



HAL
open science

Procédé d'assemblage par chauffage micro-ondes à température modérée d'un matériau céramique alumino-silicaté pour surconteneur de déchets radioactifs

Greg Kalfayan

► To cite this version:

Greg Kalfayan. Procédé d'assemblage par chauffage micro-ondes à température modérée d'un matériau céramique alumino-silicaté pour surconteneur de déchets radioactifs. Autre. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSEM011 . tel-03537034

HAL Id: tel-03537034

<https://theses.hal.science/tel-03537034>

Submitted on 20 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.



N°d'ordre NNT : 2019LYSEM011

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Ecole des Mines de Saint-Etienne

Ecole Doctorale N° 488
Sciences, Ingénierie, Santé

Spécialité de doctorat : Science et Génie des Matériaux

Soutenue publiquement le 06/05/2019, par :
Greg, Garaud KALFAYAN

**Procédé d'assemblage par chauffage micro-ondes
à température modérée d'un matériau céramique
alumino-silicaté pour conteneur de déchets
radioactifs**

Devant le jury composé de :

BERNARD, Frédéric	Professeur	ICB – UMR6303, CNRS, Univ. Bourgogne	Président
HEINTZ, Jean-Marc	Professeur	ICMCB – UMR5026, CNRS, Univ. Bordeaux	Rapporteur
STEIL, Marlu Cesar	IR CNRS	LEMPI Univ. Grenoble-Alpes	Rapporteur
GOEURIOT, Dominique	Ecole des Mines de Saint-Etienne		Directrice de thèse
SAUNIER, Sébastien	Ecole des Mines de Saint-Etienne		Co-encadrant de thèse
TEXIER-MANDOKI, Nathalie	Ingénieur R&D	ANDRA	Encadrante (externe)

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

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

Spécialités doctorales
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 SCIENCES DES IMAGES ET DES FORMES
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables
 O. Roustant, Maître-assistant
 O. Boissier, Professeur
 JC. Pinoli, Professeur
 N. Absi, Maître de recherche
 Ph. Lalevée, Professeur

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

ABSI	Nabil	MR	Génie industriel	CMP
AUGUSTO	Vincent	CR	Image, Vision, Signal	CIS
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BADEL	Pierre	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	CIS
BALBO	Flavien	PR2	Informatique	FAYOL
BASSEREAU	Jean-François	PR	Sciences et génie des matériaux	SMS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BEIGBEDER	Michel	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
BLAYAC	Sylvain	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BONNEFOY	Olivier	PR	Génie des Procédés	SPIN
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BRUCHON	Julien	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	SMS
CAMEIRAO	Ana	MA(MDC)	Génie des Procédés	SPIN
CHRISTIEN	Frédéric	PR	Science et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	MR	Sciences des Images et des Formes	SPIN
DEGEORGE	Jean-Michel	MA(MDC)	Génie industriel	Fayol
DELAFOSSÉ	David	PR0	Sciences et génie des matériaux	SMS
DELORME	Xavier	MA(MDC)	Génie industriel	FAYOL
DESRAYAUD	Christophe	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
DJENIZIAN	Thierry	PR	Science et génie des matériaux	CMP
BERGER-DOUCE	Sandrine	PR1	Sciences de gestion	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
DUTERTRE	Jean-Max	MA(MDC)		CMP
EL MRABET	Nadia	MA(MDC)		CMP
FAUCHEU	Jenny	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
FAVERGEON	Loïc	CR	Génie des Procédés	SPIN
FEILLET	Dominique	PR1	Génie Industriel	CMP
FOREST	Valérie	MA(MDC)	Génie des Procédés	CIS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Sciences de la Terre	SPIN
GAVET	Yann	MA(MDC)	Sciences des Images et des Formes	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GONDRAN	Natacha	MA(MDC)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
GONZALEZ FELIU	Jesus	MA(MDC)	Sciences économiques	FAYOL
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	MR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MOUTTE	Jacques	CR	Génie des Procédés	SPIN
NAVARRO	Laurent	CR		CIS
NEUBERT	Gilles			FAYOL
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre	Ingénieur de recherche	Mécanique et ingénierie	CMP
NORTIER	Patrice	PR1	Génie des Procédés	SPIN
O CONNOR	Rodney Philip	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
PICARD	Gauthier	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
PINOLI	Jean Charles	PR0	Sciences des Images et des Formes	SPIN
POURCHEZ	Jérémy	MR	Génie des Procédés	CIS
ROUSSY	Agnès	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)	Mathématiques appliquées	FAYOL
SANAUR	Sébastien	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
SERRIS	Eric	IRD		FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
TRIA	Assia	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	PR2	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	DR	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR0	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	CR	Génie industriel	CMP

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du département SMS du laboratoire LGF de l'École des Mines de Saint-Etienne, dans l'équipe Matériaux et Procédés d'Elaboration. Je tiens à adresser mes respectueux remerciements à toute l'équipe MPE pour son aide précieuse tout au long de ces trois années.

Je tiens à adresser mes remerciements à mes encadrants, Dominique Goeuriot, Sébastien Saunier et Nathalie Texier-Mandoki pour leurs temps accordés, leurs aides et leurs conseils. Un grand merci à vous.

Je remercie également l'Andra pour le financement de cette thèse ainsi que pour la thématique très intéressante abordée durant cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à tous ceux avec qui j'ai eu le plaisir de travailler durant ma thèse, et grâce à qui cette thèse a pu aboutir : Christophe Meunier, pour l'aide précieuse concernant le chauffage micro-ondes, Sergio Sao-Joao et Maryline Mondon pour leur aide et leur réponse concernant l'observation des interfaces avec le MEB-FEG, Gilles Blanc pour ses conseils sur la préparation, le rodage et le polissage des échantillons, Marie-Claude Bartholin pour l'analyse granulométrique des poudres de verres, Nathalie Peillon pour les explications concernant la détection des phases au DRX.

Je remercie également l'équipe micro-ondes du laboratoire CRISMAT avec qui nous avons pu travailler et comparer les résultats obtenus pour deux fréquences différentes, la société PPA qui nous a fourni tout au long de la thèse les disques céramiques et la société Emaux Soyer qui nous a fourni les verres à façon.

Je remercie également tous les doctorants, les postdoc, les ingénieurs, les techniciens et les stagiaires que j'ai pu rencontrer durant ces trois années et avec qui j'ai pu travailler, Arnaud, Mathieu, Jérémy, Salima, Pauline, Loïc, Koloina, Laure, Océane, Gia-Phuoc, Nicolas, Guillaume, ...

Enfin, je remercie M. Frédéric Bernard, M. Jean-Marc Heintz, M. Marlu Cesar Steil d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse et de faire partie du jury de thèse.

Table des matières

Introduction.....	6
Partie 1 : Mise en contexte, problématique et état de l'art	10
Chapitre I : Contexte.....	12
1. Présentation de l'Andra.....	12
2. Classification des déchets radioactifs.....	12
3. Projet Cigéo	13
4. Les déchets de haute activité	14
5. Conteneur de stockage des déchets HA.....	16
Chapitre II : Problématique	17
Chapitre III : Etat de l'art	20
1. Chauffage micro-ondes	20
1.1. Définition des micro-ondes	20
1.2. Interaction micro-ondes/matière.....	21
1.3. Techniques de chauffage micro-ondes et modes de transfert de chaleur	32
1.4. Comparaison chauffage micro-ondes/chauffage conventionnel.....	35
2. Assemblage des céramiques	36
2.1. Généralités sur le scellement	36
2.2. Assemblage des céramiques par micro-ondes.....	38
Conclusion de la première partie	43
Partie 2 : Matériaux et dispositif expérimental.....	45
Chapitre IV : Matériaux	47
1. Céramique alumino-silicatée.....	47
1.1. Elaboration et composition chimique	47
1.2. Densité.....	48
1.3. Composition minéralogique et microstructure	48
1.4. Propriétés thermiques.....	49
1.5. Propriétés mécaniques.....	49
1.6. Résistance chimique	49
1.7. Echantillons utilisés	50

2. Verres de scellement	50
2.1. Composition chimique.....	51
2.2. Propriétés thermiques.....	51
3. Suscepteurs internes	51
Chapitre V : Procédés	53
1. Mise au point des barbotines	53
2. Méthodes de dépôt	53
2.1. Dépôt par pipette	54
2.2. Dépôt par spin coating	54
2.3. Dépôt par bar coater	55
2.4. Dépôt par pulvérisation	56
3. Dispositif four micro-ondes	56
Chapitre VI : Caractérisations	58
1. Granulométrie	58
1.1. Appareillage.....	58
1.2. Protocole	58
2. Préparation métallographique	58
2.1. Rodage.....	58
2.2. Découpe.....	59
2.3. Enrobage des disques découpés	59
2.4. Polissage	60
3. Observations des échantillons au MEB	60
4. Mouillabilité des verres de scellement.....	61
5. Diffraction des rayons X.....	62
6. Caractérisations mécaniques.....	62
6.1. Mesures de dureté et de ténacité	62
6.2. Résistance à la flexion quatre points.....	64
Conclusion de la deuxième partie	67
Partie 3 : Résultats et discussion	69
Chapitre VII : Caractérisation des matériaux.....	71
1. Composition minéralogique des lots de céramiques Andra utilisés	71
2. Caractérisation des verres de scellement	73

2.1. Granularité des verres de scellement.....	73
2.2. Mouillabilité des verres de scellement.....	78
3. Choix et caractérisation des suscepteurs internes.....	80
3.1. Choix des suscepteurs internes	81
3.2. Granularité des suscepteurs internes.....	83
3.3. Composition minéralogique des poudres de carbure de silicium	87
Conclusion sur les matériaux utilisés dans cette étude	90
Chapitre VIII : Interaction micro-ondes/matière.....	91
1. Dispositif expérimental et étalonnage	91
1.1. Dispositif expérimental.....	92
1.2. Etalonnage du pyromètre.....	92
2. Interaction micro-ondes/céramique	97
2.1. Disque céramique de diamètre 40 mm et d'épaisseur 22 mm	97
2.2. Disque céramique de diamètre 40 mm et d'épaisseur 10 mm	99
2.3. Disque céramique de diamètre 40 mm et d'épaisseur 5 mm	101
2.4. Discussion	104
3. Couplage des verres sans traitement de cristallisation (dépôt sous forme de poudre)	105
3.1. Résultats expérimentaux.....	105
3.2. Discussion	107
4. Utilisation de suscepteurs internes	112
4.1. Sélection des suscepteurs internes	112
4.2. Interaction micro-ondes/suscepteurs internes.....	113
5. Interaction micro-ondes/verres cristallisés.....	121
5.1. Dispositif expérimental.....	121
5.2. Résultats	122
6. Conclusion	126
Chapitre IX : Elaboration d'assemblages céramique/verre/céramique	128
1. Méthodes de dépôt des verres	129
1.1. Emailage par spin coating (revêtement par centrifugation)	129
1.2. Tests d'emailage par bar coater	131
1.3. Conclusion sur la méthode de dépôt des verres	136
2. Réalisation des assemblages	136

2.1.	Réalisation d'assemblages « en une étape ».....	136
2.2.	Réalisation d'assemblages en deux étapes	143
3.	Conclusion	152
Chapitre X : Relation procédé – microstructure – propriétés mécaniques des assemblages.....		153
1.	Etude des interfaces verre/céramique.....	154
1.1.	Essais d'indentation Vickers	154
1.2.	Observations et profils de composition	157
1.3.	Interprétation des résultats et synthèse	163
2.	Essais de rupture en flexion	165
2.1.	Résistance à la rupture en flexion d'assemblages réalisés en une étape	166
2.2.	Résistance à la rupture en flexion d'assemblages réalisés en deux étapes	168
3.	Conclusion	170
Conclusion		174
Bibliographie.....		179
Annexes		185

Introduction

Le travail de thèse présent intitulé « Procédé d'assemblage par chauffage micro-ondes à température modérée d'un matériau céramique alumino-silicaté pour conteneur de déchets radioactifs » a débuté le 1er octobre 2015 au Laboratoire Georges FRIEDEL (LGF – Mines Saint Etienne UMR5312). Il est cofinancé par l'Andra, dans le cadre de ces appels à projets de thèse, et mené en partenariat avec la société Porcelaine Pierre Arquié pour la fabrication de la céramique alumino-silicatée choisie pour l'étude et la société Emaux Soyer pour la mise au point de verres de scellement.

Cigéo (Centre industriel de stockage géologique) est le projet français de centre de stockage profond de déchets radioactifs. Il est conçu pour stocker les déchets de haute activité (HA) et moyenne activité à vie longue (MAVL) produits par l'ensemble des installations nucléaires actuelles, jusqu'à leur démantèlement, et par le traitement des combustibles usés utilisés dans les centrales nucléaires. Si sa création est autorisée, ce centre sera implanté dans l'Est de la France, à la limite de la Meuse et de la Haute-Marne où l'Andra a construit un laboratoire souterrain et mène des recherches sur le stockage géologique depuis plus de 20 ans.

La version actuelle du plan directeur pour l'exploitation de Cigéo prévoit sa fermeture définitive vers 2150. D'ici là, Cigéo sera développé de façon incrémentale et déployé progressivement, offrant notamment la possibilité aux générations futures d'intégrer les optimisations rendues possibles par les progrès scientifiques et techniques et par le retour d'expérience, dans le respect des objectifs de sûreté en exploitation et après fermeture.

Par exemple, la corrosion en conditions anoxiques des conteneurs en acier non allié et des chemisages métalliques, solution de référence pour l'alvéole de stockage des déchets HA, est susceptible de générer de l'hydrogène dans le stockage. Les premiers déchets vitrifiés HA seront stockés à partir de 2075. Une des voies d'optimisation du stockage est de développer et étudier des matériaux alternatifs aux matériaux métalliques de l'alvéole HA (R&D actuellement en TRL 3 à 4). Ces matériaux doivent répondre aux mêmes exigences que celles requises pour les matériaux actuellement définis et devront, de plus, être relativement inertes vis-à-vis de l'altération des déchets et de l'argilite du site. A l'Andra, la faisabilité d'un conteneur de stockage en céramique fait l'objet d'études depuis 2007.

Les **céramiques techniques**, de par leur aspect matériaux minéraux chimiquement inertes, peuvent être une voie de réponse à la limitation du dégagement d'hydrogène (H_2) produit par la corrosion des aciers. Elles possèdent une bonne résistance mécanique à la compression (450 MPa) mais sont sensibles aux chocs et aux contraintes en traction. Leur développement est envisageable pour les conteneurs de stockage HA sous réserve de lever les deux verrous technologiques identifiés :

- la réalisation de pièces de grandes dimensions et/ou d'épaisseurs importantes (40 à 50 mm), limitée par les procédés de coulage et de cuisson traditionnels ;
- le développement d'un procédé de scellement compatible avec les contraintes thermiques associées à la présence du déchet vitrifié.

La réalisation de pièces épaisses de grandes dimensions a fait l'objet des premières études à l'Andra dès 2007. Un matériau alumino-siliceux a été mis au point pour cette application par la société Porcelaine Pierre Arquie (PPA) et un prototype à l'échelle ½ a été réalisé. La fermeture de ce conteneur en matériau alumino-siliceux représente aujourd'hui le verrou technologique majeur au développement de ces conteneurs céramiques. En effet, afin de ne pas endommager la matrice de conditionnement des déchets conditionnés dans le colis primaire, la technologie de chauffage mis en œuvre doit être localisée à la zone de scellement du conteneur. La technique de chauffage par micro-ondes est étudiée par le Laboratoire Georges Friedel depuis 2014 (projet SCELLMO). Les premiers résultats ont montré que cette technologie répond potentiellement au besoin d'un chauffage localisé, sélectif et à température modérée et contrôlée.

Le développement de ce procédé de scellement est original du fait de l'utilisation d'un four micro-onde. Le chauffage par micro-ondes est plus complexe à mettre en œuvre qu'un chauffage conventionnel. Sa maîtrise passe nécessairement par une compréhension des interactions qui se développent entre les micro-ondes et la matière.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans la continuité des études précédentes et visent donc plus particulièrement à répondre aux questions techniques et scientifiques sur ces interactions ondes-matière afin d'optimiser les paramètres de scellement de pièces céramiques alumino-silicatées en utilisant des verres.

Les critères de sélection des verres de scellement sont nombreux et liés à la fois au matériau à sceller et aux contraintes de l'application :

- température de fusion inférieure à 800°C, afin de ne pas atteindre des températures endommageantes pour la matrice vitreuse à l'intérieur du colis de déchets
- coefficient de dilatation thermique proche de la céramique,
- résistance mécanique supérieure à 100 MPa, tenue à la lixiviation et à la radiolyse.

Le projet SCELLMO a permis de sélectionner trois verres compatibles avec l'application qui sont en partie utilisés dans cette thèse. A noter qu'un des verres sera abandonné au cours de l'étude, faute d'approvisionnement. De nouveaux verres seront également à l'étude.

La thèse a plusieurs objectifs : un thème majeur est **l'approfondissement de la compréhension de l'interaction entre les micro-ondes et les matériaux mis en jeu au cours du procédé**, de façon à obtenir des assemblages performants. *Nous exposons ici des **essais comparatifs de couplage de la céramique, ainsi que des verres seuls ou additionnés de matière** qui peuvent permettre de moduler le couplage. Les propriétés mécaniques des verres peuvent être améliorées par la présence de cristaux. Des verres recristallisés seront donc aussi testés.*

Le second objectif est **de réaliser et d'optimiser les conditions d'élaboration des assemblages** en jouant sur **plusieurs paramètres** au niveau du **procédé de chauffage** (température, temps de palier, action d'une pression uniaxiale...), de **la mise en œuvre des verres** (pourcentage massique, masse déposée) mais aussi sur **les méthodes de dépôt**. *Une piste décisive pour la qualité des assemblages sera explorée : assembler par micro-onde des disques pré-émaillées en cuisson conventionnelle.*

Enfin, un autre volet est d'établir des **relations entre les paramètres du procédé et les propriétés des assemblages**. Au cours de ce travail, on s'attachera en particulier à **l'analyse des interfaces**, par

des techniques d'observations comme le microscope électronique à balayage et aux **propriétés mécaniques** (flexion quatre points, dureté).

Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'ensemble de ce travail se situe après le projet SCELLMO ; la thèse s'est déroulée en parallèle d'un autre projet multipartenaires orienté vers l'aval. Le projet NOUMEHA a permis des avancées technologiques sur le procédé d'assemblage, l'évaluation de la possibilité d'industrialisation, appuyée sur la simulation des champs électromagnétiques et thermiques au cours des traitements micro-ondes. Il est certain que le contexte industriel a marqué notre travail de thèse, notamment sur le choix des matériaux mis en œuvre : compte tenu du cahier des charges de l'application, il s'agira de produits complexes, par exemple une céramique d'alumine dont le taux de silice conduit à des phases secondaires, des verres de composition originale, pour lesquels les données sur les caractéristiques diélectriques sont inexistantes... Ce contexte justifie l'orientation de nos études, à caractères expérimental et macroscopique.

Partie 1 : Mise en contexte, problématique et état de l'art

Chapitre I : Contexte

1. Présentation de l'Andra

L'Andra est l'agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs. Elle est chargée de la gestion à long terme des déchets radioactifs produits en France. L'Andra met son expertise et son savoir-faire au service de l'État pour trouver, mettre en œuvre et garantir des solutions de gestion sûres pour l'ensemble des déchets radioactifs français afin de protéger les générations présentes et futures du risque que présentent ces déchets [AND2017a].

L'Andra a plusieurs missions :

- Réaliser l'inventaire des matières et des déchets radioactifs en France et collecter les objets radioactifs des particuliers et des collectivités locales ;
- Gérer les déchets radioactifs de l'industrie électronucléaire, des hôpitaux, des laboratoires et des universités ;
- Rechercher des solutions de stockage pour tous les déchets radioactifs ultimes ;
- Exploiter et surveiller des centres de stockage sûrs pour l'homme et l'environnement ;
- Sécuriser et remettre en état les sites pollués par la radioactivité ;
- Informer le public sur ses missions et ses enjeux et diffuser la culture scientifique ;
- Diffuser son savoir-faire à l'international.

2. Classification des déchets radioactifs

Les déchets radioactifs sont classés selon deux paramètres : l'activité, c'est-à-dire le niveau de radiation des déchets et leur durée de vie, qui dépend du temps pendant lequel les substances qu'ils contiennent resteront radioactives.

L'activité des déchets radioactifs est classée en quatre catégories : très faible activité (TFA), faible activité (FA), moyenne activité (MA) et haute activité (HA).

La durée de vie des déchets radioactifs est classée en trois catégories selon leur période (temps au bout duquel l'activité initiale est divisée par deux) : vie très courte (période < 100 jours), vie courte (période \leq 31 ans) et vie longue (période > 31 ans).

Selon ces différentes catégories, les déchets radioactifs peuvent être gérés et stockés de différentes manières (figure I.1).

Catégorie	Déchets dits à vie très courte	Déchets dits à vie courte	Déchets dits à vie longue
Très faible activité (TFA)	 Gestion par décroissance radioactive		Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage)
Faible activité (FA)		 Stockage de surface (centres de stockage de l'Aube et de la Manche)	 Stockage à faible profondeur à l'étude
Moyenne activité (MA)			 Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo)
Haute activité (HA)	Non applicable		

Figure I.1. Gestion et stockage des déchets radioactifs selon l'activité et la période de ces déchets [AND2018a]

3. Projet Cigéo

Cigéo (Centre industriel de stockage géologique) [AND2017b] est le projet français de centre de stockage profond de déchets radioactifs (figure I.2). Il est conçu pour stocker les déchets hautement radioactifs et à durée de vie longue produits par l'ensemble des installations nucléaires actuelles, jusqu'à leur démantèlement, et par le traitement des combustibles usés provenant des centrales nucléaires. Si sa création est autorisée, ce centre sera implanté dans l'Est de la France, à la limite de la Meuse et de la Haute-Marne où l'Andra a construit un laboratoire souterrain et y mène des recherches scientifiques depuis plus de 20 ans.

Cigéo sera composé d'installations de surface, notamment pour accueillir et préparer les colis de déchets et pour réaliser les travaux de creusement et de construction des ouvrages souterrains. Les déchets seront stockés dans des installations souterraines, situées à environ 500 mètres de profondeur, dans une couche de roche argileuse imperméable choisie pour ses propriétés de confinement sur de très longues échelles de temps.

Cigéo est prévu pour être exploité de manière progressive pendant au moins 100 ans. Il est conçu pour être réversible pendant toute la durée de l'exploitation afin de laisser des libertés d'action aux générations futures qui l'exploiteront.

