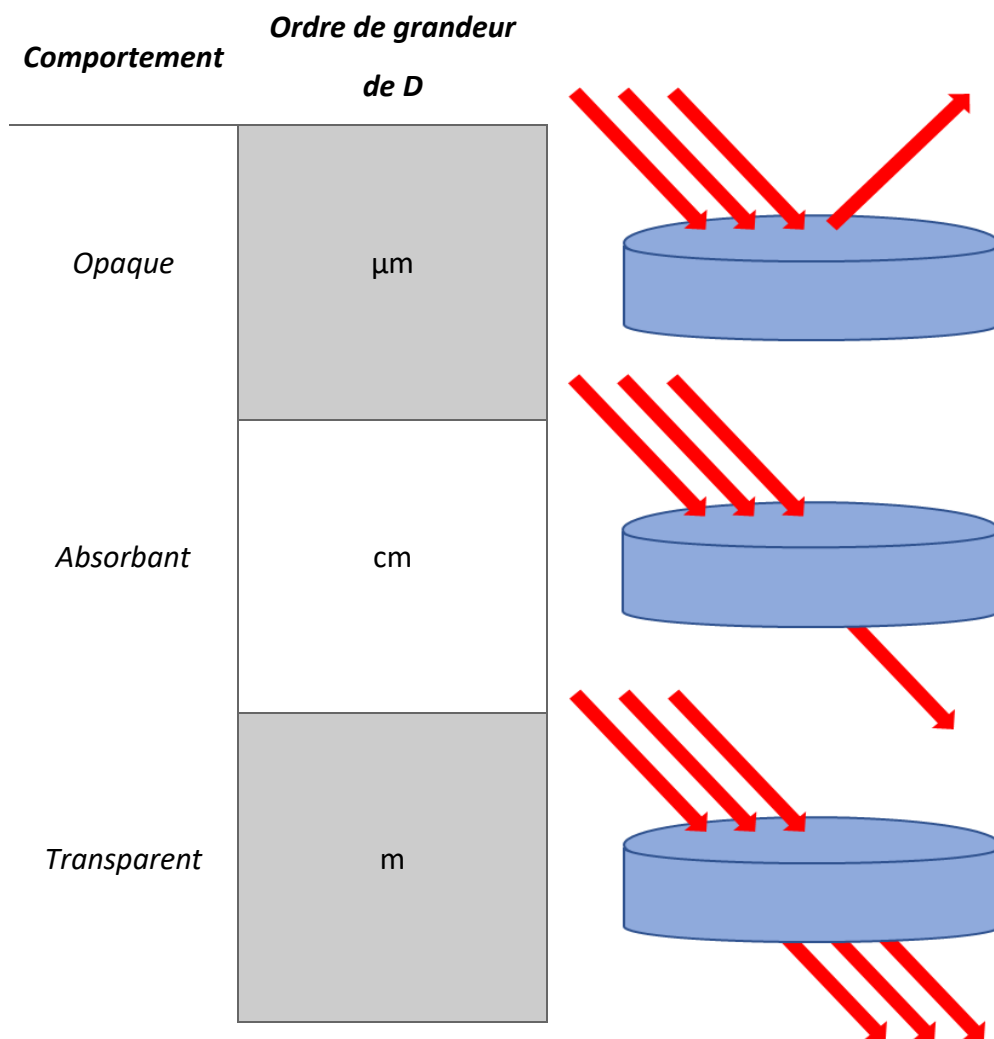


Fig. 12. Comportements des matériaux vis-à-vis des micro-ondes et profondeur de pénétration

Pour pouvoir être chauffé par micro-ondes, un matériau doit donc absorber et dissiper suffisamment d'énergie. Ce type de chauffage où l'échantillon chauffe en absorbant le

rayonnement micro-onde est appelé chauffage direct (Fig.13.a). Pour les matériaux n'interagissant pas ou peu, des suscepteurs sont placés dans la cavité micro-ondes afin de chauffer le matériau de la même façon qu'en four conventionnel (essentiellement par rayonnement infrarouge). Ces suscepteurs sont des matériaux absorbant le rayonnement micro-ondes (souvent le carbure en silicium est utilisé comme suscepteur) qui chaufferont l'échantillon par chauffage radiatif. Ce type de chauffage est appelé indirect lorsque l'échantillon n'absorbe pas les micro-ondes (Fig.13.b). Cependant, les propriétés physiques régissant la dissipation de l'énergie micro-onde évoluent avec la température. Ainsi des matériaux transparents à température ambiante peuvent devenir absorbants à haute température, le chauffage devient alors hybride (Fig.13.c).

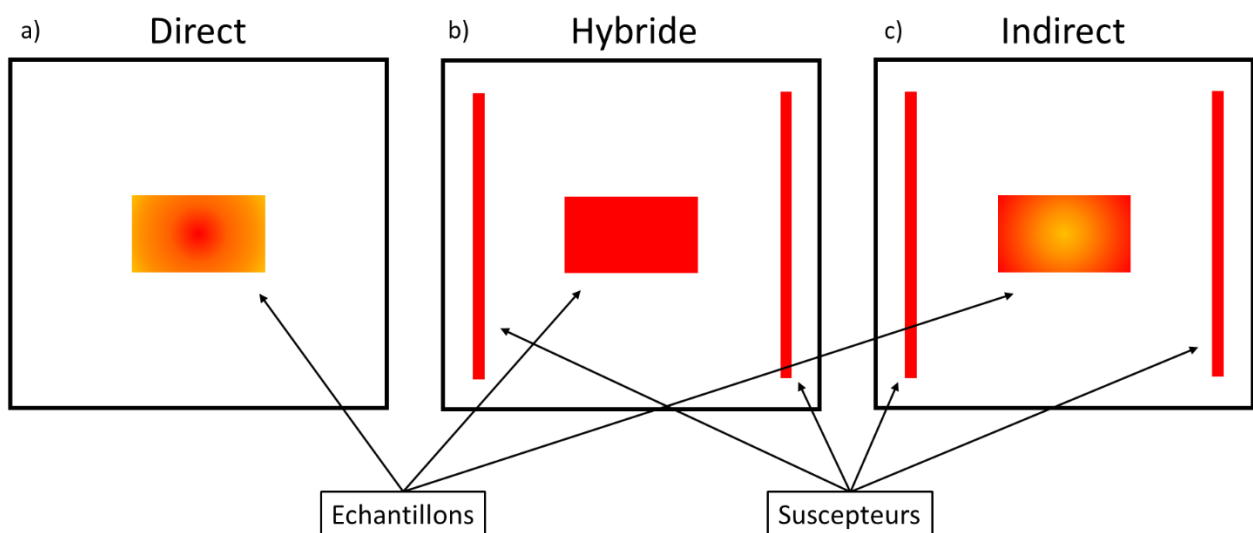


Fig. 13. Représentation de la répartition de la chaleur pour un chauffage (a) direct, (b) hybride, et (c) indirect.

Cette représentation de la répartition de la chaleur au sein d'un échantillon met également en évidence la raison pour laquelle le chauffage micro-onde est qualifié de chauffage volumique.

I.3 Conclusion

Au cours de ce chapitre d'étude bibliographique, les différents stades de frittage ont été décrits, ainsi que la théorie des stades de frittage combinés, et le modèle de frittage en milieu

continu. Les lois de frittage, régissant les mécanismes de densification et de croissance granulaire, sont des outils analytiques importants pour l'étude et l'optimisation du frittage des céramiques. Leur identification représente un défi dans l'extraction des paramètres de frittage d'une poudre, car elle peut être influencée par de nombreux paramètres, tels que la taille des grains, la forme des pores ou la nature de joints de grains. Pour un matériau tel que le spinelle MgAl_2O_4 , l'identification des paramètres de frittage présente un intérêt non négligeable pour la production de matériaux optimisés. Ces travaux de thèse présentent une méthode d'identification des paramètres de frittage pour MgAl_2O_4 , afin d'établir un modèle prédictif pour le frittage conventionnel. La détermination des mécanismes de croissance granulaire sera abordée dans le chapitre 2. Dans ce même chapitre le modèle de Zhao et Harmer sur l'influence de la porosité sur la croissance granulaire sera comparé à celui d'Olevsky. Le chapitre 3 sera consacré à la détermination de l'énergie d'activation apparente des mécanismes de densification à l'aide des master sintering curve. Un modèle complet de frittage conventionnel, considérant la densification et la croissance granulaire permettant une bonne prédiction du frittage, sera établi dans le chapitre 4. Enfin, au cours du chapitre 5 un nouveau procédé de frittage sous charge en micro-onde permettant l'obtention de spinelle MgAl_2O_4 transparent sera présenté.

I.4 Bibliographie

- [1] N. Benameur, "Elaboration et caractérisations d'un spinelle polycristallin à grains fins transparent dans le visible et l'infrarouge," 2009.
- [2] M. Rubat Du Merac, H. J. Kleebe, M. M. Müller, and I. E. Reimanis, "Fifty years of research and development coming to fruition; Unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 11, pp. 3341–3365, 2013.
- [3] D. C. Harris, "History of development of polycrystalline optical spinel in the U.S.," *Wind. Dome Technol. Mater. IX*, vol. 5786, p. 1, 2005.
- [4] D. W. Roy and J. L. Hastert, "Dome and window for missiles and launch tubes with high ultraviolet transmittance," 1995.
- [5] T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby," *Nature*, vol. 187, no. 4736, pp. 493–494, Aug. 1960.
- [6] R. Macaigne, S. Marinel, D. Goeuriot, C. Meunier, S. Saunier, and G. Riquet, "Microwave sintering of pure and TiO_2 doped MgAl_2O_4 ceramic using calibrated, contactless in-situ dilatometry," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 15, pp. 16997–17003, 2016.
- [7] A. Ikesue, I. Furusato, and K. Kamata, "Fabrication of Polycrystalline, Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 1, pp. 225–228, Jan. 1995.