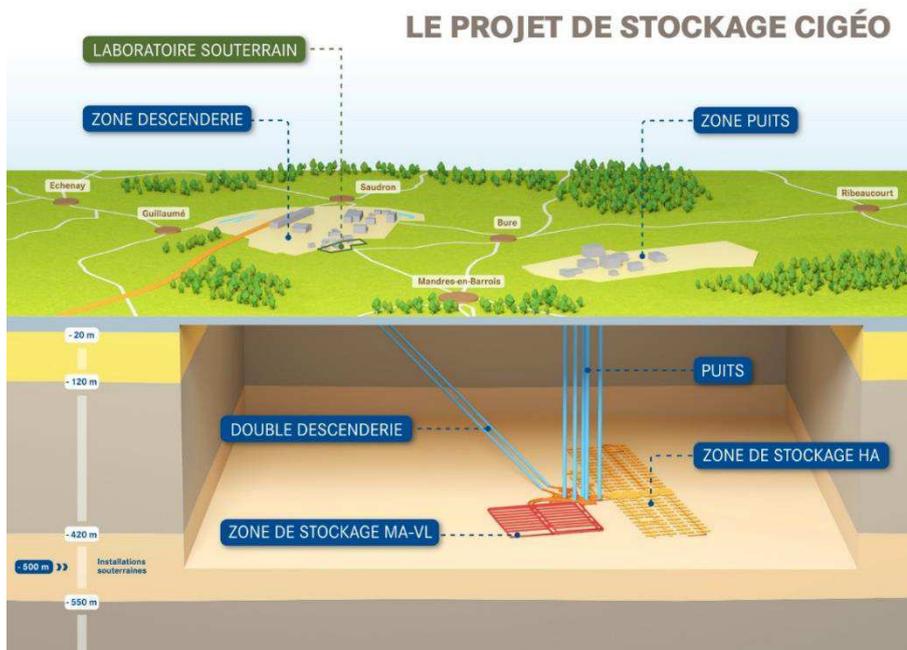


Figure I.2. Représentation du projet Cigéo [AND2017b]

4. Les déchets de haute activité

Les déchets de haute activité (HA) proviennent pour l'essentiel du traitement des combustibles usés des centrales nucléaires. Lors de ce traitement, les combustibles usés sont dissous dans une solution chimique afin de séparer l'uranium et le plutonium des résidus non utilisables. L'uranium et le plutonium ainsi récupérés représentent 96 % du combustible usé et sont réutilisés pour fabriquer de nouveaux combustibles. Les résidus non utilisables représentant les 4 % restants constituent les déchets HA (figures I.3 et I.4). Ils sont composés de produits de fission (comme le césium 134 et 137 ou le strontium 90), de produits d'activation (comme le cobalt 60) et d'actinides mineurs (comme le curium 244 ou l'américium 241).



Figure I.3. Représentation de la composition d'un combustible nucléaire usé après traitement

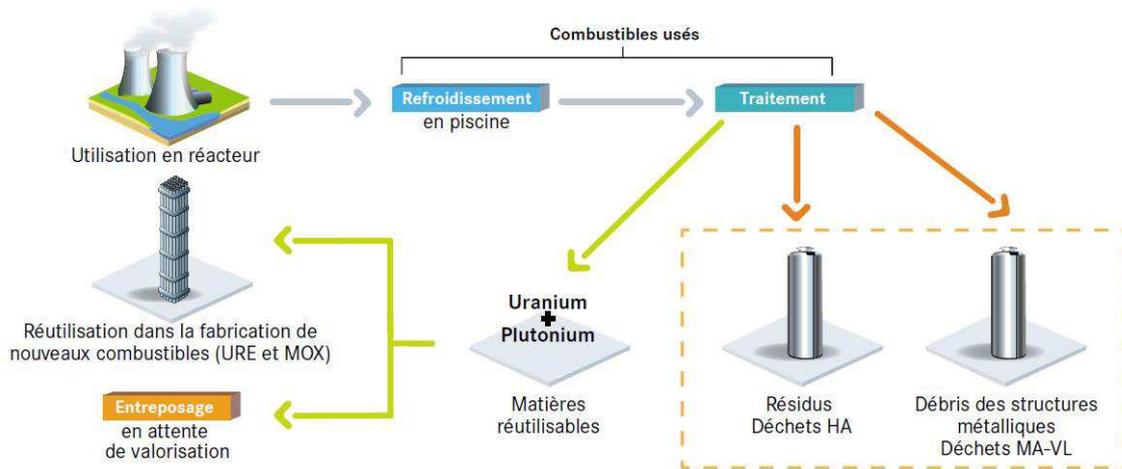


Figure I.4. Cycle de recyclage des combustibles nucléaires

Les déchets de haute activité (HA) ne représentent que 0,2 % en volume de l'ensemble des déchets radioactifs mais émettent 95 % de la radioactivité totale (figures I.5 et I.6). Fin 2016, les déchets HA représentaient 3650 m³.

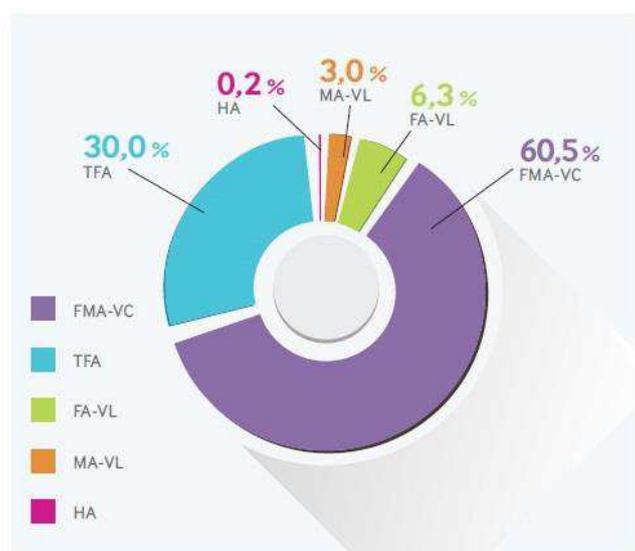


Figure I.5. Répartition des différents types de déchets radioactifs selon leurs volumes [AND2015a]

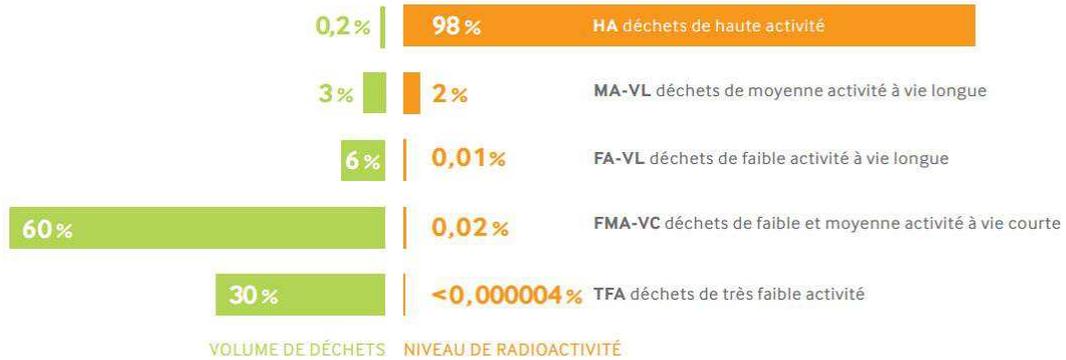


Figure 1.6. Niveaux de radioactivité des différents types de déchets radioactifs [AND2015a]

5. Conteneur de stockage des déchets HA

Les déchets HA sont aujourd’hui confinés dans une matrice en verre. Ces déchets vitrifiés sont coulés dans des fûts en inox qui constituent les colis primaires (figure 1.7). Après une période de décroissance thermique en entreposage, ces colis sont prévus pour rejoindre à terme le site de stockage Cigéo. Avant stockage, ces colis primaires fortement irradiants et exothermiques seront conditionnés dans des conteneurs de stockage. Ces derniers ont pour fonction de protéger les déchets HA vitrifiés d’une arrivée d’eau pendant la phase dite « thermique », c’est-à-dire jusqu’à ce que la température du verre soit de l’ordre de 70 à 50°C. Cette période peut atteindre 500 à 1000 ans. Cette fonction conduit à attribuer une exigence d’étanchéité au conteneur de stockage. Leur conception doit par ailleurs permettre la mise en alvéole et autoriser un retrait sur une durée a minima séculaire. Le choix actuel s’est porté sur un conteneur de stockage en acier non allié (figure 1.8).



Figure 1.7. Colis en acier inoxydable [AND2012]



Figure 1.8. Conteneur en acier non allié [AND2012]

Chapitre II : Problématique

Comme mentionné dans le chapitre I §2, la solution de référence actuelle pour le stockage des déchets HA est un conteneur en acier non allié (figure I.7). La corrosion en conditions anoxiques de ces conteneurs métalliques peut générer des quantités non négligeables d'hydrogène dans le dispositif de stockage. Une des voies d'optimisation du stockage est de développer et étudier des matériaux alternatifs aux matériaux métalliques de l'alvéole HA (R&D actuellement en TRL 3 à 4). Ces matériaux doivent répondre aux mêmes exigences que celles requises pour les matériaux actuellement définis et devront, de plus, être relativement inertes vis-à-vis de l'altération des déchets et de l'argilite du site. A l'Andra, la faisabilité d'un conteneur de stockage en céramique fait l'objet d'études depuis 2007 avec la société Porcelaine Pierre Arquié. Ces développements ont montré la faisabilité du corps et du couvercle d'un colis de stockage à l'échelle ½ et d'épaisseur 4 cm, en céramique alumino-silicatée répondant aux exigences d'étanchéité, de tenue mécanique et de résistance chimique du cahier des charges (figure II.1) [AND2013]. Ce matériau, dont les pièces nécessaires à l'étude seront fournies par la société Porcelaine Pierre Arquié, est donc fixé dans le cadre de cette étude, et sera décrit au chapitre IV.§1.

Le verrou technologique actuel est d'assurer la fermeture de ces conteneurs céramiques en répondant aux exigences d'étanchéité, de tenue mécanique et de température de mise en œuvre liées à l'application. Une solution développée par l'Andra est de réaliser un scellement du corps du conteneur avec le couvercle du conteneur en utilisant un verre (Figure II.2).



Figure II.1. Prototype d'un conteneur en céramique [AND2013]

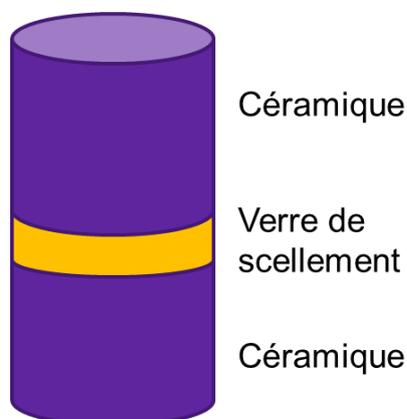


Figure II.2. Assemblage céramique-verre-céramique

La problématique dans laquelle s'inscrit particulièrement ce travail de thèse est de développer un procédé permettant de réaliser l'assemblage entre le corps et le couvercle du conteneur par ce verre tout en respectant le cahier des charges suivant :

- la température de scellement ne doit pas excéder 800°C (afin de ne pas endommager la matrice vitreuse de conditionnement des déchets à l'intérieur du colis primaire) ;
- le coefficient de dilatation thermique du verre de scellement doit être proche de celui de la céramique ;
- l'assemblage doit également avoir une bonne résistance mécanique, une résistance à l'irradiation et à la lixiviation et doit être imperméable.

Le procédé de chauffage est une problématique forte du fait de la température maximum de scellement, imposée par la présence du déchet vitrifié à l'intérieur du colis primaire. Il paraît raisonnable, d'un point de vue faisabilité ainsi que d'un point de vue économique, de s'orienter vers un chauffage localisé sur la zone de scellement. Une voie possible a fait l'objet de projets dont celui de la présente thèse : le chauffage par micro-ondes. Le chauffage par micro-ondes est une solution qui paraît possible car étant sélectif, il permet d'obtenir un chauffage localisé. En effet, comme nous le développerons au paragraphe suivant consacré à l'état de l'art, les matériaux diélectriques, comme la plupart des céramiques et des verres, peuvent interagir avec les micro-ondes et ainsi chauffer dans leur volume. Il est ainsi possible d'imaginer un dispositif industriel qui viendrait appliquer un champ micro-ondes autour de la jonction corps-couvercle sur quelques centimètres de hauteur pour effectuer un scellement par fusion du verre.

Une étude préalable à cette thèse, dans le cadre du consortium NEEDS-Déchets, nommée projet SCELLMO, a effectivement montré la faisabilité d'assembler des pièces de la céramique Andra, par l'intermédiaire d'un verre, sous champ micro-ondes. Cette étude, ainsi que ma thèse, se situent très en amont d'un procédé industriel. Dans cette phase de faisabilité et de compréhension des phénomènes, il a été décidé de travailler à l'échelle du laboratoire selon les contraintes suivantes portant sur :

- **La géométrie des assemblages** : la dimension des échantillons doit être compatible avec les fours utilisés, et permettre la préparation pour les analyses ; ainsi, le choix s'est porté sur des pastilles de diamètre 40 à 60 mm, et de hauteur 5 à 10 mm. Cette géométrie permet des découpes pour les observations microstructurales et l'obtention de barrettes de flexion.
- **Les dispositifs micro-ondes** : les dispositifs ne peuvent pas correspondre au projet industriel, trop complexe à réaliser pour cette phase amont. Ainsi, des fours de laboratoire (cavités multimode ou monomode, équipées de générateur de fréquence 2,45 GHz ou 915 MHz) ont été utilisés.

Rappel sur le projet SCELLMO [AND2015b]

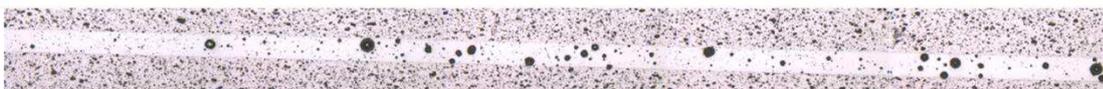
Le travail du projet SCELLMO a consisté dans un premier temps à choisir des verres compatibles avec le cahier des charges :

- point de fusion assez bas (700 – 900°C),
- coefficient de dilatation faible compris entre 56.10^{-7} et $66.10^{-7} K^{-1}$ (compatible avec celui de la céramique Andra $\approx 60.10^{-7} K^{-1}$).

Une première approche a été de considérer des verres commerciaux (Johnson Matthey, Ceradel et Solargil). Parmi eux, le seul qui sera finalement retenu pour cette thèse est fourni par Johnson Matthey, au vu de la réfractarité et de la résistance à la lixiviation des autres verres sélectionnés. Pour compléter le panel, le travail s'est vite orienté vers des verres faits à façon élaborés par la

cristallerie Saint-Paul, verre borosilicaté ou plus original à base d'oxyde de zinc et de bismuth. Les verres étant choisis, le projet SCELLMO a consisté à mettre au point un creuset pour cuire aux micro-ondes (cavité multimode, 2,45 GHz), puis tester des cycles thermiques pour assembler des demi-disques de diamètre 40 mm et de hauteur 5 mm, donc des échantillons assez petits pour être découpés et polis. La qualité des interfaces a été ainsi estimée. Des exemples de jonctions sont donnés (figure II.3) : la zone entre les pastilles étant bien remplie, la jonction est continue, mais beaucoup de bulles sont présentes.

Verre borosilicaté REL063 - 700°C 5 min



Verre riche en ZnO REL064 - 680°C 5 min

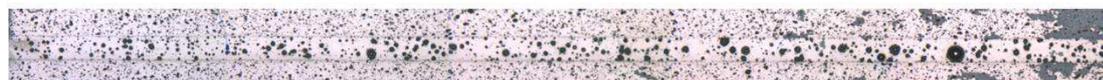


Figure II.3. Coupe d'assemblages issus du projet SCELLMO

Le projet Scellmo a donc permis de montrer la faisabilité du scellement de demi-disques de la céramique Andra par chauffage micro-ondes. Un choix de verres correspondant au cahier des charges a été fait, en considérant une partie des critères (accord dilatométrique et point de fusion, et pour partie la tenue à la lixiviation), ceci constitue le point de départ de la présente étude.

Dans le chapitre suivant, nous exposerons l'état de l'art concernant les divers aspects de notre travail.

Chapitre III : Etat de l'art

A la lumière de la problématique que nous venons d'exposer, et de façon à appréhender notre travail clairement, nous proposons ici un rappel succinct sur le principe du chauffage par micro-ondes des matériaux céramiques, et un état de l'art sur les assemblages de ces matériaux, en particulier sur les travaux utilisant cette technique.

1. Chauffage micro-ondes

1.1. Définition des micro-ondes

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques composées d'un champ électrique E et d'un champ magnétique H , orthogonal l'un à l'autre. Une onde plane du champ électromagnétique est définie par les deux vecteurs orthogonaux (figure III.1) :

- le vecteur du champ électrique E ;
- le vecteur du champ magnétique H .

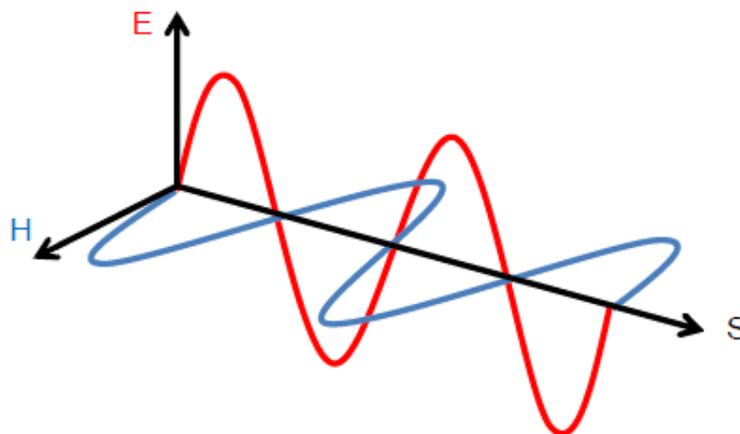


Figure III.1. Ondes transverses électromagnétiques (TEM) dans un milieu sans perte d'énergie [ZYM2012]

Remarque : Dans un milieu infini sans perte d'énergie, E et H sont en phase.

La fréquence des micro-ondes est comprise entre 300 MHz et 300 GHz soit pour des longueurs d'ondes comprises entre 1 mm et 1 m. Les fréquences utilisées (fréquences autorisées par l'Agence Nationale des Fréquences (ANFR)) pour le traitement des matériaux sont spécifiques : 915 MHz ; 2,45 GHz ; 5,8 GHz ; 24,125 GHz.

Les micro-ondes sont une énergie d'ondes qui est convertie en énergie thermique en fonction du type d'interaction avec les matériaux cibles. Le traitement d'un matériau par micro-ondes dépend de ses propriétés diélectriques et magnétiques, car les composantes du champ électrique et du champ magnétique interagissent avec le matériau au cours de l'interaction [CLA1996]. Afin de

comprendre l'interaction des micro-ondes avec les matériaux, il est nécessaire d'apporter des éléments sur la théorie de l'interaction micro-ondes/matière.

1.2. Interaction micro-ondes/matière

Les champs électromagnétiques des micro-ondes jouent un rôle primordial dans la génération de chaleur au niveau atomique à l'intérieur des matériaux lors de l'interaction micro-ondes/matière. Les propriétés des matériaux déterminent finalement l'effet du champ électromagnétique sur les matériaux en termes de caractéristiques d'absorption d'énergie. Par conséquent, la physique des phénomènes d'interaction et les relations des propriétés des matériaux avec les caractéristiques électromagnétiques des micro-ondes revêtent une importance primordiale dans le traitement des micro-ondes. Dans les sections suivantes, le modèle mathématique pour l'estimation de l'absorption de puissance, la signification des équations de base dans la conception de la cavité micro-onde et les principes des interactions micro-ondes/matière sont brièvement présentés.

1.2.1. Modèle de la puissance absorbée

Différents modèles d'absorption d'énergie prenant en compte les effets perméables des facteurs du chauffage des matériaux lors du traitement par micro-ondes ont été développés [ZHA2003, CAM2005, YAN2001, RAT2006, ZHO1995, CHA2012, GUP2007, KUB2005, AYA1991]. Le modèle le plus simple développé en combinant les équations de Maxwell des champs électromagnétiques, leur signification vis-à-vis de la géométrie de la cavité micro-onde et les principaux paramètres affectant l'absorption d'énergie sont présentés ici.

1.2.1.1. Equations de Maxwell et tangente de perte

Le couplage micro-ondes est régi par un ensemble de relations appelées les équations de Maxwell [ZHA2003]. Ces équations donnent la variation des champs électriques et magnétiques en fonction du temps et des propriétés des matériaux responsables de l'absorption d'énergie. Les équations sont données comme suit :

$$\nabla \times \mathbf{E} = j\mu\omega\mathbf{H} \quad (1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -j\omega\epsilon_0\epsilon^*\mathbf{E} \quad (2)$$

$$\nabla \cdot (\epsilon\mathbf{E}) = 0 \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad (4)$$

où \mathbf{E} et \mathbf{H} sont le champ électrique (V.m^{-1}) et le champ magnétique (A.m^{-1}), ϵ^* la permittivité complexe (F.m^{-1}) du matériau, ϵ la permittivité (F.m^{-1}), ϵ_0 la permittivité (F.m^{-1}) du vide, μ la perméabilité magnétique (H.m^{-1}), ω la fréquence angulaire égale à $2\pi f$ (s^{-1}), f la fréquence (s^{-1}) des micro-ondes et j l'unité imaginaire.

La permittivité complexe est définie par la relation :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$$

La permittivité complexe d'un matériau non magnétique est le paramètre principal qui décrit le niveau de génération de chaleur due à l'interaction des micro-ondes avec le matériau [SPA1964, GAB1998, RAT2006, CHA2012]. Ici, ϵ' est la partie réelle de la permittivité complexe qui représente la quantité d'énergie électrique pouvant être stockée dans le matériau chauffé et est appelée constante diélectrique, tandis que, ϵ'' est la partie imaginaire appelée facteur de perte diélectrique et représente l'aptitude du matériau chauffé à dissiper l'énergie des micro-ondes. Tous deux sont dépendants de la fréquence. Les propriétés diélectriques varient également en fonction de la température : les matériaux transparents peuvent devenir des matériaux absorbants à partir d'une certaine température.

Plus le facteur de perte diélectrique ϵ'' est élevée, plus le matériau dissipe l'énergie micro-onde sous forme de chaleur, plus le chauffage est rapide. Réciproquement, plus le facteur de perte diélectrique ϵ'' est faible, plus le chauffage est lent.

On définit la tangente de perte comme suit :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

Ce sera une propriété qui influe fortement la puissance micro-onde absorbée par un matériau.