- [8] S. F. Wang, J. Zhang, D. W. Luo, F. Gu, D. Y. Tang, Z. L. Dong, G. E. B. Tan, W. X. Que, T. S. Zhang, S. Li, and L. B. Kong, "Transparent ceramics: Processing, materials and applications," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 41, no. 1–2, pp. 20–54, 2013.
- [9] D. de Faoite, D. J. Browne, F. R. Chang-Díaz, and K. T. Stanton, "A review of the processing, composition, and temperature-dependent mechanical and thermal properties of dielectric technical ceramics," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 10, pp. 4211–4235, May 2012.
- [10] N. Roussel, "Optimisation du dopage d'alumines nanométriques et frittage par SPS. Application aux céramiques transparentes," 2013.
- [11] J. A. Salem, "Transparent armor ceramics as spacecraft windows," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 1, pp. 281–289, 2013.
- [12] X. J. Liu, F. Chen, F. Zhang, H. L. Zhang, Z. Zhang, J. Wang, S. W. Wang, and Z. R. Huang, "Hard transparent ALON ceramic for visible/IR windows," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 39, pp. 38–43, Jul. 2013.
- [13] I. Ganesh, "A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: Synthesis, processing and applications," *Int. Mater. Rev.*, vol. 58, no. 2, pp. 63–112, 2013.
- [14] T. C. Wen and D. K. Shetty, "On the effect of birefringence on light transmission in polycrystalline magnesium fluoride," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 3, pp. 829–837, 2015.
- [15] R. Apetz and M. P. B. Van Bruggen, "Transparent alumina: A light-scattering model," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 3, pp. 480–486, 2003.
- [16] A. Krell, J. Klimke, and T. Hutzler, "Transparent compact ceramics: Inherent physical issues," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 31, no. 8, pp. 1144–1150, Jun. 2009.
- [17] R. Macaigne, "Frittage micro-ondes du matériau spinelle MgAl_2O_4 : vers des céramiques transparentes," 2017.
- [18] E. Broitman, "Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview," *Tribol. Lett.*, vol. 65, no. 1, pp. 1–18, 2017.
- [19] E. O. Hall, "The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results," *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 64, no. 9, pp. 747–753, 1951.
- [20] G. Saada, "Hall-Petch revisited," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 400–401, no. 1–2 SUPPL., pp. 146–149, 2005.
- [21] H. Conrad and J. Narayan, "On the grain size softening in nanocrystalline materials," *Scr. Mater.*, vol. 42, no. 11, pp. 1025–1030, May 2000.
- [22] H.-S. Park, R. E. Rudd, R. M. Cavallo, N. R. Barton, A. Arsenlis, J. L. Belof, K. J. M. Blobaum, B. S. El-dasher, J. N. Florando, C. M. Huntington, B. R. Maddox, M. J. May, C. Plechaty, S. T. Prisbrey, B. A. Remington, R. J. Wallace, C. E. Wehrenberg, M. J. Wilson, A. J. Comley, E. Giraldez, A. Nikroo, M. Farrell, G. Randall, and G. T. Gray, "Grain-Size-Independent Plastic Flow at Ultrahigh Pressures and Strain Rates," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, no. 6, p. 65502, Feb. 2015.
- [23] C. B. Ponton and R. D. Rawlings, "Vickers indentation fracture toughness test Part 1 review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations," *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*, vol. 5, no. 9, pp. 865–872, 1989.
- [24] M. Sokol, M. Halabi, Y. Mordekovitz, S. Kalabukhov, S. Hayun, and N. Frage, "An inverse Hall-Petch relation in nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel consolidated by high pressure spark plasma sintering (HPSPS)," *Scr. Mater.*, vol. 139, pp. 159–161, Oct. 2017.
- [25] R. J. Bratton, "Translucent Sintered MgAl_2O_4 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 57, no. 7, pp. 283–286, 1974.
- [26] M. Sokol, M. Halabi, S. Kalabukhov, and N. Frage, "Nano-structured MgAl_2O_4 spinel consolidated by high pressure spark plasma sintering (HPSPS)," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 2, pp. 755–762, 2017.

- [27] H. Hammoud, V. Garnier, G. Fantozzi, E. Lachaud, and S. Tadier, "Mechanism of Carbon Contamination in Transparent MgAl₂O₄ and Y₃Al₅O₁₂ Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering," *Ceramics*, vol. 2, no. 4, pp. 612–619, Dec. 2019.
- [28] A. Krell, J. Klimke, and T. Hutzler, "Advanced spinel and sub- μm Al₂O₃ for transparent armour applications," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 2, pp. 275–281, Jan. 2009.
- [29] A. Goldstein, A. Goldenberg, and M. Hefetz, "Transparent polycrystalline MgAl₂O₄ spinel with submicron grains, by low temperature sintering," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 117, no. 1371, pp. 1281–1283, 2009.
- [30] K. Morita, B. N. Kim, H. Yoshida, and K. Hiraga, "Spark-plasma-sintering condition optimization for producing transparent MgAl₂O₄ spinel polycrystal," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 6, pp. 1208–1216, 2009.
- [31] G. Bonnefont, G. Fantozzi, S. Trombert, and L. Bonneau, "Fine-grained transparent MgAl₂O₄ spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. 131–140, 2012.
- [32] L. Esposito, A. Piancastelli, and S. Martelli, "Production and characterization of transparent MgAl₂O₄ prepared by hot pressing," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 4, pp. 737–747, 2013.
- [33] C. Manière, G. Lee, J. McKittrick, S. Chan, and E. A. Olevsky, "Modeling zirconia sintering trajectory for obtaining translucent submicronic ceramics for dental implant applications," *Acta Mater.*, vol. 188, pp. 101–107, Apr. 2020.
- [34] V. V. Skorokhod, "Development of the ideas of Ya. I. Frenkel' in the contemporary rheological theory of sintering," *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 34, no. 9–10, pp. 521–527, 1996.
- [35] V. V. Skorokhod, "Science of Sintering: Evolution of Ideas, Advances, Current Challenges, and New Trends. I. From Natural Philosophy to Physics of Sintering," *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 53, no. 9–10, pp. 529–540, 2015.
- [36] C. P. Burdess, "Studies on sintering and grain growth in magnesium oxyde," Imperial College of Science and Technology, London, 1966.
- [37] J. Frenkel, "Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension," *J. Phys. Condens. Matter*, no. 9, pp. 385–391, 1945.
- [38] C. Herring, "Diffusional viscosity of a polycrystalline solid," *J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 5, pp. 437–445, 1950.
- [39] R. L. COBLE, "Initial Sintering of Alumina and Hematite," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 2, pp. 55–62, Feb. 1958.
- [40] M. F. Ashby and R. A. Verrall, "Diffusion-accommodated flow and superplasticity," *Acta Metall.*, vol. 21, no. 2, pp. 149–163, 1973.
- [41] R. L. Coble, "Sintering crystalline solids. I. intermediate and final state diffusion models," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 5, pp. 787–792, 1961.
- [42] R. L. Coble, "Sintering crystalline solids. II. experimental test of diffusion models in powder compacts," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 5, pp. 793–799, 1961.
- [43] M. N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*. CRC Press, 2007.
- [44] D. Bernache-Assollant, *Chimie-physique du frittage*. 1993.
- [45] S.-J. L. Kang, *Sintering: Densification, Grain Growth & Microstructure*. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [46] R. J. BROOK, "Pore-Grain Boundary Interactions and Grain Growth," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 52, no. 1,

pp. 56–57, Jan. 1969.

- [47] S. J. Park, P. Suri, E. Olevsky, and R. M. German, “Master sintering curve formulated from constitutive models,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 7, pp. 1410–1413, 2009.
- [48] R. J. BROOK, *Controlled Grain Growth*, vol. 9. ACADEMIC PRESS, INC., 1976.
- [49] J. ZHAO and M. P. HARMER, “Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: I, Matrix Pores,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, no. 2, pp. 113–120, Feb. 1988.
- [50] J. ZHAO and M. P. HARMER, “Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: II, First- and Second-Generation Pores,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, no. 7, pp. 530–539, Jul. 1988.
- [51] J. Zhao and M. P. Harmer, “Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: III, Model Experiments,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 4, pp. 830–843, Apr. 1992.
- [52] E. A. Olevsky, C. Garcia-Cardona, W. L. Bradbury, C. D. Haines, D. G. Martin, and D. Kapoor, “Fundamental Aspects of Spark Plasma Sintering: II. Finite Element Analysis of Scalability,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 8, pp. 2414–2422, Aug. 2012.
- [53] J. D. Hansen, R. P. Rusin, M. -H Teng, and D. L. Johnson, “Combined-Stage Sintering Model,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 5, pp. 1129–1135, 1992.
- [54] J. Wang and R. Raj, “Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 5, pp. 1172–1175, 1990.
- [55] C. Herring, “Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena,” *J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 4, pp. 301–303, Apr. 1950.
- [56] H. Su and D. L. Johnson, “Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, no. 12, pp. 3211–3217, Dec. 1996.
- [57] E. A. Olevsky, “Theory of sintering: From discrete to continuum,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 23, no. 2, pp. 41–100, 1998.
- [58] V. V. Skorohod, *Rheological Basis of Theory of Sintering*. Kiev, 1972.
- [59] Z.-Z. Du and A. C. F. Cocks, “Constitutive models for the sintering of ceramic components—I. Material models,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 40, no. 8, pp. 1969–1979, Aug. 1992.
- [60] C. Manière, L. Durand, A. Weibel, and C. Estournès, “A predictive model to reflect the final stage of spark plasma sintering of submicronic α -alumina,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 7, pp. 9274–9277, May 2016.
- [61] C. Manière, L. Durand, A. Weibel, and C. Estournès, “Spark-plasma-sintering and finite element method: From the identification of the sintering parameters of a submicronic α -alumina powder to the development of complex shapes,” *Acta Mater.*, vol. 102, pp. 169–175, Jan. 2016.
- [62] D. Agrawal, “Latest global developments in microwave materials processing,” *Mater. Res. Innov.*, vol. 14, no. 1, pp. 3–8, 2010.
- [63] G. Riquet, S. Marinel, Y. Breard, C. Harnois, and A. Pautrat, “Direct and hybrid microwave solid state synthesis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic: Microstructures and dielectric properties,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 13, pp. 15228–15235, 2018.
- [64] D. K. Agrawal, “Microwave processing of ceramics,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 3, no. 5, pp. 480–485, 1998.
- [65] M. Oghbaei and O. Mirzaee, “Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications,” *J. Alloys Compd.*, vol. 494, no. 1–2, pp. 175–189, 2010.
- [66] D. E. Clark, D. C. Folz, and J. K. West, “Processing materials with microwave energy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 287, no. 2, pp. 153–158, 2000.