Si $\tan \delta$ tend vers 1, le matériau est dit absorbant.

Si $\tan \delta$ tend vers 0, le matériau est dit transparent.

Les valeurs des propriétés diélectriques de quelques matériaux sélectionnés sont présentées dans le tableau III.1.

Table 1
Microwave properties of some selected materials.

Materials	Material properties		
Polymers (at 2.45 GHz) [20]	ϵ'	ϵ''	D_p (mm)
Polystyrene (25 °C)	2.55	0.0008	76.193
PVC (20 °C)	2.85	0.016	4028
Natural rubber (25 °C)	2.2	0.01	5777
Teflon (20 °C)	2.1	0.001	56,444
Soda lime glass (20 °C)	6.0	1.20	79.9
Quartz (fuzzed) (20 °C)	4.0	0.001	77,900
Ceramics (at 2.45 GHz) [20]	ϵ'	ϵ''	D_p (mm)
Alumina (25 °C)	8.9	0.009	12,563
Zirconium oxide (20 °C)	-	-	8000
Silicon carbide (20 °C)	9.66	0.02898	40
Metals (at 2.45 GHz)	μ_r [181]	ρ [182] ($10^{-8} \Omega$)	D_s^* (μm)
<i>Diamagnetic</i>			
Ag	0.9999980	1.6	1.29
Cu	0.9999992	1.72	1.33
<i>Paramagnetic</i>			
Pt	1.0000210	11.1	3.39
Al	1.000016	2.78	1.70
<i>Ferromagnetic</i>			
Ni	600	8.7	0.12
MS (0.2% C)	2000	13	0.08
Fe (0.2% impurity)	5000	10	0.05
Advanced materials			
PMC [183] (at 6.4–6.7 GHz)	ϵ'	ϵ''	PT (v%)
<i>Matrix: Thermoplastic (ABS)</i>			
<i>Fillers</i>			
Barium titanate (30 v%)	8.33	0.29	-
Copper powder (35 vol.%)	14.43	0.46	>35
Carbon black powder (20 v%)	10.45	3.75	15
Carbon fibers (15 vol.%)	8.33	1.4	18
SS fibers (5–10 v%)	-	-	10
CMC [184] (at 10 kHz)	ϵ_r	$\tan\delta$ ($=\epsilon''/\epsilon'$)	
<i>Matrix: Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃/MgO/Al₂O₃</i>			
<i>Fillers: ZnO (25 °C) (1, 10 & 20 wt%)</i>	1459, 975 & 818	0.0122, 0.0045 & 0.0082	-
MMC [185]			C (MS/m)
<i>Matrix: Al</i>			
<i>Fillers: CNT (0 & 15 vol.%)</i>	-	-	33.9 & 32.1

PF – percolation threshold (A certain volume percentage of conductive filler in non-conductive matrix, after which conductive networks are formed.), MS – mild steel, SS – stainless steel, v – volume, wt – weight, C – conductivity. * D_s values are calculated on the basis of μ_r and ρ values. Unavailable or unclear values have been presented as “-”.

Tableau III.1. Propriétés diélectriques de quelques matériaux [MIS2016]

Les équations de Maxwell peuvent être résolues analytiquement/numériquement avec des conditions aux limites appropriées pour connaître la distribution des champs électrique et magnétique à l'intérieur d'une géométrie connue de cavité micro-onde [STU2010]. La connaissance de la répartition du champ électromagnétique à l'intérieur d'une cavité micro-onde aide à positionner correctement le matériau cible (charge), ce qui assure un traitement plus rapide [THO1999]. Ces positions correspondent à un champ électromagnétique élevé qui permet un meilleur couplage des micro-ondes avec les matériaux [SAL1999, MET1983, STU2010]. Dans les fours monomodes, la taille de la cavité équivaut à une longueur d'onde et sa conception est basée sur la résolution des équations de Maxwell pour prendre en charge un mode résonant [MET1983]. A l'opposé, la conception des fours multimodes repose souvent sur des essais et des erreurs, sur l'expérience et sur l'intuition [THO1999, MET1983], et les dimensions sont beaucoup plus grandes qu'une longueur d'onde. Les fours multimodes ont un plus grand nombre de points chauds (points d'intensité électromagnétique élevée dits constructifs) que les fours monomodes [SAL1999, MET1983]. Les fours multimodes fournissent un champ électromagnétique plus homogène grâce à un plateau tournant à l'intérieur de la cavité [THO1999, LEO2010]. Par conséquent, la conception de la cavité multimode donnerait lieu à un chauffage relativement plus uniforme à l'intérieur du matériau. De plus, les dimensions croissantes d'une cavité micro-onde peuvent accueillir un nombre accru de points chauds à l'intérieur de celle-ci [THO1999, SAL1999, MET1983], ce qui facilite la possibilité de charge plus importante. Cependant, à mesure que la taille du matériau augmente en fonction de l'augmentation de la taille de la cavité, le chauffage des matériaux devient de moins en

moins uniforme. Ceci peut être attribué à la formation de plusieurs points chauds à l'intérieur du matériau [STU2010].

1.2.1.2. Pénétration des micro-ondes

La puissance micro-onde absorbée dans un matériau est la puissance dissipée due aux champs électrique et magnétique de l'énergie micro-onde qui pourrait être représentée par de l'énergie convertie à l'intérieur d'un matériau chauffé. Ainsi, la puissance absorbée par un matériau est influencée de manière significative par la profondeur à laquelle les micro-ondes y pénètrent. Cependant, les micro-ondes ne peuvent pénétrer à l'intérieur de la même manière dans tous les matériaux. La pénétration des micro-ondes à l'intérieur d'un matériau non métallique est définie en terme de «profondeur de pénétration» (distance de la surface du matériau à laquelle l'intensité du champ diminue d'un facteur 1/e), exprimée mathématiquement par la relation suivante [RAT2006, CHA2012, GUP2007, KUB2005] :

$$d_p = \frac{c}{2\sqrt{2}\pi f \cdot \sqrt{\epsilon''} \cdot [\sqrt{1 + \tan^2 \delta}]^{\frac{1}{2}}} \quad (5)$$

Dans le cas des métaux, la pénétration des micro-ondes à l'intérieur du matériau est presque négligeable dans des conditions normales. Par conséquent, la profondeur correspondante est appelée «profondeur de peau» et est définie comme suit [GUP2007, KUB2005] :

$$D_s = \frac{1}{\sqrt{(\pi f \mu \sigma)}} = 0.029(\rho \lambda_0)^{0.5} \quad (6)$$

où σ est la conductivité électrique ($S.m^{-1}$), ρ la résistivité électrique ($\Omega.m$) et λ_0 (m) la longueur d'onde incidente.

1.2.1.3. Puissance absorbée

La puissance absorbée lors du chauffage par micro-ondes dépend des caractéristiques électromagnétiques et de l'épaisseur (propriétés volumiques) du matériau cible. Dans le cas de sections minces de matériaux magnétiques, la puissance absorbée par unité de volume ($W.m^{-3}$) de matériau peut être estimée à [SAL1999, SPA1964, GUP2007] :

$$P = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' E_{rms}^2 + 2\pi f \mu_0 \mu'' H_{rms}^2 \quad (7)$$

où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide ($H.m^{-1}$), μ'' le composant imaginaire de la perméabilité magnétique ($H.m^{-1}$) et également appelé facteur de perte magnétique, E_{rms} la moyenne quadratique du champ électrique ($V.m^{-1}$) et H_{rms} la moyenne quadratique du champ magnétique ($A.m^{-1}$).

Les facteurs $2\pi f E_{rms}^2$ et $2\pi f H_{rms}^2$ sont indépendants des propriétés du matériau pour les matériaux non magnétiques et magnétiques, respectivement, mais ils sont liés au four micro-onde spécifique utilisé à une puissance donnée. Dans le cas des matériaux non magnétiques, μ'' est négligeable et par conséquent, la contribution du champ magnétique à l'absorption de puissance peut être négligée et l'équation (7) se réduit à un seul terme ($P = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' E_{rms}^2$). À mesure que la température du matériau augmente avec le temps, toutes les propriétés du matériau varient, ce qui influe sur la puissance absorbée.

De même, la puissance absorbée dans les sections épaisses peut être estimée à l'aide de la loi de Lambert, exprimée par l'équation suivante [CAM2005, YAN2001, ZHO1995] :

$$P_y = P_0 e^{(-2\alpha y)} \quad (8)$$

où P_0 est la puissance incidente (W) à la surface du matériau, y la distance (m) à laquelle la puissance doit être déterminée et α est appelé facteur d'atténuation (dB.m^{-1}).

La mesure expérimentale de la puissance absorbée à l'intérieur d'un matériau dans une cavité micro-onde est très difficile à déterminer en raison de la variation des intensités des champs électriques et magnétiques en fonction de la température et du temps. Cependant, le bilan énergétique peut être appliqué pour estimer le terme de puissance en utilisant une approche empirique [SAL1999, YAN2001, AYA1991] comme suit :

$$\Sigma m C \Delta T = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' E_{rms}^2 V t \quad (9)$$

où m est la masse (kg) du matériau, C la chaleur spécifique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) du matériau, ΔT ($^{\circ}\text{C}$) la différence de température, V le volume (m^3) du matériau et t le temps d'exposition (s). L'équation ci-dessus (9) indique que la quantité d'énergie générée dans les matériaux dépend de la masse par unité de volume (densité) du matériau en interaction avec le champ électromagnétique. En outre, la densité affecte les propriétés diélectriques et magnétiques (ϵ'' et μ'') des matériaux lors du chauffage par micro-ondes.

1.2.2. Comportement du matériau pendant l'interaction micro-ondes/matière

Les matériaux présentent des caractéristiques d'absorption des micro-ondes différentes lors de leur interaction avec les micro-ondes. Sur la base de ces caractéristiques, ils peuvent être classés en quatre groupes principaux [CLA2000] (tableau III.2 et figure III.2) :

- (i) Transparent : les matériaux isolants à faibles pertes traversés par les micro-ondes sans être absorbés (par exemple : Téflon, Quartz).
- (ii) Absorbant : les isolants à fortes pertes, c'est-à-dire les matériaux diélectriques dans lesquels les micro-ondes sont totalement absorbés ; ils sont appelés matériaux absorbants (par exemple : eau, SiC).
- (iii) Opaque : les isolateurs sans perte, c'est-à-dire les matériaux conducteurs dans lesquels les micro-ondes sont réfléchies sans ou avec une absorption d'énergie négligeable, présentent une profondeur de peau négligeable (par exemple : tous les métaux).
- (iv) Absorbants mixtes : les matériaux avancés, c'est-à-dire les matériaux composites ou multiphasiques dont au moins l'une des phases est un isolant à fortes pertes, tandis que les autres sont des isolants à faibles pertes. Cette catégorie de matériaux absorbe les micro-ondes par conversion d'énergie localisée.

Types d'ondes EM	Nomination matériaux	Types de matériaux
Réfléchies	Opaques	Matériaux conducteurs électriques
Traversant le matériau	Transparents	Matériaux diélectriques
Absorbées	Avec perte	

Tableau III. 2. Types d'interaction micro-ondes/matériaux

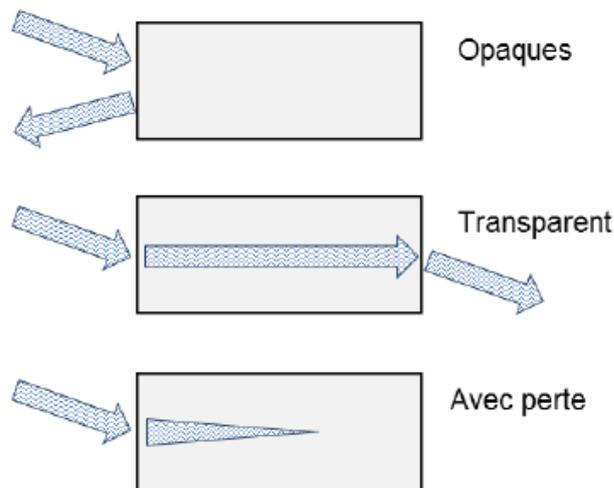


Figure III.2. Effet des propriétés du matériau sur le champ incident [ZYM2012]

1.2.3. Mécanismes de chauffage par micro-ondes

Le mécanisme de génération de chaleur lors de l'interaction micro-ondes/matière est complexe. Les composantes des champs électriques et magnétiques des micro-ondes agitent l'orientation, la position et le mouvement des dipôles, des électrons libres, de la paroi du domaine et du spin des électrons lors du chauffage des matériaux. Un ou plusieurs de ces phénomènes se produisent pendant l'interaction. Une brève discussion de ces mécanismes de chauffage, prenant en compte un petit volume de matériau, est présentée dans cette section.

1.2.3.1. Mécanismes de chauffage dans les matériaux non magnétiques

Les matériaux non magnétiques ne sont affectés que par la composante de champ électrique des micro-ondes. Les deux principaux mécanismes de perte pour les matériaux non magnétiques (tels que Al, Cu, l'eau, les polymères et la céramique) sont les pertes dipolaires et les pertes de conduction. Les pertes par conduction dominent dans les matériaux métalliques et à haute conductivité, tandis que les pertes dipolaires dominent dans les isolants diélectriques.

Nous développons ci-dessous l'absorption des micro-ondes dans les matériaux diélectriques (cas des céramiques).

On a vu que la génération de chaleur à l'intérieur d'un matériau lors de l'exposition aux micro-ondes nécessite une absorption d'énergie suffisante de l'énergie des micro-ondes par le matériau. L'absorption d'énergie micro-ondes dans les matériaux dépend de la disposition des atomes, de la nature des atomes et des niveaux d'énergie des électrons dans les matériaux. Ces niveaux d'énergie électronique sont appelés bandes de conduction, bandes interdites et bandes de valence. Ceux-ci garantissent la disponibilité des porteurs de charge qui sont affectés par le champ électromagnétique des micro-ondes. Ces porteurs de charge sont responsables de différents mécanismes de création de chaleur lors du chauffage des matériaux par micro-ondes. Outre ces

facteurs, les effets d'autres facteurs dominants sur l'absorption des micro-ondes dans différents matériaux ont été examinés.

Les isolants purs n'absorbent pas ou très peu d'énergie en raison d'un facteur de perte diélectrique très faible, ils sont donc transparents pour l'énergie micro-ondes. La bande interdite dans les isolants purs est large, ce qui limite tout mouvement des électrons de la bande de conduction à la bande de valence. Par conséquent, aucune polarisation n'est possible. Dans les isolants diélectriques, il existe une large bande interdite semblable aux isolants purs ; cependant, le matériau a la capacité de se polariser dans un champ électrique d'énergie micro-onde. La polarisation est une propriété clé des matériaux diélectriques qui facilite leur absorption d'énergie par micro-ondes. La polarisation dans les matériaux diélectriques [MET1983] est attribuée à - (a) la polarisation électronique due au déplacement des électrons autour des noyaux de diélectriques, (b) la polarisation atomique dans laquelle le déplacement relatif des noyaux crée une polarisation nette dans les matériaux diélectriques, (c) interfaciale, charge d'espace ou polarisation de Maxwell – Wagner due à l'accumulation de charge dans les interfaces de composants à système hétérogène dans des matériaux diélectriques et d) alignement des dipôles en raison de la tendance des dipôles à s'aligner dans la direction du champ électrique externe.

Bien que le facteur de perte diélectrique des matériaux diélectriques affecte l'absorption de puissance, un facteur de perte diélectrique élevé n'entraîne pas forcément une efficacité élevée de l'absorption de la puissance micro-ondes. Si la taille d'un matériau est beaucoup plus grande que la profondeur de pénétration, seule la surface sera chauffée et le reste du matériau sera chauffé par conduction. Ainsi, l'énergie micro-ondes absorbée par unité de volume sera faible [THO1999, ZHA2003]. La profondeur de pénétration dépend également de la fréquence de traitement par micro-ondes (équation (5)). L'augmentation de la fréquence des micro-ondes augmente l'absorption de puissance des micro-ondes par unité de volume de matériau. Ainsi, les fours multimodes assurent une meilleure uniformité tout en fonctionnant à des fréquences plus élevées ; cependant, une profondeur de pénétration moindre sera atteinte pour des fréquences élevées, comme nous le rappellerons plus loin [THO1999]. Cette discussion est valable pour le chauffage par micro-ondes à température modérée ; cependant, le chauffage par micro-ondes devient plus complexe à des températures plus élevées en raison de la dépendance en température des propriétés diélectriques des matériaux. Par exemple, le carbure de silicium (SiC) a un facteur de perte de $1,71 \cdot 10^{-3}$ à la température ambiante, mais il augmente à $27,99 \cdot 10^{-3}$ à la température de 695°C lors du chauffage micro-ondes à une fréquence de 2,45 GHz [SUT1992].

Après ces généralités sur les matériaux diélectriques, qui sont le cadre de notre étude, nous présentons maintenant brièvement l'ensemble des mécanismes d'absorption des micro-ondes, en premier lieu pour les matériaux non magnétiques. Rappelons que ces matériaux ne sont sensibles qu'à la composante électrique du champ micro-ondes.

a) Perte dipolaire (par mouvement des dipôles)

Comme nous l'avons mentionné plus haut, la perte dipolaire est plus efficace dans les matériaux isolants diélectriques dans lesquels des dipôles sont générés lorsqu'ils sont exposés à un champ électrique externe. Ces matériaux comprennent l'eau, la céramique, les composites à matrice

céramique (CMC), la composite à matrice polymère et les produits alimentaires. Le champ électrique oscillant crée une agitation des dipôles moléculaires lors du traitement de ces matériaux, comme indiqué à la figure III.3. La figure illustre la façon dont les dipôles moléculaires de l'eau (avec une polarité positive sur un atome d'hydrogène et une polarité négative sur un atome d'oxygène) se réorientent pour être en phase avec le champ électrique oscillant E . Des forces d'interaction inertielles, élastiques, de friction et moléculaires résistent à ces fréquents changements d'orientation de molécules, ce qui augmente l'énergie cinétique moléculaire et entraîne un chauffage volumique. L'augmentation de l'énergie cinétique de tous les dipôles dans le matériau augmente la température du matériau en peu de temps [CLA2000, SAL1999, MET1983, POZ2001, MOU2003, ZHA2003].

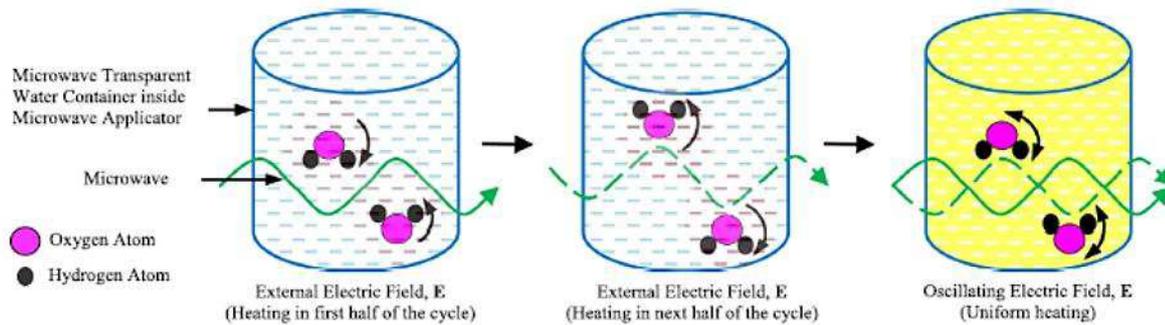


Figure III.3. Mécanisme de chauffage par perte dipolaire [MIS2016]

b) Perte par conduction

Le mécanisme de conduction est illustré à la figure III.4.

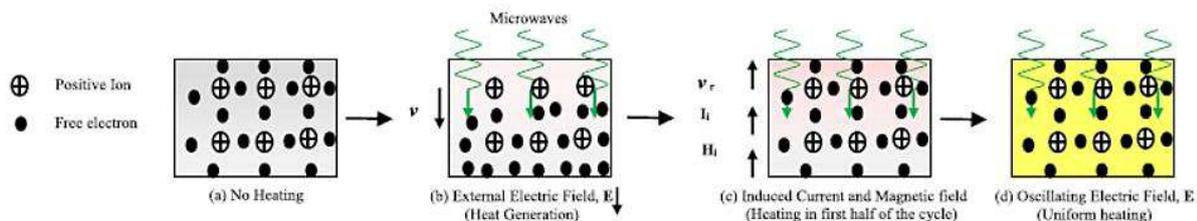


Figure III.4. Mécanisme de chauffage par perte par conduction [MIS2016]

La perte est significative dans le chauffage par micro-ondes de métaux purs, d'alliages métalliques et de semi-conducteurs, par exemple Cu, Al, Si, Fe, Ni et composites à matrice métallique (MMC). Ces matériaux ont des électrons libres (figure III.4a) qui commencent leur mouvement dans la direction du champ électrique externe E avec la vitesse v (figure III.4b). La conductivité de ces matériaux est très élevée ; par conséquent, le champ s'atténue rapidement à l'intérieur du matériau, ce qui induit un courant important (I_i), comme illustré à la figure III.4c. Ainsi, un champ magnétique induit (H_i) est développé, dans la direction opposée du champ magnétique externe, à l'intérieur du matériau. Le champ magnétique induit génère une force sur les électrons en mouvement qui pousse les électrons conducteurs en sens inverse à la vitesse v_r . Ainsi, une énergie cinétique est conférée aux électrons et le mouvement des électrons est limité par les forces d'interaction inertielles,

élastiques, de frottements et moléculaires. Le champ électrique oscillant provoque la répétition rapide de ce phénomène, ce qui génère un chauffage volumique et uniforme à l'intérieur du matériau, comme le montre schématiquement la figure III.4d [MET1983, POZ2001].

1.2.3.2. Mécanismes de chauffage dans les matériaux magnétiques

Les mécanismes de chauffage sont généralement actifs lors du chauffage par micro-ondes de matériaux magnétiques tels que le fer, le nickel et le cobalt. Ces matériaux sont affectés à la fois par le champ électrique et le champ magnétique. Le champ électrique communique un mouvement aux électrons libres, tandis que le champ magnétique affecte le spin de l'électron, la paroi du domaine et l'orientation des domaines. Les mécanismes de chauffage par pertes dans les matériaux magnétiques sont possibles par pertes de conduction associées à des pertes magnétiques telles que des pertes par hystérésis, par courants de Foucault, par résonance de paroi de domaine ou résonance de spin électronique [POZ2001, MOU2003, SPA1964].

a) Perte par hystérésis

La perte par hystérésis est due à la perturbation induite par le champ magnétique externe dans l'orientation des domaines magnétiques. Le phénomène est illustré schématiquement à la figure III.5.