Chapitre II

Modélisation de la croissance granulaire du
spinelle MgAl_2O_4

Les bonnes propriétés mécaniques des céramiques transparentes sont un des principaux attraits de ces matériaux. Ces propriétés étant fortement influencées par la taille de grains, l'optimisation du frittage doit donc impérativement prendre en compte la croissance granulaire. Dans ce but, un modèle analytique de croissance granulaire au cours du frittage, prenant en compte l'influence de la porosité, a été réalisé.

Afin de déterminer les paramètres de croissance granulaire du spinelle en cours de frittage, douze échantillons ont été frittés à trois températures différentes pour quatre temps de palier différents. La densité de chaque échantillon est déterminée par la méthode d'Archimède, et la taille de grains par la méthode des interceptes à partir de micrographies réalisées au microscope électronique à balayage. Une fois la densité et les tailles de grains des douze échantillons déterminés, il est possible d'estimer la vitesse de croissance granulaire pour chaque isotherme. Enfin, les paramètres régissant la croissance granulaire peuvent être déterminés par deux régressions linéaires : l'une pour chaque isotherme, afin de déterminer les coefficients de croissance granulaire, en traçant le logarithme de la vitesse de croissance granulaire en fonction du logarithme de la taille de grains ; puis *via* une seconde linéarisation en fonction de l'inverse de la température, pour déterminer l'énergie d'activation des mécanismes de croissance granulaire, et le facteur préexponentiel.

De plus, afin de s'assurer de la justesse des expériences effectuées, notamment pour le cycle thermique des échantillons, une simulation numérique de l'inertie thermique du four a été réalisée afin de s'assurer des températures réelles des échantillons placés dans un contenant en alumine.

Enfin, différents modèles de croissance de grains ont été étudiés. Deux modèles prenant en compte la porosité ont été comparés, mais seul le modèle d'Olevsky a été utilisé. En effet, le modèle de Zhao et Harmer présente une singularité lorsque la porosité tend à devenir nulle. Ainsi le modèle d'Olevsky a été comparé avec le modèle classique pour la modélisation analytique de la croissance granulaire.

Nous avons pu démontrer deux effets importants de la porosité sur la croissance granulaire du spinelle. Tout d'abord, à basse température, un haut taux de porosité favorise un mécanisme de croissance granulaire par diffusion à la surface des pores, tandis qu'à plus haute température et plus bas taux de porosité, un mécanisme de croissance granulaire par

diffusion en volume est dominant. Ensuite, la fonction de porosité joue un rôle crucial dans la modulation de la transition de mécanisme de croissance granulaire, et dans l'inhibition de la croissance au début du palier de frittage à plus haute température. De plus, nous avons également montré que l'inertie du four lors du refroidissement n'impacte pas la croissance granulaire.

Publication

Gabriel Kerbart, Charles manière, Christelle Harnois, Sylvain Marinel

Predicting final stage sintering grain growth affected by porosity

Applied Materials Today 2020, 20

Chapitre III

Détermination des énergies d'activation des
mécanismes de frittage par MSC

Afin d'optimiser les propriétés optiques des céramiques transparentes, la densité doit être optimisée pour limiter les phénomènes de diffusions optiques. Une des méthodes les plus connues pour explorer les cinétiques de frittage des céramiques est la méthode basée sur le concept de « master sintering curve ». Cette méthode, qui permet de déterminer l'énergie d'activation apparente des mécanismes de frittage, se base sur la théorie des stades combinés. Cette théorie assume (pour un mécanisme de frittage dominant) qu'il n'existe qu'une seule trajectoire de frittage. Cependant, ce modèle néglige l'évolution indépendante de la taille de grains lors des stades finaux du frittage. Ainsi, une fois la croissance granulaire modélisée analytiquement, il devient possible de calculer l'évolution de la taille de grain en cours de frittage, lorsque la densité est connue, et donc mesurer son impact sur la densification du spinelle.

Des tests dilatométriques ont été réalisés afin de suivre l'évolution de la densité au cours du frittage du spinelle. Ces tests ont été réalisés pour trois vitesses de montée en température différentes. Ces tests ont permis la réalisation d'une « master sintering curve » comme établie par Su et Johnson. En prenant en compte l'évolution de la taille de grains au cours du frittage, évolution modélisée analytiquement selon le modèle d'Olevsky, une seconde « master sintering curve » a été réalisée selon le modèle de Park prenant en compte l'évolution indépendante de la taille de grains. Une carte de frittage a également été tracée afin d'étudier l'évolution de la taille de grains en fonction de la densité.

Ainsi, ces deux modèles ont été comparés afin d'étudier l'influence de la croissance granulaire sur les cinétiques de densification du spinelle, notamment lors du stade final du frittage où la croissance granulaire est très importante.

Nous avons ainsi pu montrer que la croissance granulaire au cours du stade final du frittage est un phénomène complexe influencé par la porosité. De même, les cinétiques de densification sont influencées par la croissance granulaire qui augmente les distances de diffusion. Ainsi, le contrôle de la compétition entre la densification et la croissance granulaire au cours du stade final de frittage est un point clé pour la production de céramiques à hautes performances. Cette étude montre que les trajectoires de frittage obtenues par les données dilatométriques et la modélisation de la croissance granulaire n'est pas unique comme supposée par l'approche conventionnelle de la « master sintering curve ». Nous avons

déterminé qu'une erreur de 35kJ/mol. peut résulter des différences entre les trajectoires $G(\theta)$ de frittage de chaque vitesse.

Publication

Gabriel Kerbart, Charles manière, Christelle Harnois, Sylvain Marinel

Master sintering curve with dissimilar grain growth trajectories: A case study on MgAl_2O_4

Journal of the European Ceramic Society 2021, 41, 1048-1051

Chapitre IV

Modélisation des trajectoires de frittage du
spinelle MgAl_2O_4

Dans la même perspective que pour le chapitre précédent, l'optimisation de la densification est un objectif majeur dans la production de céramiques transparentes. Il a été montré dans le chapitre précédent que la croissance de grains a un impact majeur sur la densification lors du dernier stade de frittage. Ainsi, il convient de prendre en compte ce facteur pour la modélisation analytique de la densification du spinelle. De même, le modèle analytique de croissance granulaire qui a été établi prend en considération la porosité ; le modèle de densification qui sera établi devra faire état de l'évolution de la taille de grains.

En nous basant sur le modèle de densification de la théorie des milieux continus, un modèle de densification analytique a été déterminé. Les données obtenues précédemment par suivi dilatométrique, ainsi que le modèle analytique de croissance granulaire, ont permis de réunir les données nécessaires pour déterminer les paramètres inhérents au matériau régissant sa densification. En effet, en connaissant l'évolution de la porosité, ainsi que de la taille de grain, en fonction de la température, il est possible de déterminer l'énergie d'activation apparente des mécanismes de densification ainsi que les paramètres mécaniques de viscosité, et d'énergie de surface.

Cette étude a révélé un changement abrupt de l'énergie d'activation apparente des mécanismes de densification au début de la croissance granulaire. Ces valeurs d'énergie d'activation correspondent bien aux énergies d'activation mesurées par la méthode « master sintering curve » avec le modèle de Park. De plus, elles sont également rapportées dans la littérature. Cependant, il n'avait pas encore été montré de changement d'énergie d'activation apparente des mécanismes de densification en cours de frittage.

De plus, nous avons également montré l'influence de la densité du cru sur les cinétiques de densification au cours des premiers stades de frittage. En effet, il est nécessaire de prendre en compte la densité initiale afin de bien représenter les trajectoires de frittage au cours de ces stades.

Publication

Gabriel Kerbart, Christelle Harnois, Sylvain Marinel, Charles manière

Modeling the sintering trajectories of $MgAl_2O_4$ Spinel

Scripta Materialia 2021, 203

Chapitre V

Frittage micro-ondes sous charge pour
l'obtention de spinelle MgAl_2O_4 transparent

Comme expliqué dans le chapitre 1, les méthodes de production de spinelle transparent comprennent de façon systématique une étape de frittage sous charge. Ces méthodes de frittage sous charge nécessitent parfois des échantillons déjà en partie frittés, ou consolidés. Ainsi, les modèles analytiques établis au cours des chapitres précédents permettent l'élaboration, et l'optimisation, de ces échantillons pré-frittés. Au cours de ce chapitre, nous nous intéressons à une méthode de frittage sous charge innovante permettant des cinétiques de montée en température élevées, sans contrainte d'atmosphère réductrice, rencontrée en particulier lors du frittage SPS.

En effet, la technologie de chauffage micro-onde permet des montées en température de l'ordre de la centaine de degrés par minute, sans contrainte d'atmosphère spécifique, contrairement à la technologie spark plasma sintering. Ainsi, grâce à une presse uni-axiale située au sein de la cavité résonnante, il est possible de fritter des échantillons de spinelle sous pression par chauffage micro-onde sous air. Au cours de ce travail, nous montrons la possibilité de produire MgAl_2O_4 transparent par l'utilisation de cette technique innovante. Le cycle thermomécanique est optimisé afin d'obtenir des échantillons avec des tailles de grains inférieures au micromètre, et de bonnes propriétés optiques dans l'infrarouge, et le visible.

Nous montrons également dans cette publication une méthode de vérification de la calibration de la température afin de nous assurer du suivi exact du frittage aux températures d'intérêt. Il est également apparu au cours de ces travaux qu'un temps de palier trop long à haute température avait pour effet de dégrader les propriétés optiques.