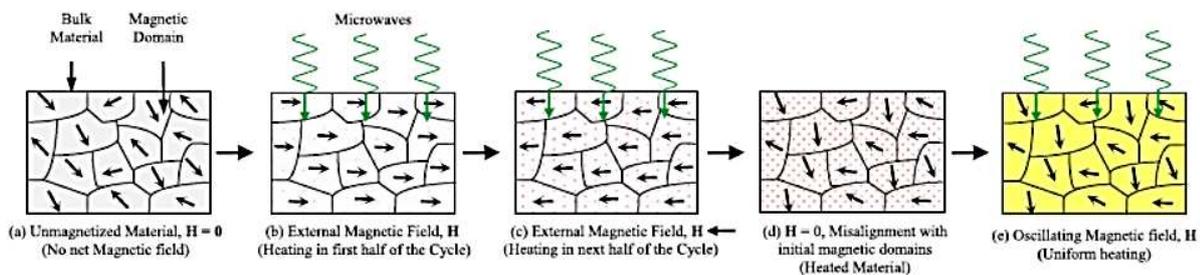


Figure III.5. Perte par hystérésis lors du chauffage micro-ondes [MIS2016]

Un moment magnétique est toujours associé au domaine magnétique en raison du grand nombre d'électrons en rotation dans le domaine et du champ causé par l'anisotropie des grains sur chaque électron. Les domaines sont orientés à l'intérieur des matériaux magnétiques aléatoirement de telle sorte que l'effet magnétique net du matériau soit nul (figure III.5a). Les domaines tentent de s'aligner dans la direction du champ magnétique externe (H) appliqué (figure III.5b). Si le champ magnétique externe change à nouveau de direction, les domaines se réalignent dans les directions du champ (figure III.5c). Après annulation du champ magnétique, il n'y a pas de retour des domaines à leur direction initiale, comme le montre la figure III.5d. En raison de ce désalignement, une partie de l'énergie magnétique est convertie en chaleur. Ainsi, le champ magnétique oscillant impose un phénomène d'hystérésis qui dissipe l'énergie thermique de manière uniforme (figure III.5e) dans les matériaux magnétiques lorsqu'ils suivent une boucle d'hystérésis B – H. Le chauffage est uniforme au cours de ce mécanisme et est influencé par la porosité, la taille des grains et les impuretés ainsi que par les propriétés intrinsèques des matériaux [POZ2001, MOU2003].

b) Perte par courant de Foucault

Le mécanisme de chauffage dû au courant de Foucault est illustré à la figure III.6.

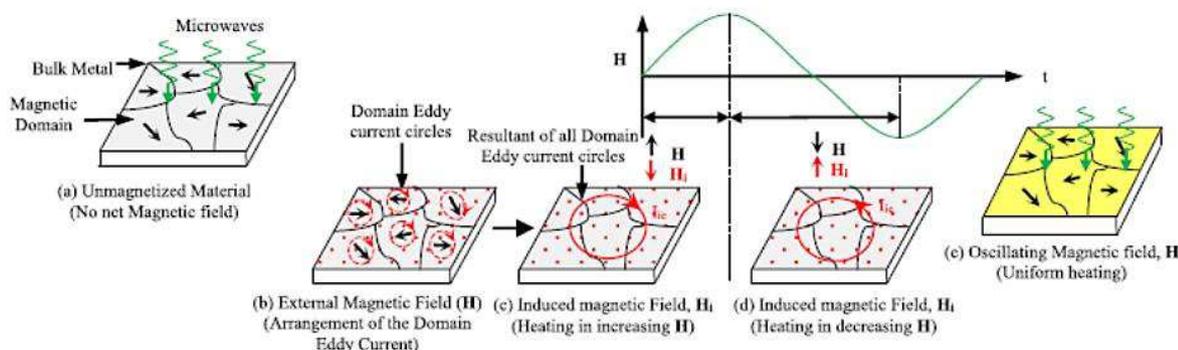


Figure III.6. Perte par courant de Foucault lors du chauffage micro-ondes [MIS2016]

Cette perte est possible dans tout type de conducteur (figure III.6a) dans des champs magnétiques variables. En présence d'un champ magnétique externe (H), des courants de Foucault sont induits sous forme de boucles fermées (figure III.6b) sur tous les domaines magnétiques présents dans la couche superficielle d'un conducteur. Ces courants de Foucault s'opposent à toute modification du champ magnétique externe. Un courant de Foucault résultant induit (I_{ie}) pour le matériau peut être considéré comme un effet résultant de tous les courants de Foucault induits. Si un champ magnétique externe (H) sur la boucle augmente, le courant de Foucault résultant induit un champ magnétique (H_i) dans la direction opposée (figure III.6c) qui réduit le champ magnétique résultant interne. Le courant (I_{ie}) induit alors un champ magnétique (H_i) pour augmenter le champ magnétique interne lorsque le champ magnétique externe d'une boucle diminue (figure III.6d). En raison de ces changements dans la direction du courant induit, de l'énergie est perdue sous forme de chaleur (figure III.6e). Le champ magnétique oscillant répète ce mécanisme rapidement et un chauffage uniforme du matériau est développé. L'influence des courants de Foucault sur le champ magnétique externe est négligeable lorsque la profondeur de peau du matériau est grande par rapport à la taille du matériau ; cependant, dans les matériaux épais dont l'épaisseur de peau est inférieure à l'épaisseur du matériau, la perte par courant de Foucault augmente avec l'augmentation de la température [POZ2001, MOU2003].

c) Pertes résiduelles

Il existe d'autres pertes, appelées «pertes résiduelles» ; les principaux contributeurs à ces pertes sont difficiles à identifier, mais comprennent le déplacement des parois du domaine ou des perturbations dans le spin de l'électron en présence d'un champ magnétique externe [MOU2003]. Les phénomènes de résonance dans un matériau magnétique sont dus à deux mécanismes distincts : la résonance de paroi et le spin de l'électron, également connu sous le nom de résonance ferromagnétique (FMR) [MOU2003, SPA1964].

Perte par résonance de paroi de domaine

Le mécanisme de chauffage concerné est illustré à la figure III.7.

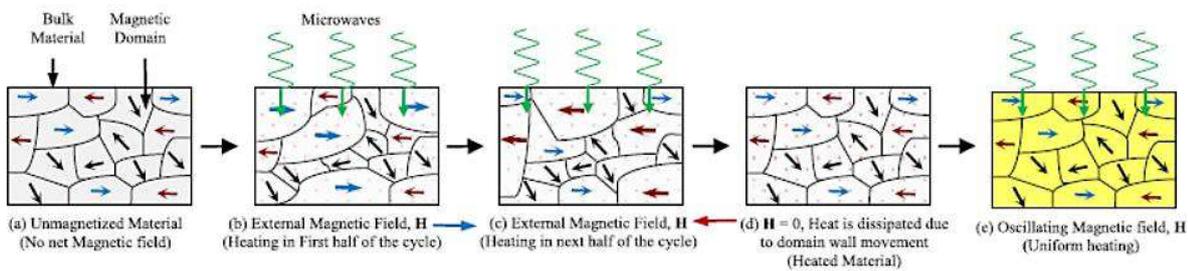


Figure III.7. Perte par résonance de paroi de domaine [MIS2016]

En l'absence de champ magnétique externe H , le champ magnétique interne dans les matériaux est nul (figure III.7a). Le champ magnétique externe étend les domaines initialement alignés dans sa direction ; cependant, les domaines qui ne sont pas alignés dans la direction du champ magnétique sont « contractés » (figure III.7b). Un nouveau changement de direction du champ magnétique externe favorise l'expansion des domaines parallèles à sa nouvelle direction, tandis que d'autres domaines se contractent (figure III.7c). Lorsque le champ magnétique externe s'annule, les parois du domaine reprennent leur forme initiale (figure III.7d). Ainsi, les domaines parallèles à la direction du champ magnétique externe croissent aux dépens d'autres domaines non parallèles. Ce mouvement de paroi de domaine en présence d'un champ magnétique oscillatoire provoque des effets de frottement et d'inertie qui sont les causes principales de la dissipation de chaleur et du chauffage uniforme dans les métaux magnétiques massifs (figure III.7e) [MOU2003, SPA1964].

Perte lié au spin de l'électron (ou FMR)

Le mécanisme de perte de résonance ferro-magnétique (FMR) est prédominant dans les matériaux ferromagnétiques en raison du spin des électrons. Le mécanisme est expliqué schématiquement sur la figure III.8.

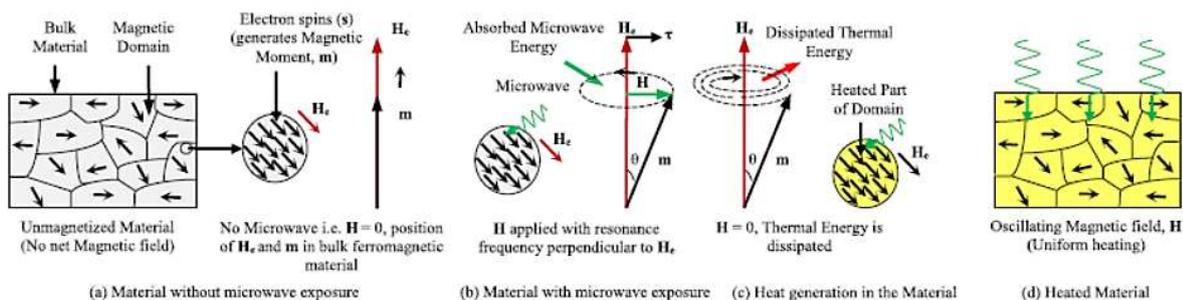


Figure III.8. Perte lié au spin de l'électron [MIS2016]

Une petite zone de domaine contient de nombreux électrons en rotation qui génèrent un moment magnétique interne associé à un moment cinétique (m), comme indiqué sur la figure III.8a. Un champ magnétique interne (H_e) est également développé en raison du champ sur chaque électron, lié à l'anisotropie des grains (figure III.8b). En l'absence de champ magnétique externe (H), H_e et m seront parallèles et s'aligneront l'un à l'autre en gardant l'énergie du système au minimum. Si un matériau

ferromagnétique est exposé aux micro-ondes de telle sorte qu'un champ magnétique (H) est appliqué perpendiculairement au champ interne (H_e) à la fréquence de résonance, un couple agit toujours dans la direction de H sur m (moment magnétique angulaire) de manière à ouvrir un angle θ , comme illustré à la figure III.8b. En conséquence, l'énergie des micro-ondes sera absorbée par le matériau. Si le champ micro-onde est supprimé, m revient à sa position initiale par un mouvement en spirale, qui provoque une énergie thermique, jusqu'à ce qu'il soit parallèle et aligné avec H_e (figure III.8c). Le champ magnétique oscillatoire répète ce mécanisme rapidement et chauffe le matériau de manière uniforme, comme présenté à la figure III.8d [MOU2003, SPA1964].

1.3. Techniques de chauffage micro-ondes et modes de transfert de chaleur

Le chauffage conventionnel est un chauffage par transport de chaleur à partir d'un élément chauffant. Dans ce type de chauffage, la température est plus élevée sur les faces de l'échantillon qu'au cœur.

Le chauffage micro-ondes est un chauffage dit « volumique », de part les mécanismes décrits plus haut, car la température est plus élevée au cœur de l'échantillon qu'en surface. Il est également sélectif c'est-à-dire que seuls les matériaux qui absorbent l'énergie du champ électro-magnétique (EM) sont directement chauffés. Il peut être aussi hybride, si l'on combine l'effet des deux chauffages.

Remarque : la plupart des matériaux céramiques n'absorbent pas ou peu l'énergie du champ EM à T_{amb} .

1.3.1. Modes de transfert de chaleur

Les paragraphes suivants détaillent ces modes de chauffage par micro-ondes, illustrés sur la figure III.9.

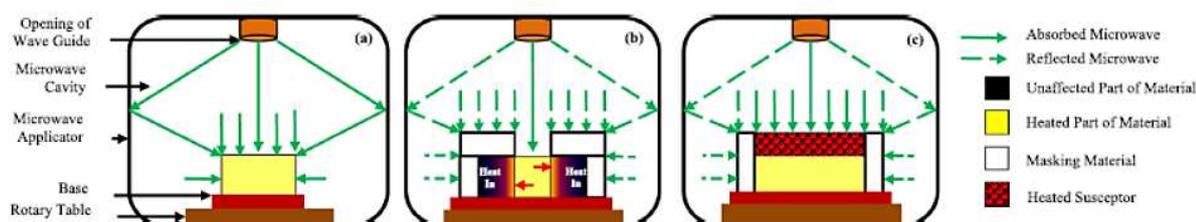


Figure III.9. Modes de chauffage micro-ondes : a) chauffage direct, b) chauffage sélectif et c) chauffage hybride [MIS2016]

1.3.1.1. Chauffage direct

La technique de chauffage direct est utilisée pour chauffer des matériaux directement exposés aux micro-ondes, par exemple des céramiques, des produits alimentaires, des poudres métalliques (figure III.9a). En chauffage direct, les micro-ondes doivent coupler facilement avec les matériaux et génèrent ainsi de la chaleur à l'intérieur du matériau traité. Le gradient de température inhérent au

chauffage par micro-ondes peut provoquer une surchauffe du matériau avec la formation de points chauds aux endroits où l'intensité du champ est maximale, conduisant à une carte thermique plus ou moins complexe [SPO1995]. Les instabilités thermiques lors du traitement de Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_3O_4 , β -alumine, ZrO_2 , etc. par cette technique peuvent provoquer des propriétés non uniformes et des fissurations [BIR1998, FLI2000, SPO1995].

1.3.1.2 Chauffage sélectif

La technique de chauffage sélectif est un type spécial de chauffage direct avec certaines contraintes, comme illustré à la figure III.9b. Un outillage spécial est utilisé pour l'exposition partielle du matériau aux micro-ondes pour des besoins spécifiques, tels que l'assemblage. Le matériau à traiter est recouvert d'un matériau de masquage lorsqu'il n'est pas nécessaire de l'exposer aux micro-ondes. L'avantage de cette technique est que la partie désirée du matériau peut être chauffée sans perturber les propriétés du reste du volume. Dans notre travail, nous n'utiliserons pas cette technique, qui pourrait être envisagée dans un cadre industriel, pour localiser la zone de chauffage au niveau du scellement.

1.3.1.3. Chauffage hybride

Afin de réduire les hétérogénéités de températures liées au chauffage direct par micro-ondes, une technique de chauffage hybride (figure III.9c) a été développée [DEL2005, ARA1999, JAN1992]. Plus tard, cette technique, également appelée chauffage hybride par micro-ondes, a été utilisée avec succès pour le traitement de matériaux tels que les métaux en vrac qui ne peuvent pas être directement exposés aux micro-ondes [SHA1994, SRI2011b, SRI2011c, BAN2013, SIN2015]. Un arrangement spécial, composé de suscepteurs (matériaux absorbants de micro-ondes) et de matériaux de masquage, est requis dans cette technique. Le chauffage se déroule en trois étapes - (i) le chauffage du suscepteur, (ii) le chauffage conventionnel du matériau n'absorbant pas les micro-ondes par le suscepteur et (iii) le chauffage par micro-ondes du matériau cible une fois que le matériau cible est chauffé au-delà de sa température critique à l'étape (ii). Le masque dans l'étape (ii) limite le contact direct des micro-ondes avec un matériau réfléchissant / non absorbant les micro-ondes, tandis que le suscepteur couple aux micro-ondes et chauffe le matériau non absorbant. Initialement, le transfert de chaleur du suscepteur au matériau se fait par conduction et convection. Cependant, le chauffage micro-ondes commence lorsque la température du suscepteur dépasse une valeur critique. Le matériau absorbe l'énergie du suscepteur jusqu'à ce que la température du matériau atteigne une valeur critique. Au-delà de la température critique, le matériau absorbe directement l'énergie des micro-ondes et il se produit une génération rapide de chaleur interne. Dans cette phase, la chaleur circule de l'intérieur du noyau vers la surface extérieure du matériau [GUP2005].

1.3.2. Fours micro-onde

1.3.2.1. Générateurs micro-ondes

Il existe trois types de générateurs micro-ondes :

- Les magnétrons sont les générateurs les plus utilisés. Leurs fréquences sont comprises entre 1 et 30 GHz. Ce sont les dispositifs que nous utiliserons dans ce travail.
- Les klystrons sont des générateurs plus puissants. Leurs fréquences sont comprises entre 0,3 et 100 GHz.
- Les gyrotrons ont des puissances pouvant atteindre 1 MW. Leurs fréquences sont comprises entre 30 et 300 GHz.

1.3.2.2. Types de cavités

Une cavité est un espace délimité par les parois métalliques internes. Il existe deux types de cavités (multimode ou monomode), dont nous décrivons ici le principe, ainsi que les avantages et inconvénients de la technologie.

- Les cavités multimodes sont des cavités avec des dimensions supérieures à celles de la section du guide d'onde. Ce dimensionnement implique des réflexions multiples des ondes dans la cavité.

L'avantage est que la distribution du champ EM est constante.

L'inconvénient est que la distribution hétérogène du champ EM entraîne un chauffage non-uniforme.

Plusieurs solutions existent pour pallier cet inconvénient : les brasseurs d'ondes et le plateau tournant. Les brasseurs d'ondes sont des éléments métalliques en forme d'hélice qui en tournant dans la cavité introduit une perturbation causant des changements de distribution du champ EM. Le plateau tournant permet de moyennner au niveau de l'ensemble de la pièce l'énergie reçue.

- La cavité monomode (ou résonnante) est une cavité ayant des dimensions ajustées permettant de créer des phénomènes de résonance.

L'avantage est que le contrôle du procédé de chauffage est plus fin.

L'inconvénient est que la taille des échantillons limitée (la cavité a la section du guide d'ondes, déterminée par la fréquence ; par exemple, pour une fréquence de 2,45 GHz, elle est de $86.36 \times 43.18 \text{ mm}^2$).

1.3.2.3. Technologies de chauffage par micro-ondes : direct, indirect ou hybride

Comme expliqué au chapitre III §1.2, le chauffage direct d'une pièce est obtenu si le matériau présente des propriétés diélectriques favorables (tangente de pertes élevée à température ambiante). Lorsqu'un matériau n'interagit pas avec les micro-ondes à température ambiante, il est possible de placer à proximité un matériau couplant, qui va s'échauffer sous l'action du champ MO, et chauffer la pièce par radiation. Comme expliqué plus haut, ce mode de chauffage est indirect. Le carbure de silicium est souvent utilisé pour cette fonction dite de suscepteur. Lorsque la température s'élève, le chauffage peut devenir hybride : le suscepteur chauffe la pièce par l'extérieur, tandis que l'évolution des propriétés diélectriques (augmentation de la tangente de pertes) permet simultanément un chauffage volumique. Il faut noter que c'est ce mode de chauffage, appelé hybride, qui conduit au champ de température le plus homogène dans la pièce traitée.

1.4. Comparaison chauffage micro-ondes/chauffage conventionnel

Dans le domaine des céramiques techniques, des chercheurs ont prouvé que le frittage par micro-ondes des céramiques manifeste une amélioration au niveau de la qualité (accroissement des propriétés mécaniques par affinement de la microstructure par exemple) mais aussi à des diminutions de coûts de production (réduction du temps et de l'énergie) par rapport aux méthodes conventionnelles [LIA1985, PAR1991, XIE1995]. Comme nous le décrirons plus loin, cette technique a aussi été utilisée pour l'assemblage de céramiques par l'intermédiaire ou non d'une phase plus ou moins réactive.

2. Assemblage des céramiques

2.1. Généralités sur le scellement

Le scellement des pièces céramiques est souvent réalisé à l'aide d'un verre de scellement. C'est cette technique qui sera utilisée dans notre étude, et nous apportons quelques généralités issues de la littérature.

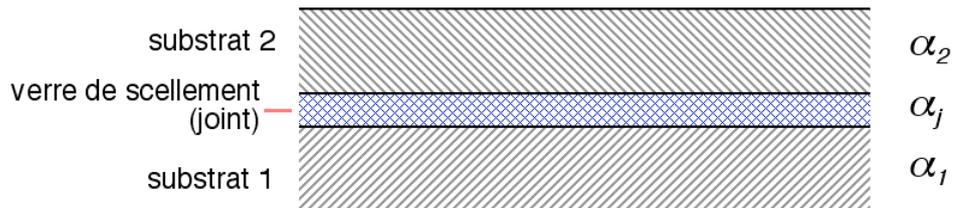


Figure III.15. Assemblage céramique-verre-céramique

Ce type de scellement présente de façon évidente les inconvénients et avantages suivants :

- l'inconvénient de ces assemblages est la fragilité des joints.
- les avantages sont que la déformation plastique, l'anélasticité et le fluage sont essentiellement absents pour des températures inférieures aux températures de mise en œuvre.

Dans le cas où un verre de scellement est utilisé, il doit répondre à certains critères :

- **Mouillabilité.** Le verre de scellement doit mouiller les deux substrats. Le mouillage d'un verre de scellement n'est pas en général un problème car l'énergie d'interface verre – céramique est plus faible que l'énergie de surface de la céramique.
- **Compatibilité chimique.** Le verre de scellement doit être compatible chimiquement avec les deux matériaux à assembler. Sur la plupart des céramiques (oxydes), les verres de scellement réagissent peu; il y a donc peu de problèmes de compatibilité chimique.
- **Dilatation thermique.** Il existe deux types de joints : les joints appariés et les joints précontraints. Un joint est apparié thermiquement si les coefficients de dilatation thermique des substrats à assembler et du verre de scellement sont identiques. Dans le cas contraire, il sera dit précontraint. Lors du traitement thermique de scellement, les contraintes sont en principes nulles car le verre de scellement est à l'état liquide visqueux. Au refroidissement, la viscosité augmente rapidement jusqu'à une température T_r en dessous de laquelle on considère que les contraintes ne peuvent plus être relaxées. T_r dépend de la vitesse de refroidissement. Les contraintes de compression dans le verre peuvent être favorables à sa tenue mécanique.

$$\Delta\varepsilon = \Delta\alpha \cdot (T_r - T_a)$$

$\Delta\varepsilon$	déformation différentielle
$\Delta\alpha$	différence des coefficients de dilatation thermique moyens
T_a	température de recuit (ou de ramollissement)
T_r	température ambiante

- **Température.** Les températures de scellement varient de moins de 400°C à plus de 1000°C, selon les verres utilisés. Une température de scellement élevée génère plus de contraintes d'origine thermique dans l'assemblage, en cas de désaccord dilatométrique. Les verres fondant à très basse température ont des coefficients de dilatation thermique plus élevés et sont moins stables chimiquement.

Deux types de verres peuvent être distingués selon leurs comportements durant le scellement :

- **Verre non cristallisable.** Le verre est identique avant et après le scellement, hormis une possible réaction aux interfaces.

L'avantage est que ce type de scellement est facile à réaliser.

L'inconvénient est que les propriétés mécaniques et la stabilité en température tendent à être moins bonnes que la variante cristallisable si elle est bien maîtrisée.

- **Verre cristallisable.** Après fusion du joint, on fait subir au verre une étape de cristallisation : une partie de la masse vitreuse cristallise en un composé rigide, laissant une phase vitreuse restante qui peut avoir une composition chimique modifiée.

L'avantage est que les propriétés mécaniques du joint sont améliorées et la stabilité thermique au fluage est nettement meilleure.

L'inconvénient est que les paramètres de traitement thermique pour ce type de scellement sont plus délicats à ajuster, car il faut que le verre fonde et réalise le scellement avant la cristallisation.

Un verre peut être chargé avec une phase cristalline ou vitreuse qui reste solide lorsque le verre fond, indépendamment du fait qu'il soit cristallisable ou non. Ces charges peuvent avoir plusieurs rôles : ajustement de la dilatation thermique, ajustement des propriétés élastiques, augmentation de la viscosité à l'état fondu. Dans le cas des verres cristallisables, la cristallisation peut être obtenue par réaction du verre avec la charge ou germination croissance.

Conclusion :

On a vu ici que le scellement par chauffage d'un verre est possible moyennant un choix judicieux du matériau vitreux. Par rapport aux brasures métalliques, les verres de scellement se distinguent par une viscosité élevée et ajustable (décroît progressivement avec l'augmentation de la température) et par une tension de surface plus faible. On peut donc jouer sur la température et le temps pour contrôler le degré d'écoulement du scellement. En revanche, on peut moins compter sur la tension de surface pour aligner les pièces, comme on le fait avec les brasures métalliques.

Après avoir donné ces éléments, nous allons décrire des travaux de la littérature sur les assemblages par micro-ondes de matériaux céramiques, avec ou sans phase intermédiaire.

2.2. Assemblage des céramiques par micro-ondes

2.2.1. Assemblage direct

Nous avons référencé trois publications assez détaillées sur la mise en œuvre d'assemblage direct concernant des phases céramiques oxydes : ZAC (zircon- alumine-silice), alumine et enfin mullite.

- 1) A. Ahmed et al. [AHM2001] utilisent un four monomode à une fréquence $f = 2,45$ GHz pour assembler deux tubes de céramiques ZAC (48 % alumine – 32 % zircon – 20 % silice). L'interface des deux tubes céramiques se trouve dans le dispositif micro-onde mais l'extrémité de ces tubes se trouve à l'extérieur du four, où est appliquée une pression uniaxiale. L'assemblage de ces tubes se fait directement sans l'utilisation d'une couche intermédiaire.

Après un temps d'attente, la température augmente rapidement, ce qui rend difficile la maîtrise du procédé. Les auteurs ont trouvé un compromis de puissance (environ 1 kW) et de charge (environ 0,75 MPa) pour obtenir un joint assez dense et exempt de gros défauts. Ainsi, la résistance mécanique de l'assemblage peut atteindre celle du matériau seul.

- 2) H. Fukushima et al. [FUK1990] ont réalisé des assemblages directs de tubes alumine-alumine (pureté 92 %) dans une cavité rectangulaire monomode utilisant un générateur de 3 kW à une fréquence de 6 GHz et en appliquant, comme les auteurs précédents, une pression uniaxiale. Les tubes d'alumine ont un diamètre de 3 mm et une longueur de 100 mm. La jonction entre les tubes d'alumine est localisée dans la zone du maximum d'intensité du champ électrique. Les échantillons sont chauffés à une vitesse de 40°C/s puis refroidis à une vitesse de -15°C/s. Durant l'assemblage, une pression constante est appliquée sur l'échantillon qui est en rotation à 20 tours/min. Cette technique permet de réaliser un assemblage de bonne tenue mécanique : par exemple, pour un temps de palier de 3 minutes, une température $T = 1750^{\circ}\text{C}$ et une pression appliquée de 0,6 MPa, la résistance moyenne des assemblages de tubes d'alumine (pureté 92 %) est de 420 MPa, ce qui correspond à la résistance mécanique des tubes d'alumine. Les fissures de ces échantillons assemblés ne se situent pas à l'interface mais dans le substrat loin de l'interface, probablement en lien avec le gradient thermique entre la zone de jonction et celle en dehors de la cavité. La dureté de l'interface est 20 % plus élevée que celle du substrat d'alumine.

- 3) Palaith et al. [PAL1989] ont réalisé un assemblage utilisant une cavité monomode avec un guide d'onde rectangulaire pour l'assemblage direct de tubes de mullite. La température est de l'ordre de 1250 – 1350°C, la pression appliquée est de 9 MPa et la puissance dans la cavité est inférieure à 150 W. L'interface a une résistance mécanique quasi-identique au matériau du substrat.

En conclusion, ces travaux montrent la faisabilité d'assembler directement des matériaux céramiques par chauffage micro-ondes. L'avantage de ce procédé est que la résistance mécanique de l'assemblage peut être élevée, de fait de l'absence d'une phase fragile au joint. Cependant, le

procédé paraît difficile à maîtriser, nécessite une pression sur les pièces à assembler, et les températures mises en œuvre sont évidemment très élevées.

2.2.2. Assemblage avec l'utilisation d'une couche intermédiaire

Dans ce paragraphe, nous allons décrire des mises en œuvre d'un assemblage céramique-verre-céramique par chauffage micro-ondes utilisant une couche intermédiaire.

2.2.2.1. Utilisation d'une couche intermédiaire contenant des ajouts

H. Fukushima et al. [FUK1990] ont montré qu'il est difficile d'assembler directement des tubes d'alumine de haute pureté (99 %). Par conséquent, des assemblages indirects de ces tubes sont réalisés en utilisant une couche intermédiaire d'alumine de pureté 92 – 96 %. La résistance maximale de ces assemblages, obtenus à $T = 1600 - 1800^{\circ}\text{C}$ en appliquant une pression de 0,6 MPa et un temps de palier de 3 min, est de 370 MPa (la température de traitement est ajustée aux points eutectiques des phases créées à partir des ajouts de frittage). Cette valeur correspond à 90 % de la résistance des tubes d'alumine (99 %). La résistance des assemblages dépend davantage de la composition des phases dues aux ajouts de frittage que de leurs quantités. Il y a peu de différence microstructurale avant et après assemblage. Les éléments de la couche intermédiaire ne diffusent pas dans le substrat : l'assemblage de l'alumine par chauffage MO n'est donc pas dû à la diffusion des éléments mais plutôt à la fusion de la phase présente aux joints de grains.

2.2.2.2. Utilisation d'un verre

1) T. T. Meek et al. [MEE1985] ont été les premiers à développer en 1985 des assemblages céramique-verre-céramique par micro-ondes à une fréquence $f = 2,45 \text{ GHz}$, l'intérêt étant d'avoir un gain d'énergie et de temps pour réaliser ces assemblages. L'introduction d'agents couplants dans le verre était déjà envisagée. Le verre utilisée (Owen-Illinois Glass #1756C) a été sélectionné car il présentait un coefficient de dilatation (CET) proche de la céramique (ici l'alumine). Sa composition est détaillée dans le tableau III.3 ci-dessous.

Owen-Illinois Glass #1756C	PbO	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂
%m oxyde	64,9	14,4	9,4	2,4

Tableau III.3. Composition du verre utilisé pour les assemblages céramique-verre-céramique (en % massique)

La méthode consiste à mélanger un matériau de scellement dans un milieu dispersif (eau ou éthanol absolu) pour former une barbotine qui sera déposée sur l'un des deux substrats. L'assemblage ainsi réalisé est par la suite chauffé par micro-ondes pour former un scellement. La méthode de chauffage par micro-ondes engendre un scellement céramique-verre-céramique différent des points de vue chimique et microstructural de celui produit par un chauffage conventionnel. Notamment, des

phases formées dans le verre lors de l'assemblage sont une phase alumine-plomb-bore-verre et une phase $ZnO-Al_2O_3$ formée à l'interface [MEE1985], signe de l'interaction forte entre le verre et l'alumine.

2) S. Aravindan et al. [ARA1999] ont essayé de réaliser l'assemblage d'un composite alumine – 30 % zircon par chauffage hybride à une fréquence $f = 2,45$ GHz et à une puissance incidente $P = 700$ W en utilisant un verre sodocalcique déposé sous forme de barbotine. La barbotine est préparée en mélangeant les poudres de verre avec du glycérol. S. Aravindan et al. observent une interdiffusion : une diffusion du verre de scellement est observée à l'interface du substrat composite. Une diffusion des éléments Al et Zr apparaît notamment à l'interface. Des tests de flexion trois points sur ces assemblages ont abouti à une rupture à l'interface (28 MPa). Plusieurs explications ont été avancées par les auteurs pour expliquer la fragilité de l'interface, notamment un cycle thermique non contrôlé, une épaisseur de l'interface qui est trop élevée et la taille des grains de verre trop grande. Plusieurs solutions sont envisagées pour améliorer la résistance mécanique de l'interface : appliquer une pression, réduire la phase vitreuse résiduelle à l'interface, réduire la taille de la poudre de verre, ou encore, introduire une couche intermédiaire sol-gel.

3) Y. Lin et al. [LIN2009] ont démontré la faisabilité de l'assemblage de deux substrats de mullite (mullite et mullite/3 %mol yttrium-zircon) avec des pastilles de verres d'alumino-silicate yttriés YAS ($Y_2O_3 : Al_2O_3 : SiO_2 = 30 : 20 : 50$ % mol) utilisés comme couche intermédiaire (0,4 mm d'épaisseur). Les assemblages sont obtenus pour une température $T = 1390 - 1420^\circ C$ (à $T < 1390^\circ C$, lorsque le verre se fritte/fond mal, de nombreux pores apparaissent). Le verre YAS réagit avec le substrat de mullite/3 %mol yttrium-zircon formant une couche de zircon/mullite à l'interface (figure III.16) : le zircon provient de la réaction entre la zirconite yttriée du substrat et la silice du verre YAS. Après l'épuisement de la zirconite, la zone réactive devient une région riche en mullite.

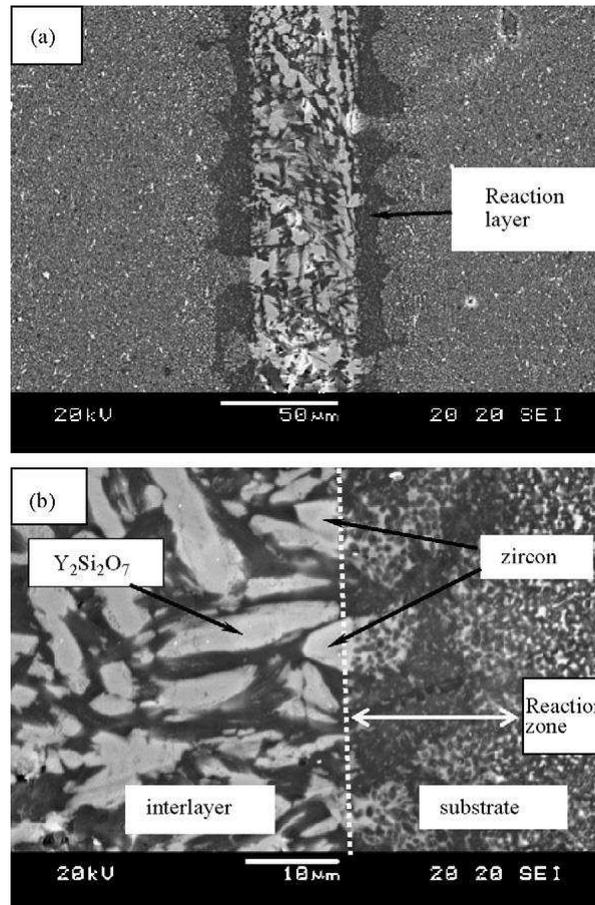


Figure III.16. Images MEB de l'interface de l'échantillon mullite/zircone-verre-mullite/zircone après chauffage à 1420°C pendant 3h (a) image à faible grossissement et (b) image à fort grossissement, montrant la microstructure de l'interface verre/substrat [LIN2009]

A l'opposé, le verre YAS ne réagit pas avec le substrat de mullite seul. Après l'assemblage, le verre cristallise pendant le refroidissement. La couche intermédiaire de verre cristallise en cristobalite, mullite et $Y_2Si_2O_7$.

Les résistances des substrats et des échantillons assemblés sont évaluées par des tests de flexion trois points. Les résistances pour les assemblages de mullite peuvent atteindre 139 MPa, alors qu'elles n'atteignent que 76 MPa pour les assemblages de mullite/3 %mol yttrium-zircone (M20Z) lorsque les échantillons sont assemblés à 1410°C pendant 2h. Cette réduction significative de la résistance des interfaces dans ce type d'échantillon s'explique par l'existence de la zone réactive interfaciale. Dans cette zone réactive, le zircon a un coefficient d'expansion thermique relativement grand. Ceci peut donner lieu à des contraintes résiduelles élevées près de l'interface et réduire la résistance des interfaces. Des fissures le long de la zone réactive interfaciale en témoignent.

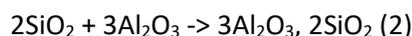
Nous avons ici rassemblé des travaux ayant développé la possibilité d'assembler par micro-ondes des matériaux alumineux ou alumino-silicatés, ce qui sera l'objet de notre étude. Gardons en mémoire que les solutions décrites ici font appel à des températures de mise en œuvre élevées,

incompatible avec celle de notre étude. Néanmoins, les concepts décrits ici (réaction d'interface, formation de phase liquide...) pourront être repris dans ce travail.

2.2.2.3. Assemblage avec l'utilisation d'une couche intermédiaire contenant un susceptible interne

L'utilisation d'un susceptible interne c'est-à-dire un matériau absorbant les micro-ondes introduit dans le verre est également envisageable. Comme nous le verrons au chapitre VIII, l'idée est de moduler le couplage du verre de scellement par cet ajout. Nous décrivons des travaux concernant des phases cristallisées, mais le concept peut être tout à fait transposé aux verres.

Wei Fan et al. [FAN2008] ont étudié l'effet de la substitution de SiO₂ par du carbure de silicium SiC dans le système ternaire ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂ sur la vitesse de montée en température, l'évolution des phases et les microstructures lors du chauffage par micro-ondes (f = 2,45 GHz). La substitution est très efficace : lors du chauffage micro-ondes, les échantillons contenant SiC peuvent être chauffés car SiC absorbe fortement l'énergie micro-ondes dès la température ambiante. Lorsque la température atteint 600°C, température où les oxydes (ZrO₂, Al₂O₃ et SiO₂) commencent à absorber les micro-ondes, la température du système augmente rapidement et mène à la formation de mullite par réaction à environ 1200°C (2). (Généralement, l'oxydation réaction de SiC se déroule entre 900°C et 1200°C (1))



Pour les échantillons ne contenant pas SiC, il n'y a pas de formation de mullite.

Remarques :

- le pourcentage de SiC utilisé est ici compris entre 13,5 et 16 %m.
- les oxydes tel que Al₂O₃ et SiO₂ sont transparents aux micro-ondes à température ambiante, mais sont capable d'absorber les micro-ondes à température élevée (à partir de 600°C en général). Le carbone et le SiC sont de bons absorbeurs de micro-ondes.

W. Wang et al. [WAN2008] ont démontré qu'il est possible d'assembler deux échantillons de Al₂O₃ (95 %, avec ajout CaO) avec une couche intermédiaire 85 %m Al₂O₃, 5 %m CaO et 10 %m de SiC en faisant varier la puissance entre 1 et 5 kW. Les assemblages « tiennent » à partir de 1250°C et une résistance optimale de 86 % (par rapport à la résistance de la céramique utilisée) de l'assemblage est atteinte à 5 kW avec un temps de palier de 20 min (T = 1486°C). La microstructure de l'interface est présentée en figure III.17.

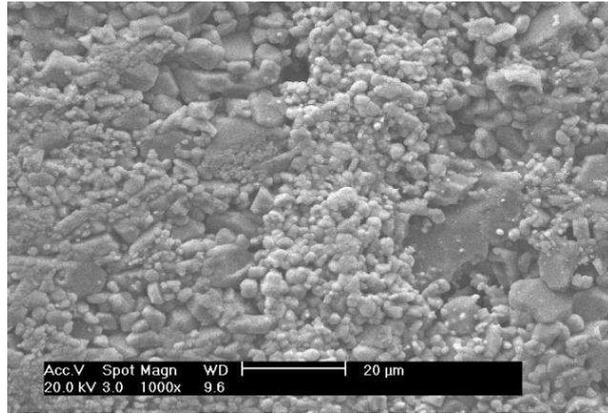


Figure III.17. Image MEB de l'assemblage dans les conditions optimales [WAN2008]

Lors du traitement MO, le SiC contenu dans la couche intermédiaire est chauffé en premier grâce à sa nature d'absorbant, ce qui amène à augmenter la température de la couche intermédiaire. Lorsque la température atteint environ 600°C, l'oxyde présent dans la couche intermédiaire commence à absorber l'énergie MO ce qui résulte en une élévation de la température de la couche intermédiaire.

Pendant ce temps, SiC s'oxyde pour donner SiO₂ lorsque la température est comprise entre 900 et 1200°C. SiO₂ et CaO agissent comme additifs favorisant le frittage afin de réaliser la densification de la couche intermédiaire.

Conclusion de la première partie

Dans la première partie de ce travail, nous avons présenté le projet Cigéo, d'où découle le travail demandé par l'Andra sur le scellement localisé d'un matériau céramique, en utilisant des verres répondant à un cahier des charges sévère. L'étude de faisabilité préalable à cette thèse a été présentée, ainsi que les fondements et les technologies du chauffage micro-ondes qui va être utilisé ici. La bibliographie sur l'assemblage par micro-ondes de céramique est assez pauvre, mais confirme la faisabilité d'utiliser ce procédé pour chauffer ce type de matériau en vue de l'assemblage. Dans une deuxième partie, nous allons présenter les matériaux et les techniques utilisés dans le cadre de notre étude.

Partie 2 : Matériaux et dispositif expérimental

Chapitre IV : Matériaux

Les matériaux utilisés pour étudier le procédé d'assemblage sont présentés dans ce chapitre :

- la céramique Andra, de composition alumino-silicatée, élaborée par Porcelaine Pierre Arquié. Elle est le matériau de base retenu pour la version céramique du conteneur de déchets HA ;
- les verres de scellement, dont certains seront utilisés après un traitement de cristallisation ;
- les matériaux utilisés en tant que suscepteurs, pour modifier l'interaction micro-ondes/matière au cours du chauffage (cf. chapitre III §1.3.3).

1. Céramique alumino-silicatée

La céramique Andra a fait l'objet de développement depuis 2007 dans le cadre d'une collaboration Andra/Porcelaine Pierre Arquié [AND2013]. Les principales données acquises depuis 2007 sur ce matériau, issues du rapport de synthèse cité en référence, sont répertoriées dans les paragraphes suivants.

1.1. Elaboration et composition chimique

Les céramiques alumino-silicatées ont été retenues pour la fabrication des conteneurs céramiques pour les déchets HA du fait de leurs propriétés mécaniques plus élevées que celles des céramiques traditionnelles. En effet, une forte teneur en alumine est favorable aux propriétés mécaniques de la céramique. Plusieurs compositions ont été testées afin de répondre aux exigences du cahier des charges de l'Andra, notamment en termes d'étanchéité et de propriétés mécaniques.

La céramique alumino-silicatée est préparée à partir de mélanges de poudres industrielles séchées par atomisation (appelés « pâtes »), et fournis par Imerys. Elle est préparée à partir des deux pâtes suivantes :

- Pâte 1 : céramique standard contenant du quartz, avec en moyenne 70 % de SiO_2 et 25 % de Al_2O_3 ;
- Pâte 2 : céramique type alumine contenant du quartz, avec en moyenne 20 % de SiO_2 et 76 % de Al_2O_3 .

Ces pâtes sont ensuite mélangées avec de l'eau et un stabilisant afin d'obtenir une barbotine. Après coulage dans les moules en plâtre et séchage, un cycle thermique ($T_{\text{max}} = 1400^\circ\text{C}$) est appliqué afin de fritter la pièce céramique. La composition chimique de la céramique alumino-silicatée obtenue est donnée dans le tableau IV.1.

Oxydes (% massique)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂
P72*	72,09	23,67	1,61	1,29	0,78	0,26	0,20	0,08

* : P72 est une nomenclature pour désigner la céramique alumino-silicatée issus de pâtes céramiques commerciales contenant 72% massique d'alumine

Tableau IV.1. Composition chimique de la céramique alumino-silicatée

1.2. Densité

En accord avec la contrainte d'étanchéité du produit, la céramique présente une porosité ouverte quasi nulle (tableau IV.2).

Densité du solide	Densité apparente	Porosité ouverte (en %)	Porosité fermée (en %)
2.983	2.988	0.2	5.8

Tableau IV.2. Densité de la céramique

1.3. Composition minéralogique et microstructure

Les phases majeures issues de l'analyse DRX faite par le fournisseur sont présentées dans le tableau suivant (tableau IV.3). Les quantités relatives pour chaque phase sont déduites à partir de l'intensité des pics. Ces quantités relatives sont représentées par des lettres. Plus la lettre est répétée, plus la quantité de la phase est importante. On constate que la céramique Andra est très riche en alumine et que les ajouts de minéraux conduisent aux phases secondaires (mullite, indialite, spinelle). La phase vitreuse est aussi détectée et confirmée par les observations de la microstructure ci-dessous (tableau IV.3 et figure IV.4). Par la suite, une analyse par DRX des échantillons que nous avons utilisés a été effectuée et sera présentée au chapitre VII §1.

	Alumine Al ₂ O ₃	Mullite Al ₆ Si ₂ O ₁₃	Indialite Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	Spinel MgAl ₂ O ₄	Quartz SiO ₂	Phase vitreuse
P72	AAAA	M	I	S	traces	VV

Tableau IV.3. Phases majeures présentes dans la céramique alumino-silicatée

La microstructure du matériau observée par microscopie électronique à balayage (MEB) est illustrée sur la photo suivante (figure IV.4). Les observations appuyées par des analyses chimiques locales permettent de détecter les phases suivantes :

- du corindon sous forme de larges cristaux rectangulaires apparaissent ;
- de la mullite sous forme d'aiguilles à l'échelle nanométrique sont facilement identifiables dans la phase vitreuse ;
- des petits cristaux cubiques et hexagonaux sont visibles dans la phase vitreuse qui sont respectivement le spinelle et l'indialite ;
- du quartz bien que rare est visible.