Publication

Gabriel Kerbart, Christelle Harnois, Christelle Bilot, Sylvain Marinel

Pressure-assisted microwave sintering: A rapid process to sinter submicron sized grained MgAl_2O_4 transparent ceramics

Journal of the European Ceramic Society 2019, 39, 2946-2951

Chapitre VI

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse a été de produire des céramiques transparentes avec des propriétés optimisées par chauffage micro-ondes sous charge. La technologie de frittage en micro-ondes sous charge nécessite des échantillons préfrittés présentant une densité d'environ 90 % afin d'éviter la rupture des échantillons lors de l'application de la pression. L'obtention de taux de transmission élevés nécessite des échantillons présentant une densité de 100 % avec la plus faible concentration de défauts possible (phases secondaires, impuretés, etc.). Les propriétés mécaniques, quant à elles, dépendent de la densité et également de la taille de grains des échantillons. Ainsi, il est nécessaire de comprendre de façon très fine les mécanismes mis en jeu lors du frittage du spinelle MgAl_2O_4 .

La première partie de ces travaux de thèse a donc été consacrée à la compréhension et à la modélisation des mécanismes de croissance granulaire prenant place lors du frittage. Ainsi, en nous basant sur la théorie du frittage des milieux continus, nous avons pu déterminer les paramètres de croissance granulaire du spinelle MgAl_2O_4 en prenant en compte l'impact de la densité sur ces mécanismes. Cette étude a mis en évidence un changement des mécanismes de croissance de grains en fonction de la porosité. En effet, un taux de porosité élevé ($\theta > 0,08$) à basse température favorise un mécanisme de croissance de grains par diffusion à la surface des pores, tandis qu'un taux de porosité plus faible ($\theta < 0,08$) à haute température favorise une croissance de grains par diffusion en volume. Ces travaux ont également mis en évidence l'impact important de la porosité sur l'inhibition de la croissance de grains au début du palier de frittage, mécanisme pris en compte lors de la modélisation de la croissance de grains au cours du frittage. Au cours de cette étude, la distribution du champ de température au sein du four conventionnel a été modélisée par éléments finis, ce qui a permis de déterminer la température exacte de l'échantillon en cours de frittage lors de la montée en température, ainsi que lors du refroidissement. Nous avons également montré que lors du refroidissement rapide, imposé par un arrêt du four à partir du palier à haute température, la taille des grains n'évoluait pas. Ce refroidissement rapide, néanmoins gouverné par l'inertie du four, peut en définitive être assimilé à une trempe thermique des céramiques, figeant ainsi la microstructure « haute température » (erreur sur la taille de grains du au refroidissement $< 0.8\%$).

Une fois la croissance granulaire caractérisée, avec la prise en compte de l'influence de la porosité, la seconde partie de ces travaux de thèse s'est intéressée à l'étude des mécanismes de densification du spinelle. La théorie de la *courbe maîtresse de frittage* (*Master Sintering Curve*) assume une trajectoire de frittage unique. Nous avons montré que la trajectoire de frittage présentait de légères différences pour les différentes vitesses de montée en température. Ainsi, le modèle de la courbe maîtresse de frittage a été remis en question afin de considérer l'impact de la croissance de grain indépendante sur les énergies d'activation apparentes des mécanismes de densification. Nous avons ainsi démontré que la croissance granulaire considérée indépendante peut engendrer une différence de 35kJ/mol. sur l'énergie d'activation des mécanismes de densification.

Les résultats ont été corroborés par une seconde étude basée sur la théorie du frittage par une approche mécanique des milieux continus. En effet, cette étude a montré un changement abrupt de l'énergie d'activation des mécanismes de densification au début de la croissance granulaire. De plus, nous avons également montré au travers de ces travaux que le modèle mathématique utilisé pour décrire le module hydrostatique ne prend pas en compte la géométrie particulière du stade initial de frittage. Nous avons donc introduit un terme de porosité critique afin de produire un modèle prédictif, prenant en compte à la fois la densification et la croissance de grains. Ce modèle permet de s'affranchir de l'étape chronophage d'optimisation du frittage par une méthode essai erreur, en la remplaçant par des simulations numériques. Ainsi, ces travaux de thèse ont permis d'établir un modèle prédictif pour le frittage conventionnel du spinelle, qui permettra d'optimiser les étapes de préfrittage nécessaires pour les différentes techniques de production de pièces transparentes (HIP et frittage micro-onde sous charge).

Enfin, ces travaux de thèse ont démontré la faisabilité de la production de spinelle transparent par frittage en micro-ondes sous charge. Cette nouvelle technique de frittage a ainsi montré son efficacité pour la production de pièces transparentes avec des microstructures optimisées. Cette méthode présente divers avantages vis-à-vis des techniques actuellement utilisées pour la production de céramiques transparentes (HIP et SPS). En effet, le frittage est réalisé sous air et sans contact avec des éléments réducteurs tels que le carbone graphite. De plus, les cycles thermiques courts permettent de limiter la

croissance granulaire. Enfin, la technologie micro-onde présente également un meilleur rendement énergétique que le HIP, ou le SPS.