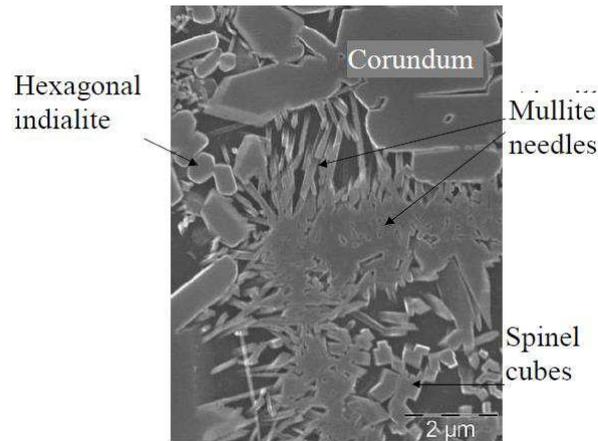


Figure IV.4. Microstructure de la céramique alumino-silicatée [AND2013]

Les cristaux sont noyés dans une phase vitreuse, dont la quantité est comprise entre 15 et 20 % volumique et la composition (en % massique) est donnée dans le tableau IV.4 suivant.

Oxyde	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O	Total
Test 1	19,9	0,5	1,2	3,8	2,5	66,8	0,2	1,8	96,7
Test 2	16,5	0,4	1,4	3,4	1,4	71,7	0,2	1,2	96,2

Tableau IV.4. Composition de la phase vitreuse déterminée par analyse chimique par EDX dans deux zones (test 1 et test 2)

1.4. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques sont décrites dans le tableau IV.5. Les valeurs de conductivité thermique sont supérieures à celles des céramiques standards (approximativement 1 W.m⁻¹.K⁻¹).

Diffusivité thermique (en m ² /s)	Chaleur spécifique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Coefficient de dilatation thermique (K ⁻¹) (25 – 300 °C)
2.359.10 ⁻⁶	754	5.3	61.10 ⁻⁷

Tableau IV.5. Propriétés thermiques de la céramique à 23°C

1.5. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont résumées dans le tableau IV.6.

	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de Young (GPa)	Module de cisaillement (GPa)	Coefficient de Poisson
P72	136 +/- 3%	146	61	0,19

Tableau IV.6. Propriétés mécaniques de la céramique alumino-silicatée

1.6. Résistance chimique

Le but est de déterminer la vitesse de dissolution initiale de la céramique. Pour cela, la quantité de silicium dissout est analysée car cet élément est un point de repère pour étudier la dissolution de la

céramique. En effet, de par la composition de la céramique Andra (cristaux dispersés dans une phase vitreuse), l'altération de la céramique est principalement due à l'altération de la phase vitreuse englobante. Les essais sont effectués jusqu'à une température de 90°C. Les résultats montrent que la vitesse de dissolution initiale augmente en fonction de la température, avec une énergie d'activation de l'ordre de 60 kJ/mol, que ce soit dans de l'eau pure ou dans de l'eau issue de la couche argileuse Callovo-Oxfordien, couche caractéristique où seront déposés les conteneurs de déchets radioactifs. La vitesse de dissolution initiale de la céramique dans l'eau issue de la couche argileuse Callovo-Oxfordien est plus élevée, 7 fois plus que la vitesse de dissolution dans de l'eau pure. Ceci est dû à la réactivité de la surface du verre et la formation de $[\text{SiO}]_m\text{M}^{(n-m)+}$ à la surface (M^{n+} : élément alcalin ou alcalino-terreux). L'influence spécifique du métal alcalin (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) et des ions alcalino-terreux (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) montrent que tous les cations n'ont pas le même effet sur la vitesse de dissolution du verre. Les effets observés avec l'eau issue de la couche argileuse Callovo-Oxfordien sont principalement dus aux ions calcium [JOL2012]. A partir de ces résultats, les auteurs ont estimé la durée de vie du conteneur céramique. D'après les calculs, l'épaisseur maximale de dissolution au cours d'une période de 1000 ans est de 3 – 4 mm.

1.7. Echantillons utilisés

Les échantillons utilisés pour la céramique alumino-silicatée sont des disques de diamètre 40 mm et de différentes épaisseurs 5, 10 et 25 mm. Ils sont présentés en figure IV.5.



Figure IV.5. Disques en céramique alumino-silicatée de diamètre 40 mm et d'épaisseur 5, 10 et 25 mm respectivement (de gauche à droite)

2. Verres de scellement

Les verres de scellement utilisés dans cette thèse sont d'une part issus de la sélection opérée au cours du projet Scellmo (cf chapitre II) : le verre industriel Johnson Matthey (JM) et les verres à façon élaborés par la société Emaux Soyer (le verre REL63 et le verre REL64). D'autre part, une réflexion sur le renforcement des verres a conduit à s'orienter vers des verres cristallisables, les verres REL411F et A19. En effet, on peut penser qu'un renforcement des verres est possible par des cristaux, comme il a été montré pour les vitrocéramiques. Les compositions chimiques et les propriétés thermiques sont détaillées dans les deux paragraphes suivants.

2.1. Composition chimique

Les compositions chimiques des verres de scellement sont détaillées dans le tableau IV.7. La composition du verre JM est donnée par l'industriel. Les compositions des autres verres élaborés sont déterminées par ICP-AES et FX par le laboratoire CRITT [AND2016].

Remarque : Le verre A-19 est un verre commercial de la société Arc International auquel on a ajouté 20 % massique de carbonate de lithium et 5 % massique de carbonate de sodium.

Verre	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	ZnO	Li ₂ O	Na ₂ O	CaO	ZrO ₂	K ₂ O	TiO ₂	BaO	MgO
JM	61	14	9	-	3	-	5	3	-	3	-	1	-
REL63	44,3	19	13,5	-	0,23	-	1,63	14,6	0,16	1,94	0,07	0,05	0,12
REL64	4,27	17,5	7,16	41,1	25,4	-	0,28	0,16	4,1	0,09	-	0,01	-
REL411F	65,2	8,25	5,32	4,77	-	3,21	1,73	2,63	4,17	2,03	1,36	-	1,96
A-19	62,7	0,02	19,0	-	1,55	10,6	2,67	0,31	1,20	0,13	2,7	1,22	0,34

Tableau IV.7. Composition chimique des verres (en % massique)

2.2. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des verres sont répertoriées dans le tableau IV.8. Il n'y a pas d'informations concernant les verres REL411F et A19 en raison de leurs développements récents.

Verre	CET (25-300°C) (x10 ⁻⁸ K ⁻¹)	T _{fusion} fournisseur (°C)	T _{mesure} (°C)	T _g (°C)	T _c (°C)	T _N (°C)
JM	62	920	-	-	-	-
REL63	59	660	900	560	-	-
REL64	61	520	1000	516	746	546

Tableau IV.8. Propriétés thermiques des verres JM, REL63 et REL64 (Température de mesure maximale en ATD T_{mesure}, de transition vitreuse T_g, de cristallisation T_c et de nucléation T_N)

Des analyses complémentaires que nous avons mené sur ces verres seront présentées au chapitre VII §2.

3. Suscepteurs internes

Les suscepteurs internes sont des composés qui sont ajoutés dans les verres de scellement et qui interagissent différemment avec les micro-ondes. L'intérêt est d'améliorer le couplage pour les verres de scellement ou a contrario de limiter le couplage si le verre de scellement couple trop

fortement avec les micro-ondes afin de contrôler le chauffage. L'ensemble des suscepteurs internes testés est détaillé dans la liste suivante :

- Zircone :
 - Billes zircone yttriées, $D = 0,8 \text{ mm}$: ce sont des billes sphériques, utilisées pour le broyage par attrition, dans un broyeur Netzsch
 - Poudre zircone dopée – 5 %mol Y_2O_3 Baikowski : cette poudre a été séchée par atomisation par le fournisseur

- SiC :
 - Grains SiC Norton III F24 $D_{50} = 0,8 \text{ mm}$
 - Poudre SiC Hermann C. Starck SiC A10
 - Poudre SiC Hermann C. Starck SiC B10

- Mullite ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3, 2 \text{ SiO}_2$): poudre Baikowski (poudre du laboratoire non référencée)

Ces suscepteurs internes seront caractérisés au chapitre VII §3.

Dans ce chapitre, nous avons décrit les données fournisseurs pour les produits utilisés dans cette étude. Il sera utile de compléter ces analyses, en particulier pour les verres (mouillabilité, granularité...) et les phases suscepteurs (observation MEB, analyse des phases par DRX...). Nous rappelons ici que la présentation de ces analyses sera faite au chapitre VII.

Chapitre V : Procédés

Ce chapitre détaille l'ensemble des procédés permettant de réaliser des assemblages de céramique alumino-silicatée par chauffage micro-ondes. Ceci comprend l'élaboration des barbotines, leur dépôt sur la céramique et le procédé de chauffage par micro-ondes.

1. Mise au point des barbotines

Les barbotines sont des mélanges de verres de scellement avec un milieu dispersif, eau ou éthanol selon les procédés, et dont le choix est décrit au chapitre VII. Le liquide est versé dans un bêcher qui contient un barreau aimanté. Le bêcher est ensuite placé sur un agitateur magnétique (rotation à 325 tours/min). La poudre de verre de scellement est introduite petit à petit permettant à la suspension de bien se mélanger et d'éviter l'agglomération des poudres. Enfin, du « parafilm » recouvre le bêcher afin d'éviter l'évaporation de l'éthanol absolu. La barbotine sera mélangée durant 8 heures afin d'avoir une suspension homogène (figure V.1).

Il est à noter que les quantités de poudre de verre de scellement et d'éthanol absolu sont respectivement pesées avant de les mélanger afin de déterminer précisément le pourcentage massique de matière sèche de la barbotine.

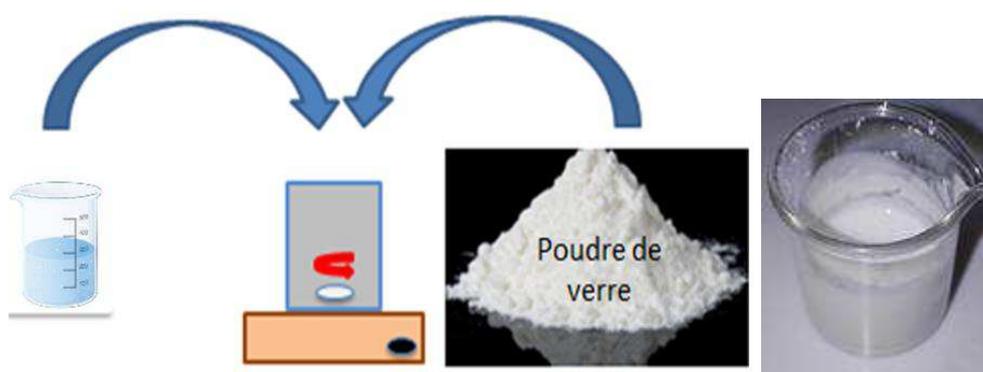


Figure V.1. Elaboration de la barbotine

2. Méthodes de dépôt

Au cours de la thèse, plusieurs méthodes de dépôt ont été utilisées. Dans un premier temps, le dépôt de la barbotine se faisait par pipette. Cette méthode conduisait cependant à un état de surface moyennement homogène. Afin d'avoir un dépôt plus homogène, le dépôt par spin coating a été étudié. Il permet d'obtenir un dépôt homogène mais très fin. Une autre méthode de dépôt a été utilisée, le bar coater. Enfin, pour l'étape d'industrialisation, un dépôt par pulvérisation a été validé.

2.1. Dépôt par pipette

Cette méthode consiste à déposer la barbotine à l'aide d'une pipette. Le dépôt se fait de l'extérieur vers l'intérieur dessinant ainsi une spirale. Cette technique de dépôt nécessite une prise en main pour obtenir un dépôt convenable. L'inconvénient majeur de cette méthode est le manque d'homogénéité des dépôts obtenus. D'autres techniques permettent d'obtenir des dépôts homogènes et sont étudiées dans la suite de la thèse.

2.2. Dépôt par spin coating

La technique du spin coating a été testée afin de déterminer si cette technique permet d'obtenir des dépôts homogènes, voire plus homogènes que le dépôt classique par pipette.

Le spin coating consiste à mettre en rotation une suspension déposée sur un substrat. La suspension est un mélange d'un matériau avec un liquide tel que l'éthanol absolu ou l'eau.

Le procédé de spin coating se décompose en quatre étapes [SAH2009] (méthode statique, figure V.2) :

- la première consiste à déposer la suspension sur le substrat à l'aide d'une pipette électronique ;
- lors de la deuxième étape, le substrat est mis en rotation, l'excédent de matière étant expulsée de la surface, seul un dépôt homogène reste sur la surface du substrat ;
- la troisième correspond à la rotation du substrat à sa vitesse de rotation désirée ;
- enfin, le solvant est évaporé au cours de la quatrième étape.

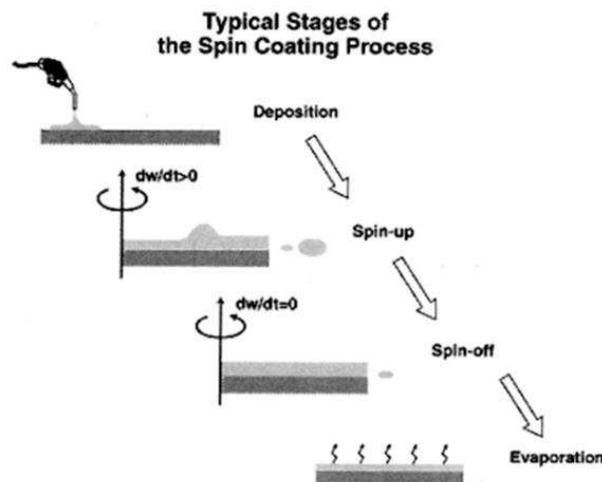


Figure V.2. Etapes du dépôt par spin coating [SAH2009]

L'épaisseur du dépôt est dépendante d'un certain nombre de paramètres :

- la vitesse de rotation : $t \propto 1/\omega$ avec ω la vitesse de rotation et t l'épaisseur du dépôt ;
- la concentration en matière sèche ;
- le volume de solution déposé ;

- la vitesse d'évaporation du solvant (laquelle dépend de la viscosité du solvant, de la pression de vapeur, de la température et de l'humidité) ;
- la méthode de dépôt de la solution.

Deux méthodes de dépôt par spin coating existent :

- le dépôt statique, pour une vitesse de rotation inférieure à 700 tours/min : dépôt de la suspension sur le substrat puis mis en rotation du substrat ;
- le dépôt dynamique, pour une vitesse de rotation supérieure à 700 tours/min : mise en rotation du substrat puis dépôt de la suspension.

La figure V.3 présente le dispositif expérimental utilisé dans cette étude.

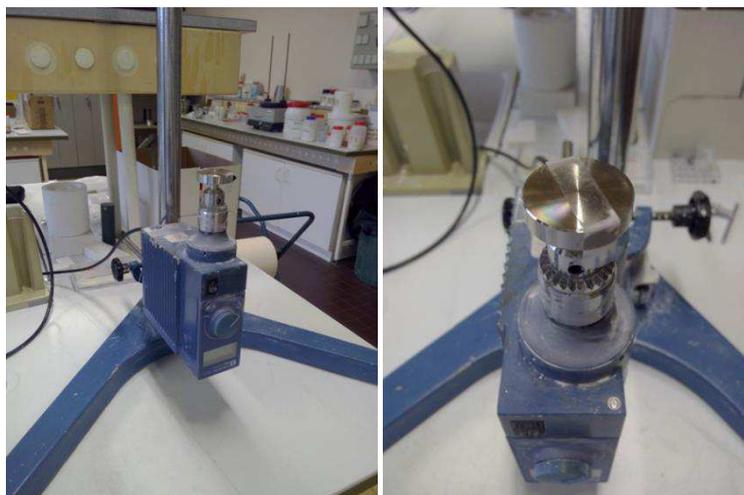


Figure V.3. Dispositif expérimental du spin coating

2.3. Dépôt par bar coater

Le bar coater est une tige filetée dont le pas est calibré précisément afin de reproduire une épaisseur de dépôt donnée. L'égalisation d'un dépôt à la pipette par cette tige filetée permet d'obtenir une couche fine et homogène de barbotine (figure V.4). Cette technique sera appelée dans la suite de ce travail « dépôt par bar coater ».



Figure V.4. Dépôt par bar coater sur disque céramique

2.4. Dépôt par pulvérisation

Le procédé de pulvérisation comme méthode d'application du verre sur la céramique a été choisi car il est facilement industrialisable et il permet de contrôler l'épaisseur de verre déposée. La pulvérisation est classiquement utilisée pour émailler des pièces en porcelaine, c'est donc un procédé simple et peu coûteux. Il consiste à pulvériser, à l'aide d'un pistolet sous pression, une suspension plus ou moins visqueuse. La pulvérisation des verres étudiés est réalisée à la Cristallerie de Saint Paul sous une pression de 3 bar. Lors de ces travaux, la suspension est composée d'eau (choix de milieu lié aux contraintes industrielles de sécurité de mise en œuvre) et de poudre de verre. Sa concentration est de $1,7 \text{ g.cm}^{-3}$ pour les verres REL63, REL64 et A-19 et de $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le verre REL411F [JAM2018]. Afin de contrôler l'épaisseur déposée, la masse de verre sèche est pesée par différence entre la masse de l'échantillon céramique sans dépôt et la masse de l'échantillon céramique avec dépôt. L'échantillon en céramique est préalablement placé dans une étuve à 100°C afin que l'eau de la suspension s'évapore au contact de l'échantillon céramique lors de l'application par pulvérisation.

3. Dispositif four micro-ondes

Le dispositif expérimental est présenté dans la figure V.5. Un générateur Sairem de fréquence $f = 2,45 \text{ GHz}$ envoie des micro-ondes dans la cavité micro-ondes en passant par un guide d'onde. Des pistons présents à l'extrémité du guide d'ondes permettent de maximiser la puissance absorbée par l'échantillon et de minimiser la puissance réfléchie. L'échantillon est placé dans un creuset réfractaire lui-même placé au centre de la cavité sur un support réfractaire. Une hélice en rotation permet d'homogénéiser le champ électromagnétique au sein de la cavité micro-ondes. Des pyromètres sont placés à l'extérieur de la cavité en haut et/ou sur le côté visant l'échantillon permettant ainsi de suivre le cycle thermique. Les modèles utilisés selon leur disponibilité et les besoins de mesure sont un pyromètre monochromatique Raytech de gamme de température $100 - 700^\circ\text{C}$, un pyromètre monochromatique Ircon Modline 250 – 1000°C , un pyromètre bichromatique Ircon Modline 700 – 1800°C et un pyromètre mono/bichromatique à visée laser Lumasense $100 - 2000^\circ\text{C}$. La calibration de ces dispositifs sera exposée au chapitre VIII §1.2. Dans certaines configurations, une caméra CCD (SVS – Vistek) peut être placée à l'extérieur de la cavité pour observer à travers le hublot la fusion des verres. Une acquisition de données gérée par le logiciel LABVIEW permet l'enregistrement tout au long du cycle de :

- La puissance incidente fournie par le générateur ;
- La puissance réfléchie (part de la puissance qui est enregistrée en retour vers le générateur) ;
- La température lue par le ou les pyromètres ;
- Les images acquises par la caméra à la fréquence réglée par l'opérateur.

La différence entre deux valeurs de puissances incidente et réfléchie est la puissance absorbée par l'échantillon et son environnement (creuset – suscepteur). Le suivi de cette puissance au cours du cycle de température permet de déceler des points particuliers notamment la température à partir

de laquelle le couplage de l'échantillon devient élevé, correspondant à un accroissement de la puissance absorbée.

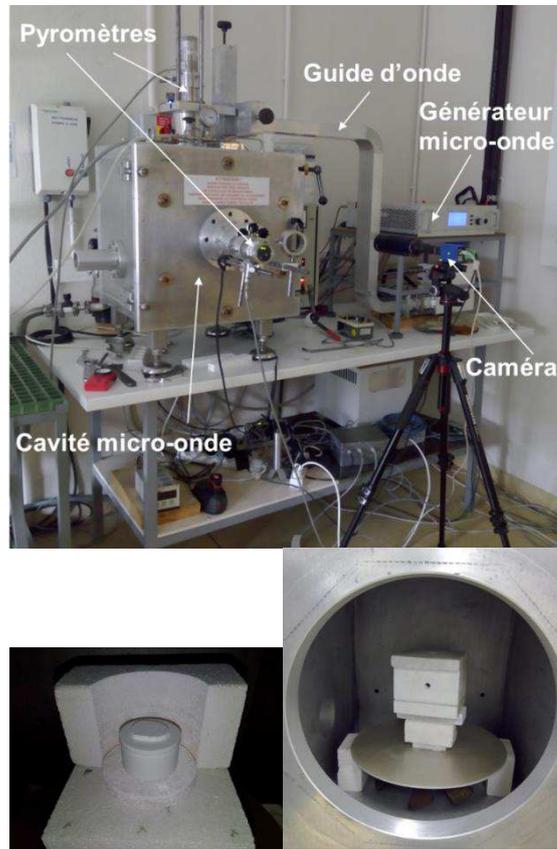


Figure V.5. Dispositif micro-ondes (four micro-ondes parallélépipédique à géométrie fixe ($f = 2,45$ GHz))

Chapitre VI : Caractérisations

1. Granulométrie

La granulométrie laser est une technique permettant de mesurer la taille des particules et de déterminer la fréquence statistique en fonction de la taille.

1.1. Appareillage

Un granulomètre à faisceau laser Malvern Mastersizer est utilisé. Il permet de réaliser des mesures de répartition granulométrique de poudre par voie humide dans la gamme de tailles de particules de 0,05 μm à 900 μm . L'appareil est équipé d'un banc optique, de deux préparateurs d'échantillons par voie humide, d'une cellule de mesure à recirculation et d'équipements informatiques couplés au logiciel Malvern Mastersizer.

1.2. Protocole

Le milieu dispersif (l'eau ou l'éthanol selon les procédés utilisés) est introduit dans la cellule de mesure. L'appareil réalise une mesure de bruit de fond afin d'enregistrer les phénomènes de diffraction engendrés par celui-ci. La poudre de verre est dispersée dans la cellule de mesure, chaque particule passant devant le faisceau lumineux dévie la lumière qui est ensuite analysée par des détecteurs, puis les données sont traitées par des calculs sur des matrices inverses. Ainsi, la répartition granulométrique est déduite.