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

- Une étude du frittage en deux étapes (*two steps sintering*) peut également être menée en exploitant ce modèle. Cette méthode de frittage en four conventionnel permettant d'optimiser les trajectoires est généralement très coûteuse en temps et en ressources. Ainsi, un modèle prédictif permettant de limiter le nombre d'expériences se révèle extrêmement bénéfique.
- Il est également envisageable de produire un modèle similaire pour le frittage sous pression qui pourrait être réalisé pour le SPS (étude actuellement en cours).
- De plus, la technologie de frittage micro-ondes sous charge peut également être améliorée. Cette technologie requiert actuellement l'application d'une pression de 8 MPa minimum dès le début du frittage. Cette contrainte limite l'utilisation de cette technique de frittage à des échantillons préfrittés. À l'avenir, il faudrait pouvoir désolidariser l'application de la pression au chauffage micro-ondes de manière à appliquer cette charge plus tardivement (lorsque le matériau sera consolidé et pourra supporter cette contrainte). De cette façon, le préfrittage à l'extérieur de l'enceinte micro-ondes serait superflu : le préfrittage serait réalisé directement dans la cavité.
- Cette étude a été réalisée avec une cavité micro-onde utilisant une fréquence de 2,45 GHz, impliquant donc des échantillons de faible taille (1 à 2 cm de diamètre). Il serait intéressant de transférer cette technologie de frittage sous charge à des cavités micro-ondes utilisant la fréquence de 915 MHz, ce qui permettrait d'augmenter la taille des pièces produites.

Résumé

Le spinelle MgAl_2O_4 est une céramique qui présente de nombreux intérêts pour l'industrie et la recherche scientifique pouvant présenter de bonnes propriétés de transparence, à condition d'utiliser un moyen de frittage sous charge pour l'élimination complète de la porosité. Les techniques de frittage les plus utilisées, le « hot isostatic pressing » et le « spark plasma sintering », présentent tous deux des inconvénients. Le premier requiert de longs temps de frittage, ce qui favorise la croissance granulaire et dégrade les propriétés mécaniques, et le second, implique un frittage en présence de carbone graphite et d'une atmosphère appauvrie en oxygène, pouvant conduire à la dégradation des propriétés de transparence. Ainsi, le frittage micro-ondes sous charge est proposé comme alternative pour produire des échantillons de spinelle MgAl_2O_4 transparent. Cette méthode de frittage permet la densification de matériau par frittage-forgeage. Les échantillons produits par cette méthode sont donc libres de fluer radialement, et le traitement thermique est réalisé sous air. Afin de garantir la bonne tenue mécanique lors du frittage, il est nécessaire de réaliser une étape de pré-frittage pour consolider le matériau. Dans la perspective de produire des échantillons de spinelle MgAl_2O_4 transparent et aux propriétés mécaniques optimisées, l'étape de pré-frittage est donc un point clé. Ainsi, les mécanismes de croissance granulaire sont étudiés et modélisés. À partir de la loi de croissance granulaire déterminée, les mécanismes de densification et l'impact de la croissance granulaire sur ces derniers sont établis et un modèle prédictif complet du frittage du spinelle MgAl_2O_4 est proposé. Le modèle permet de déterminer un cycle de frittage optimisé pour l'obtention de céramique pré-frittée avant l'étape finale de frittage micro-onde sous charge, nécessaire à l'élimination complète de la porosité. L'optimisation de ce procédé micro-ondes pour l'obtention de spinelle MgAl_2O_4 est finalement abordée.

Mots clés : Spinelle MgAl_2O_4 , modélisation, frittage micro-onde, céramique transparente

Abstract

MgAl_2O_4 spinel is an interesting ceramic for both industrial and scientific prospects. Transparent MgAl_2O_4 spinel can be even produced if pressure assisted sintering technique is used to remove the residual porosity. The most common sintering methods for the production of transparent ceramics are hot isostatic pressing and spark plasma sintering, both presenting disadvantages. The first requires long sintering stage at high temperature, providing grain growth, which is detrimental from the mechanical properties view, while the second requires direct contact with carbon, and low oxygen partial pressure, which may deteriorate the optical properties. Therefore, the pressure-assisted microwave sintering is considered for the production of transparent MgAl_2O_4 spinel in air. This sintering technology densifies materials using a hot-forging configuration. It means that samples are produced without any mold, allowing the material to creep radially. To guarantee good mechanical behavior during sintering, a pre-sintering step is mandatory. The grain growth mechanism is first studied and a model is proposed. From it, the densification mechanisms and the impact of grain growth on those are deeply discussed and finally, a comprehensive predictive model of sintering of MgAl_2O_4 spinel is established. Based on it, an optimized sintering cycle for the production of pre-sintered spinel is produced and the pressure-assisted microwave sintering technique is developed in the view of getting transparent MgAl_2O_4 spinel ceramic.

Keywords: MgAl_2O_4 spinel, modelisation, micro-wave sintering, transparent ceramic