2. Préparation métallographique

2.1. Rodage

Avant de réaliser les assemblages au four micro-ondes, les disques céramiques sont rodés. Le rodage consiste à obtenir une surface plane, condition nécessaire pour la réalisation des assemblages. En effet, lors du coulage, l'effet de capillarité (dû à la paroi du moule) engendre un creux au centre de la surface plane du disque. Pour remédier à cela, un rodage par des disques diamantés est réalisé. Deux disques de rodage spécial céramique sont utilisés : un disque Buehler APEX Diamond Grinding Discs (DGD) de 250 μm et un autre de 125 μm .

Dans un premier temps, les disques ont été rodés manuellement. Par la suite, un système automatisé a été mis en place : les disques céramiques sont placés par trois sur un plateau, au centre d'un support plastique. Le support plastique est coincé dans un bras qui permet de le mettre en rotation. Un disque en caoutchouc est placé sur les trois disques puis les poids sont placés sur le disque en

caoutchouc. Les poids permettent d'exercer une pression sur les disques. Le dispositif est présenté sur la figure VI.1.



Figure VI.1. Dispositif automatisé de rodage des disques céramiques

Une fois le rodage effectué avec le disque diamanté de 240 μm , le rodage est complété par le disque de 125 μm . Pour le disque diamanté de 240 μm , la charge est fixée à 4,4 kg sur l'ensemble des échantillons, la vitesse de rotation du plateau est fixée à 200 tours/min. Pour le disque diamanté de 125 μm , la charge est fixée à 3 kg, la vitesse de rotation à 130 tours/min.

Après avoir rodé les disques céramiques, ceux-ci sont rincés à l'eau puis à l'éthanol dans un bac à ultrasons durant 5 minutes.

2.2. Découpe

Après assemblage, les échantillons sont découpés en deux à l'aide d'une disqueuse de table afin d'observer l'interface céramique/verre/céramique. Le disque utilisé est un disque spécial pour les coupes de pièces céramiques de référence MET X DLM de diamètre 175 mm. Le disque est mis en rotation à une vitesse de 350 tours/min. Après la découpe, les bavures présentes aux bords sont rodées.

2.3. Enrobage des disques découpés

Pour enrober les demi-disques découpés, des moules en élastomère de diamètre 1 $\frac{1}{4}$ (pouce) sont utilisés. La résine LAM PLAN 607-2 ainsi que sa solution correspondante 607-2 sont mélangées pour former l'enrobage. Il faut préparer 5 parts de poudre de résine pour 3 parts de solution. Cette proportion permet de couler 3 moules en élastomère de diamètre 1 $\frac{1}{4}$. Les moules remplis sont ensuite mis sous vide pendant 20 minutes permettant aux bulles de s'échapper.

2.4. Polissage

Pour effectuer le polissage des échantillons enrobés, la polisseuse Prési Mecapol P320 est utilisée. Les échantillons sont polis trois par trois en polissage automatique en suivant les étapes chronologiques suivantes :

- dans un premier temps, les surfaces sont rodées à l'aide d'un disque diamanté (40 μm) lubrifié à l'eau ;
- puis le traitement se poursuit sur des disques spéciaux en utilisant des solutions diamantées (45 μm , 30 μm , 15 μm , 9 μm , 6 μm , 3 μm et 1 μm) ; entre chaque étape, un nettoyage soigné des échantillons est opéré, ainsi qu'une vérification au microscope de l'état de surface ;
- la finition du polissage des échantillons enrobés s'effectue avec un disque spécifique à l'aide d'une solution ferrique, composée de 1/3 de silice colloïdale (Buehler Masterpolish 2), de 1/3 d'oxyde ferrique (Buehler Master Met 2) et de 1/3 d'eau ;
- les échantillons sont nettoyés et séchés avant observation.

3. Observations des échantillons au MEB

Les échantillons une fois enrobés et polis sont métallisés avec un métalliseur Quorum Q150RES (figure VI.2). Une métallisation est faite à l'or et non au carbone car les éléments présents dans la céramique et les verres de scellement sont des éléments légers. Elle est réalisée en 50 s et est assez grossière. Si cela est nécessaire, une métallisation plus fine de l'ordre de 20 Å peut être réalisée avec un métalliseur Gatan Model 682 (figure VI.3). Cependant, des échantillons métallisés à 20 Å n'ont pas permis de réaliser des observations précises au MEB car le dépôt n'est pas assez épais pour permettre la conduction des électrons. Une fois l'échantillon métallisé, on relie la surface de l'échantillon au support avec des bandelettes adhésives de cuivre.



Figure VI.2. Métalliseur Quorum Q150RES



Figure VI.3. Métalliseur Gatan Model 682

Une fois préparés, les échantillons sont observés avec le MEB-FEG Zeiss SUPRA 55 VP. Celui-ci est équipé d'un canon à électrons permettant également d'analyser à l'EDX (Energy Dispersive X-ray) des interfaces et d'un Evactron qui permet de faire disparaître les contaminations qui peuvent se déposer sur l'échantillon. En mode secondaire, une tension de 15 keV et une taille d'ouverture du diaphragme de 30 μm sont appliqués. En mode rétrodiffusé (utilisé pour l'EDX), on se met à plus fort courant, à 20 keV (avec « High current » actif) et à une taille d'ouverture de 60 μm . La distance idéale lentille/échantillon pour l'EDX est comprise entre 8 mm et 8,5 mm (WD).

Remarque : Plus la taille d'ouverture du faisceau est faible, plus on a de la résolution mais on aura moins de contraste et de brillance.

Après une première mise au point de l'image, l'alignement des éléments de la colonne est réglé par le mode Wobble : l'oscillation de l'image est ajustée en jouant sur l'ouverture en X et en Y (Aperture X ou Y) selon le déplacement de l'image. Si l'image se déforme sur elle-même, l'alignement est bien réglé. L'image est à nouveau mise au point après réglage de l'alignement. Ensuite, l'astigmatisme est réglé en jouant sur les axes X et Y. L'image est à nouveau mise au point et peut être enregistrée. Pour l'analyse chimique EDX, le logiciel Aztec est utilisé. Il permet de détecter les éléments chimiques à partir d'un pointage de l'image, d'une zone de l'image ou le long d'une ligne (cas des interfaces).

4. Mouillabilité des verres de scellement

Afin d'étudier la mouillabilité des différents verres, des pastilles de diamètre $D = 12$ mm et d'épaisseur $e = 3$ mm environ ont été pressées à partir de poudres. Ces pastilles de verres sont ensuite placées sur un disque céramique préalablement rodé (diamètre 40 mm, épaisseur 5 mm) (rodage avec disques diamantés de 125 μm et 74 μm) dans un four tubulaire (figure VI.4). Un thermocouple est présent au centre du four tubulaire. Ainsi, les échantillons sont placés au centre du four afin de déterminer la température la plus juste possible. Une caméra est placée à l'extérieur du four afin de suivre l'évolution de l'angle de mouillage en fonction de la température. La caméra et le four tubulaire sont reliés à un ordinateur qui, grâce à un programme Labview, capture des

images à intervalles réguliers et enregistre la température lue par le thermocouple en fonction du temps.

Une fois l'expérience terminée, les données sont traitées sous Labview afin de faire correspondre chaque image à la température mesurée par le thermocouple. L'angle de mouillage des échantillons est également déterminé à chaque température. Les deux angles de mouillage (bord gauche et bord droit) sont mesurés afin de déterminer un angle de contact moyen.

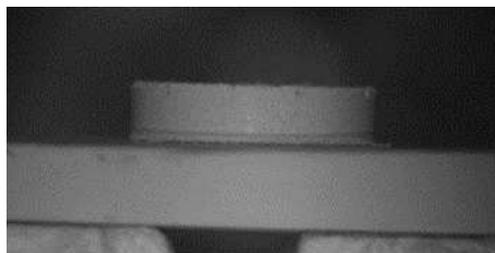


Figure VI.4. Observation par caméra d'une pastille de verre sur disque céramique placé dans le four tubulaire ($T = 25^{\circ}\text{C}$)

5. Diffraction des rayons X

La technique de caractérisation par diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive des matériaux cristallins permettant d'identifier la structure de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (poudre ou lames). La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et à analyser l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions, on parle de phénomène de « diffraction ». Les diffractogrammes sont obtenus en enregistrant l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau incident.

L'appareil utilisé est un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO MPD. La longueur d'onde utilisée est celle du $K\alpha$ du cuivre.

6. Caractérisations mécaniques

6.1. Mesures de dureté et de ténacité

Afin de mesurer ces propriétés mécaniques obtenues par indentation Vickers des assemblages réalisés par micro-ondes, des tests ont été effectués à l'aide d'un microduromètre Matsuzawa MXT70 (figure VI.5).

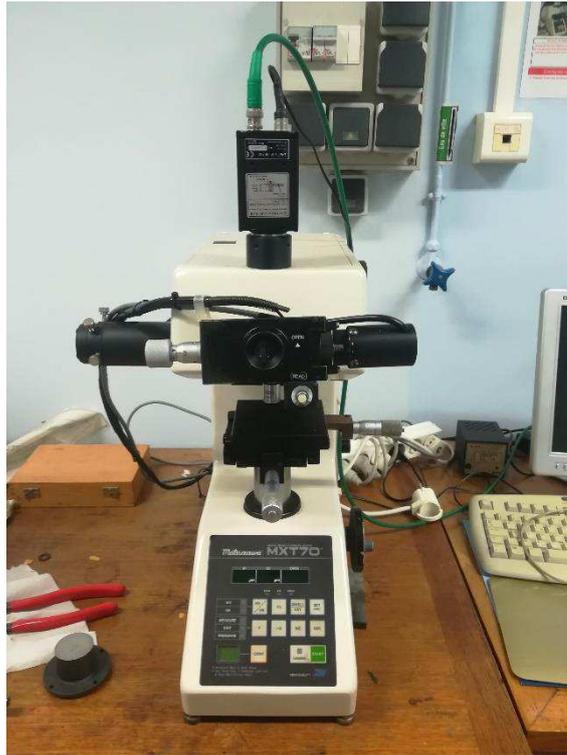


Figure VI.5. Microduromètre Matsuzawa MXT70

Le microduromètre permet de déterminer la dureté d'un matériau mais également sa ténacité. Une pointe en diamant pénètre sous une force donnée la surface du matériau ; cette indentation laisse ainsi une marque, appelée empreinte. Cette empreinte sous forme d'un carré permet de remonter à sa dureté. Pour cela, on mesure les deux diagonales d_1 et d_2 du carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur d en effectuant la moyenne de d_1 et d_2 . Enfin, la dureté est calculée à partir de la formule suivante :

$$HV = \frac{2F \sin \frac{136}{2}}{9,80665 \cdot d^2} \cong 0,1891 \cdot \frac{F}{d^2}$$

avec HV la dureté Vickers [$\text{kg}_f \cdot \text{mm}^{-2}$], F la force appliquée [N], d la moyenne des diagonales de l'empreinte [mm] et 9,80665 la facteur de conversion entre N et kilogramme-force (kg_f).

A partir d'une certaine force appliquée, des fissures peuvent apparaître aux sommets de l'empreinte. Ces fissures permettent de déterminer la ténacité du matériau à partir de la longueur de ces fissures et de la dureté du matériau (figure VI.6). Le profil des fissures induites par indentation dépend de la charge appliquée et des propriétés du matériau. Diverses formes de fissures existent : les fissures de type Palmqvist, médian ou encore transitoire. Chaque profil de fissure a été interprété selon des modèles permettant des formules de calcul de la ténacité (facteur critique d'intensité de contraintes en mode 1 d'ouverture de fissure, appelé K_{Ic}).

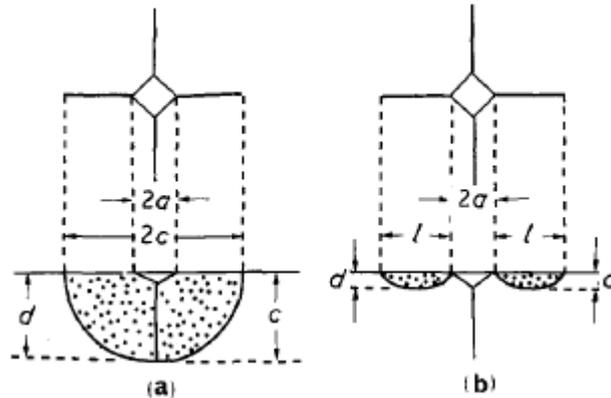


Figure VI.6. Comparaison de fissures de type médian (a) et Palmqvist (b) autour d'une indentation Vickers

K. M. Liang et al. [LIA1990] ont développé une nouvelle formule s'appliquant quel que soit le profil de fissuration.

La ténacité se déduit de la formule suivante :

$$K_{IC} = \left(\frac{c}{a}\right)^{\frac{c}{18a}-1,5} \cdot \left(\frac{E\phi}{H}\right)^{0,4} \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot \left(\frac{Ha^2}{\phi}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Avec E le module de Young, ϕ le facteur de contrainte ($\phi \approx 3$) et H la dureté du matériau

Et :

$$\alpha = 14 \left[1 - 8 \left(\frac{4\nu-0,5}{1+\nu} \right)^4 \right]$$

Avec ν le coefficient de Poisson.

Des indentations sont ainsi réalisées avec un microduromètre. La dureté et la ténacité d'un matériau peuvent être déterminées à partir de ces mesures.

Pour effectuer une indentation, on observe tout d'abord en optique la zone où l'on veut mesurer la dureté. L'indenteur est appliqué pendant 15 s.

Le calcul de la dureté nécessite des indentations n'ayant pas de fissures car l'apparition de fissures fausse les mesures de dureté. Dans notre cas, la force appliquée pour la mesure de dureté est $f = 300 \text{ gf}$ (grammes-force). Le calcul de la ténacité se fait à partir des dimensions de fissures apparues qui doivent être grandes mais pas trop non plus. Dans notre cas, la force appliquée pour la mesure de ténacité est $f = 500 \text{ gf}$. Une série de 5 mesures est effectuée dans chaque cas afin d'assurer une répétabilité des résultats.

6.2. Résistance à la flexion quatre points

Le test de flexion 3 points est généralement utilisé pour les matériaux fragiles, en particulier pour les céramiques. Il permet de mesurer la résistance à la rupture d'un matériau. Une barrette du matériau à tester est placée sur deux appuis et l'on applique au centre de la barrette une force croissante jusqu'à la rupture (figure VI.7).

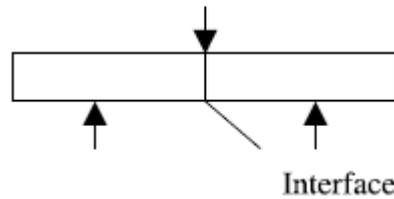


Figure VI.7. Schéma représentant le test de flexion trois points des assemblages permettant de déterminer la résistance de l'interface

La résistance à la rupture du matériau est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2} \text{ (en MPa) (test de flexion trois points)}$$

$$\sigma_f = \frac{3PL}{4bh^2} \text{ (en MPa) (test de flexion quatre points dans la configuration de la figure VI.7)}$$

avec L, b et h respectivement la longueur, l'épaisseur et la largeur de l'échantillon et P la charge appliquée lorsqu'il y a rupture de l'assemblage [GAO2003].

Dans notre cas, l'interface étant fine ($e \sim 100 \mu\text{m}$), le point de flexion nécessite d'avoir une pointe extrêmement fine pour appuyer à l'interface et non sur la céramique. Ce système est bien trop complexe à réaliser. Il est préférable d'avoir deux points d'appui de part et d'autre de l'interface, ce qui nous a conduit à choisir la méthode de flexion quatre points.

Les barrettes sont découpées à partir des assemblages de disques céramiques d'épaisseur $e = 10 \text{ mm}$ (figure VI.8), et ont une longueur de 20 mm, une largeur de 4,0 mm et une épaisseur de 3,0 mm.

Le test de flexion quatre points réalisé s'inspire de la norme ASTM C1211-13 (figure VI.9 et tableau VI.1) [ASTM2016]. Une cellule de flexion quatre points spécifique a été fabriquée (figure VI.10) car la dimension des barrettes découpées n'est pas en accord avec la norme (il n'est pas possible de découper des barrettes aussi fines).

Les essais de flexion quatre points ont été réalisés sur une machine d'essai mécanique universelle INSTRON 5584. Les paramètres d'essais sont les suivants : le déplacement est réalisé à une vitesse de 0,2 mm/min jusqu'à atteindre une charge d'environ 5 N sur le dispositif. A partir de cette charge seuil, l'essai commence et la vitesse de déplacement est alors de 0,05 mm/min. Lorsque la charge chute de 40 %, la barrette est cassée et l'essai est interrompu.

Pour les éprouvettes d'assemblage céramique/verre/céramique, une cellule de force pouvant atteindre 105 N a été utilisée afin d'obtenir un maximum de précision avant rupture. Pour les éprouvettes constituées uniquement de céramique, la charge à la rupture est supérieure à 105 N. Dans ce cas, une cellule de force de 1000 N est utilisée.

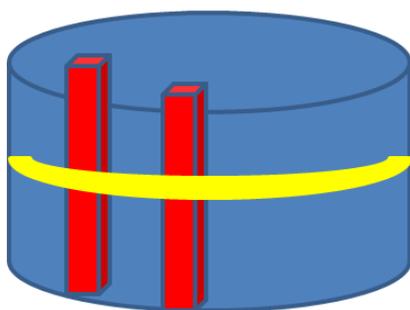


Figure VI.8. Schéma représentant les barrettes de flexion ($20 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$) découpées à partir de l'assemblage

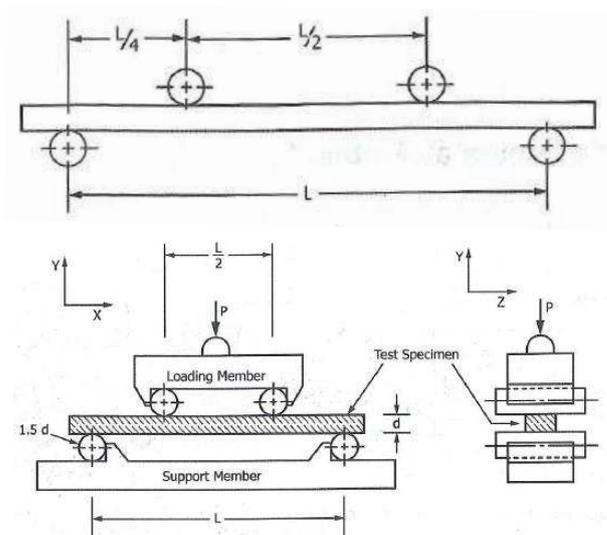


Figure VI.9. Schémas représentant les dimensions de la cellule de flexion quatre points pour la norme ASTM [ASTM2016]

Configuration	Longueur minimale de l'échantillon (en mm)	Largeur b de l'échantillon (en mm)	Épaisseur d de l'échantillon (en mm)	Longueur L du support (en mm)	Écart L/2 entre les deux points de flexion (en mm)	Diamètre D des points d'appui (en mm)
A	25	2,0	1,5	20	10	2,0 – 2,5
B	45	4,0	3,0	40	20	4,5
C	90	8,0	6,0	80	40	9,0

Tableau VI.1. Dimensions de la cellule de flexion dans le cas des trois configurations (Norme ASTM)

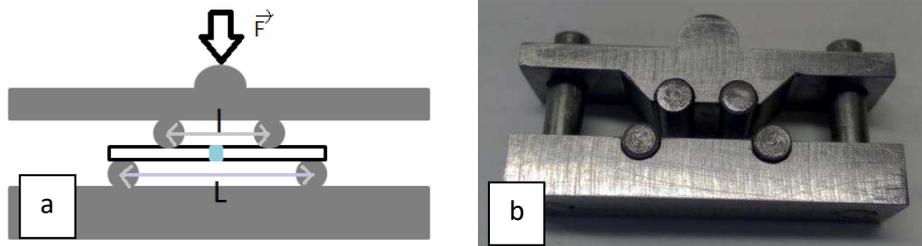


Figure VI.10. (a) Schéma représentant l'essai de flexion quatre points : $L = 16$ mm (entraxe), $l = 8$ mm ; (b) cellule de flexion quatre points fabriquée

Conclusion de la deuxième partie

Dans cette partie, nous avons exposé les données disponibles sur les matériaux utilisés dans cette étude : la céramique Andra, riche en alumine, et les verres, correspondant à des critères du cahier des charges sévère pour l'application. Dans le premier chapitre consacré aux résultats, nous reviendrons sur ces matériaux.

Les procédés classiques de dépôt des verres ont été décrits, ainsi que le four micro-ondes majoritairement utilisé dans ce travail. Enfin, nous avons précisé les conditions des analyses des matériaux et assemblages mis en jeu dans cette thèse.

Partie 3 : Résultats et discussion

Chapitre VII : Caractérisation des matériaux

Avant d'aborder d'une part l'étude du couplage des matériaux mis en œuvre dans ce travail, et d'autre part l'élaboration et la caractérisation d'assemblages, nous proposons dans ce chapitre de présenter le travail préliminaire portant sur les matériaux : caractérisation des lots de céramiques ANDRA fournies par Porcelaine Pierre Arquié, des verres sélectionnés dans cette étude et des suscepteurs internes choisis et utilisés en mélange dans ces verres pour en modifier les propriétés de couplage sous champ micro-ondes.

1. Composition minéralogique des lots de céramiques Andra utilisés

L'intérêt de l'analyse par diffraction des rayons X est de pouvoir comparer les phases présentes dans la céramique entre la céramique utilisée au début du projet SCELLMO (précédent la thèse) et celle utilisée en fin de thèse pour déceler d'éventuelles modifications de la céramique (si elles ont lieu d'être).

La figure VII.1a montre les graphes obtenus lors de l'analyse DRX de la céramique fabriquée en 2014 et celle fabriquée en 2016. On peut voir que les phases présentes dans l'une sont présentes dans l'autre. Seules des variations au niveau de l'intensité des pics sont visibles (notamment au niveau des pics de forte intensité). La figure VII.1b montre les phases détectées c'est-à-dire l'alumine (Al_2O_3), la mullite (selon la fiche JCPDS : $\text{Al}(\text{Al}_{1.272} \text{Si}_{0.728} \text{O}_{4.864})$) et l'indialite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$). Les fiches JCPDS correspondant à ces phases sont détaillées en annexe. On peut remarquer que la phase spinelle (MgAl_2O_4) n'est pas détectée alors qu'elle est présente en faible quantité lors de l'analyse réalisée antérieurement à cette thèse et commandée par l'Andra [AND2013].

Pour conclure, il n'y a pas de différences notables de compositions entre la céramique fabriquée en 2014 et celle fabriquée en 2016. La composition minéralogique de la céramique est donc stable durant toute la thèse.

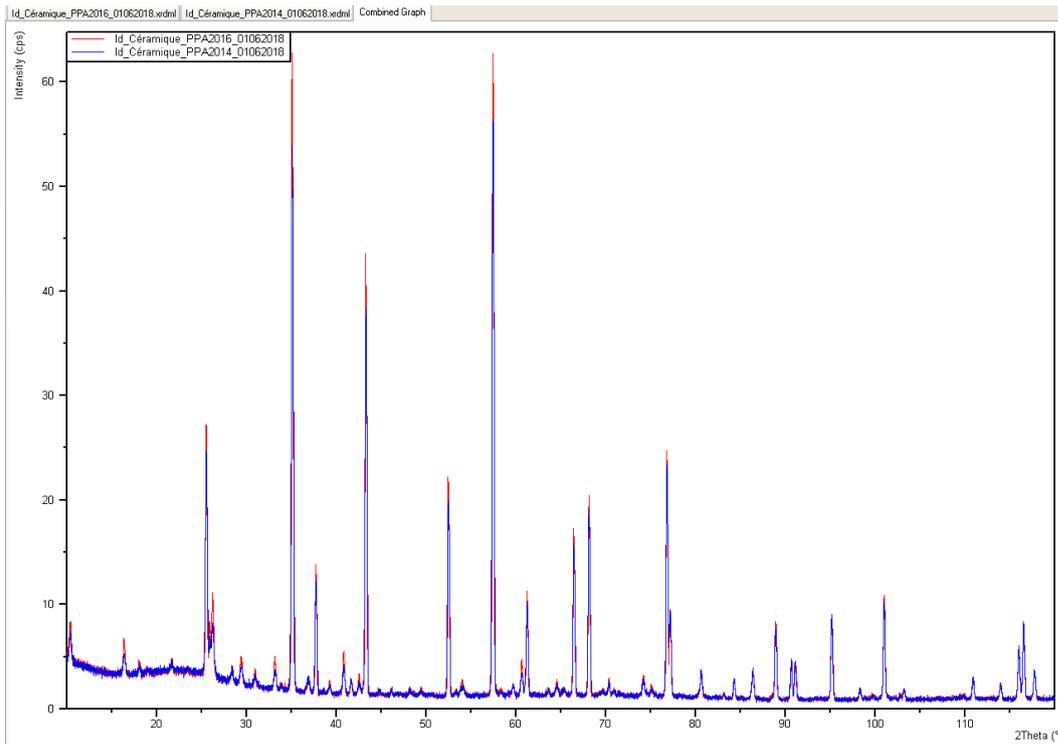
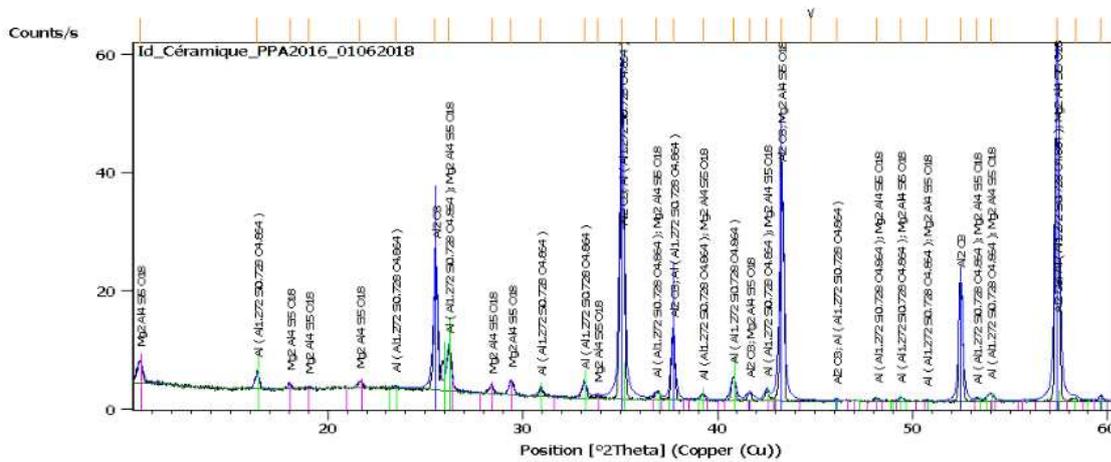


Figure VII.1a. Comparatif entre la courbe de la céramique fabriquée en 2014 (courbe en bleu) et celle fabriquée en 2016 (courbe en rouge)

Date: 04/09/2018 Time: 15:55:26 File: Id_Céramique_PPA2016_01062018 User: utilisateur



Phase	Reference	Crystal System
Al ₂ O ₃	04-005-4497	Rhombohedral
Al	01-083-1881	Orthorhombic
Mg ₂ AlSi ₅ O ₁₈	01-084-1222	Hexagonal

Figure VII.1b. Phases détectées par DRX de la céramique fabriquée en 2016

2. Caractérisation des verres de scellement

Parmi les verres utilisés dans cette étude, nous avons effectué des analyses sur ceux qui seront mis en œuvre dans notre laboratoire, fournis par Johnson Matthey (JM) et Emaux Soyer (REL63 et REL64). La caractérisation et le dépôt des autres verres sont pris en charge par Porcelaine Pierre Arquié. Les analyses ont porté sur leur granularité, et, à l'occasion des mesures par granulométrie, sur le choix de leurs conditions de dispersion. Un autre aspect important par rapport à l'application est le mouillage de la céramique Andra par ces verres, qui permet d'appréhender la qualité des assemblages qui seront réalisés avec les différents verres.

2.1. Granularité des verres de scellement

2.1.1. Observations MEB

Les poudres de verres JM, REL63 et REL64, qui ont été principalement utilisées dans cette étude, ont été observées en microscopie électronique à balayage, afin de déterminer la forme et la taille des grains, leur état d'agglomération, informations regroupées sous le terme générique de granularité et présentées en figures VII.2, 3 et 4 et au tableau VII.1.

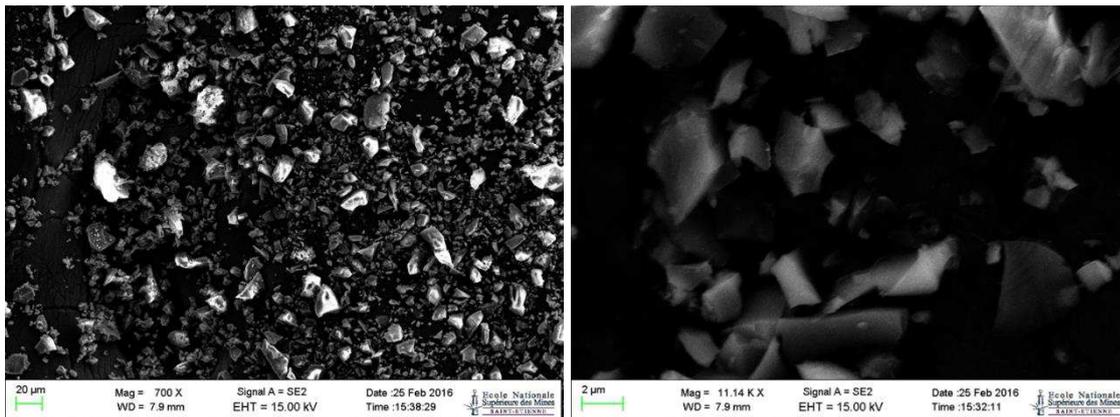


Figure VII.2. Observations MEB de la poudre de verre JM

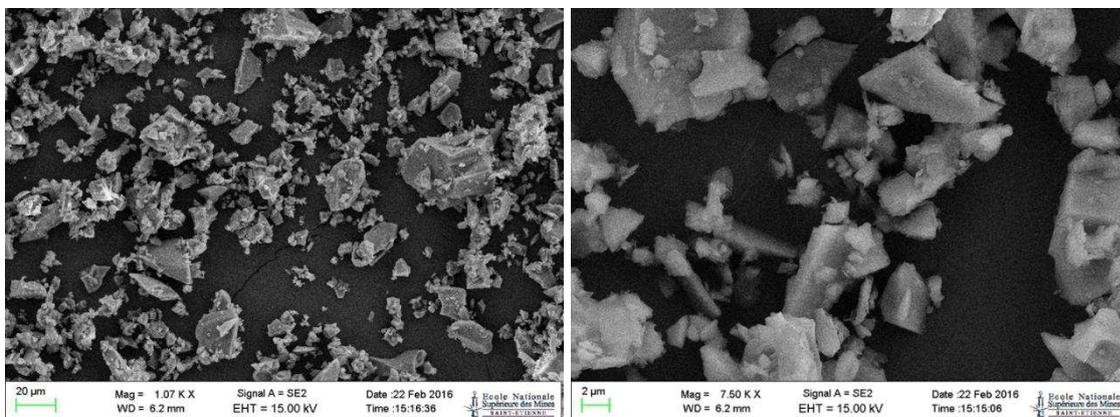


Figure VII.3. Observations MEB de la poudre de verre REL63

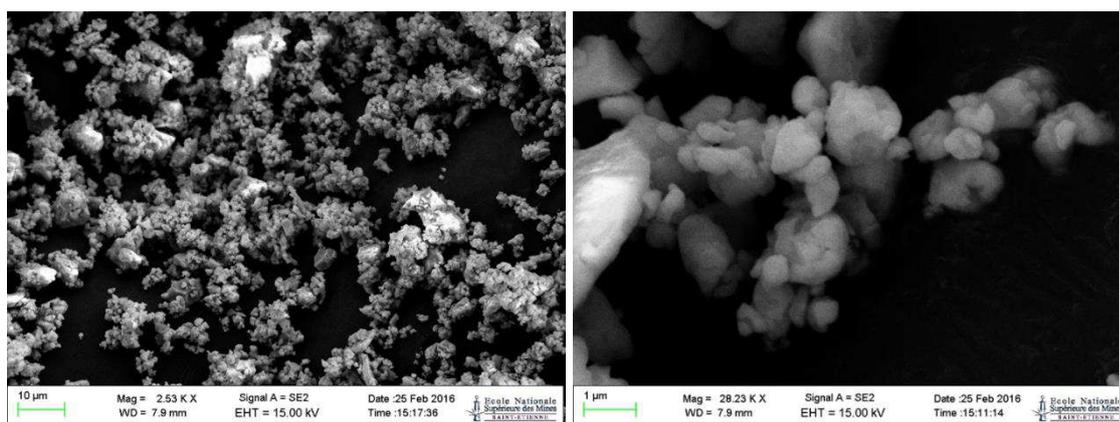


Figure VII.4. Observations MEB de la poudre de verre REL64

Poudres de verre	Forme	Taille	Remarque
JM	Non sphérique, voire parallélépipède	Hétérogène, de 0,4 µm à 20 µm	
REL63	Non sphérique, voire parallélépipède	Hétérogène, de quelques centaines de nm à 30 µm	
REL64	Plutôt sphérique	Hétérogène, de 0,3 µm à 10 µm	Forme des amas de particules

Tableau VII.1. Récapitulatif de la granulométrie des poudres de verres observée au MEB

Les poudres de verres utilisées pour cette étude ont des granularités différentes : deux d’entre eux, JM et REL63 présentent des grains non sphériques voire parallélépipédiques. La distribution en taille est large et varie entre 0,4 µm et 20 µm à 30 µm. Les grains du verre REL64 sont plutôt sphériques. La poudre est constituée d’agrégats et d’agglomérats (de taille supérieure au micron, jusqu’à environ 10 µm), et de petits grains de l’ordre de 0,3 µm. Il est clair que les grains du verre REL64 ont tendance à former des amas de particules.

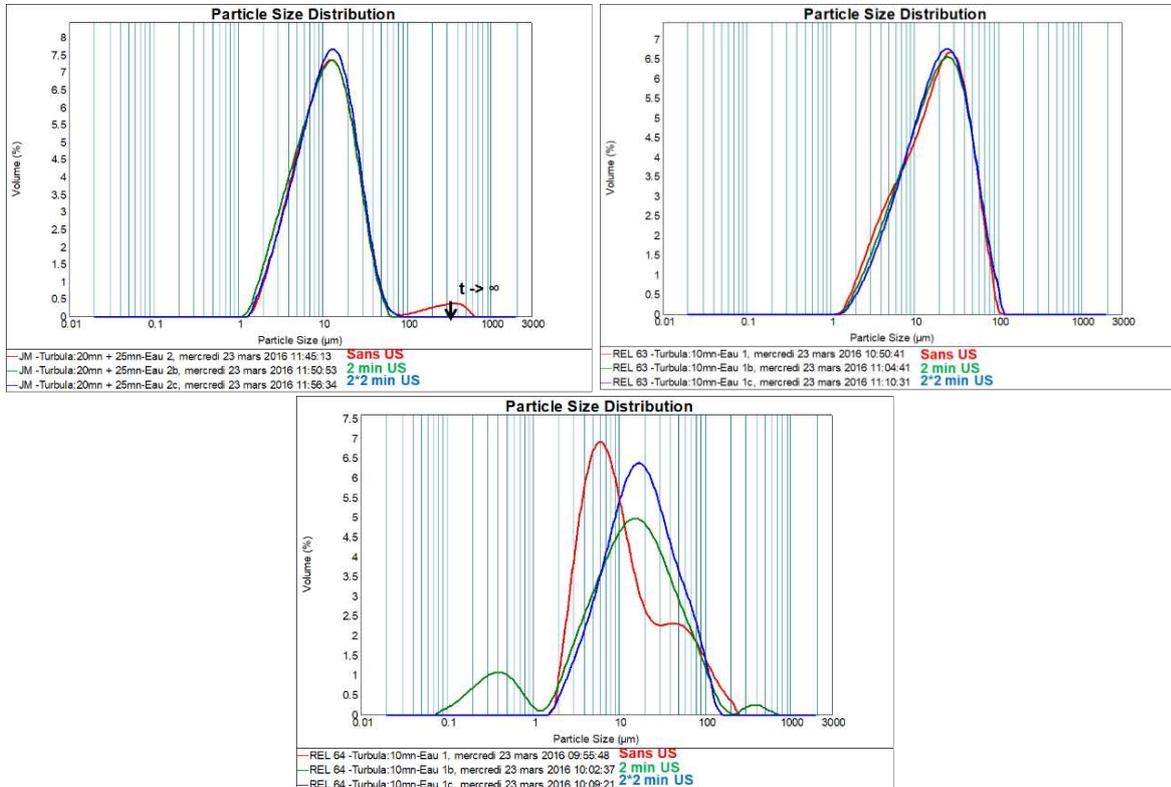
2.1.2. Analyse au granulomètre laser des poudres de verres

Des observations au MEB ont été réalisées précédemment afin d’obtenir des informations sur la forme et la taille des grains. Cependant, ces informations restent locales et il faut poursuivre par une analyse au granulomètre laser pour avoir une information plus globale de la répartition granulométrique des verres.

Les poudres de verres ont été homogénéisées à sec par mélangeur de type Turbula avant analyse granulométrique, de façon à être sûr que la prise d’essai soit représentative de la granulométrie du verre. L’analyse au granulomètre laser est réalisée dans l’eau et dans l’éthanol absolu : ceci aide au choix du milieu dispersif pour élaborer des barbotines qui seront déposées sur les disques céramiques. La méthode de mesure est décrite au chapitre VI §1.

Analyse granulométrique des poudres de verres dans l'eau :

Afin d'obtenir une analyse granulométrique complète, trois types d'analyses sont effectués : une analyse sans l'utilisation d'ultrasons (sans US), une analyse avec 2 minutes d'ultrasons (2 min US) et une analyse avec 2 minutes d'ultrasons supplémentaires (2*2 min US).



Figures VII.5, 6 et 7. Analyse granulométrique des verres de scellement JM, REL63 et REL64 dans l'eau

Les figures VII.5, 6 et 7 présentent les courbes obtenues selon ces trois conditions pour les trois verres. Aucune différence de granulométrie n'est notée pour les verres JM et REL63 avec ou sans ultrasons. Pour ces verres, les petites particules observées par MEB ne sont pas détectées. Elles doivent être en petit nombre et agrégées entre elles ou sur les plus gros grains. Pour le verre JM, la répartition granulométrique se situe entre 1 et 60 µm avec un pic maximal à 10 – 12 µm. Pour le verre REL63, la répartition granulométrique se situe entre 1 et 100 µm avec un pic maximal à 20 – 30 µm. Ceci correspond globalement aux observations MEB précédentes, en confirmant la présence de grosses particules. On peut ajouter que, dans l'eau, ces poudres sont pauvrement dispersées, car les populations détectées jusqu'à 100 µm correspondent en fait à des agglomérats. Pour le verre REL64 non traité aux US, on observe deux populations d'agglomérats/agrégats autour de quelques microns et vers une cinquantaine de microns. L'utilisation de 2 minutes d'ultrasons pour le verre REL64 désagglomère les grosses particules. Dans ce cas, la distribution granulométrique correspond aux observations MEB faites précédemment, puisque l'on voit une population de fines particules submicroniques et un pic centré sur une dizaine de microns qui doit correspondre aux agglomérats résistants à l'effet des US. Le fait de prolonger le traitement US n'est pas favorable à la désagglomération : on observe plutôt une ré-agglomération (les fines disparaissent).

Analyse comportementale des poudres des verres étudiés dans l'éthanol :

D'après les essais précédents, l'eau ne constitue pas un bon milieu dispersif ; de plus, il peut conduire à une hydrolyse des verres. C'est pourquoi la suite des essais est opérée dans l'alcool qui est en général un meilleur milieu dispersif pour les poudres céramiques.

La poudre de verre JM a tendance à former des bulles dans l'éthanol : ceci explique la population de grosses particules qui apparaît vers 1 mm. Comme le montre la figure VII.8, le nombre de bulles augmente (jusqu'à un temps noté t_1 d'une dizaine de minutes) puis elles disparaissent au bout d'un certain temps, ou bien après traitement par ultrasons (figure VII.9). **Ce point est essentiel pour déterminer les conditions de mise en œuvre de ce verre : l'éthanol est un milieu dispersif adapté, à condition de veiller à un temps de mélange de la barbotine assez long pour faire disparaître ce phénomène d'émulsion.**

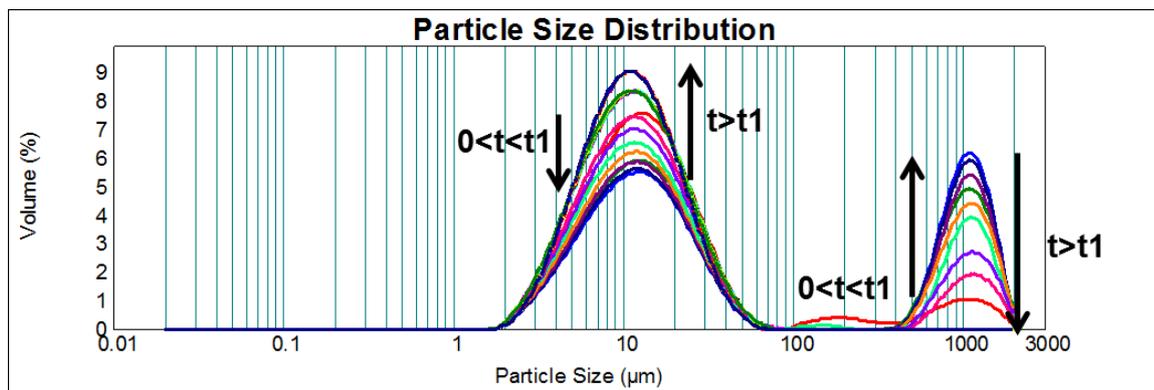


Figure VII.8. Analyse comportementale de la poudre de verre JM dans l'éthanol : influence du temps

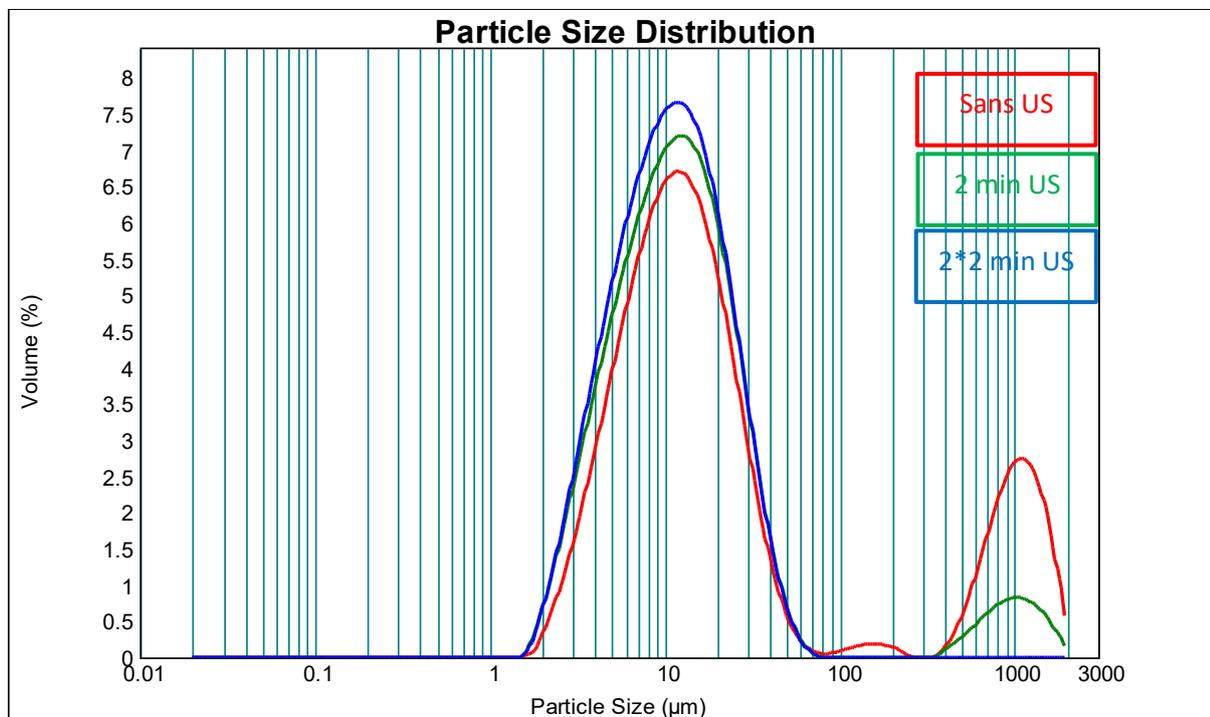


Figure VII.9. Analyse comportementale de la poudre de verre JM dans l'éthanol : influence des ultrasons (US)

La figure VII.10 présente l'ensemble de courbes obtenues dans l'eau et l'alcool pour le verre REL63. On constate qu'il n'y a pas de différence de comportement de la poudre de verre REL63 dans l'eau et dans l'éthanol. Ce verre n'est pas très aggloméré, mais il présente une large distribution granulométrique.

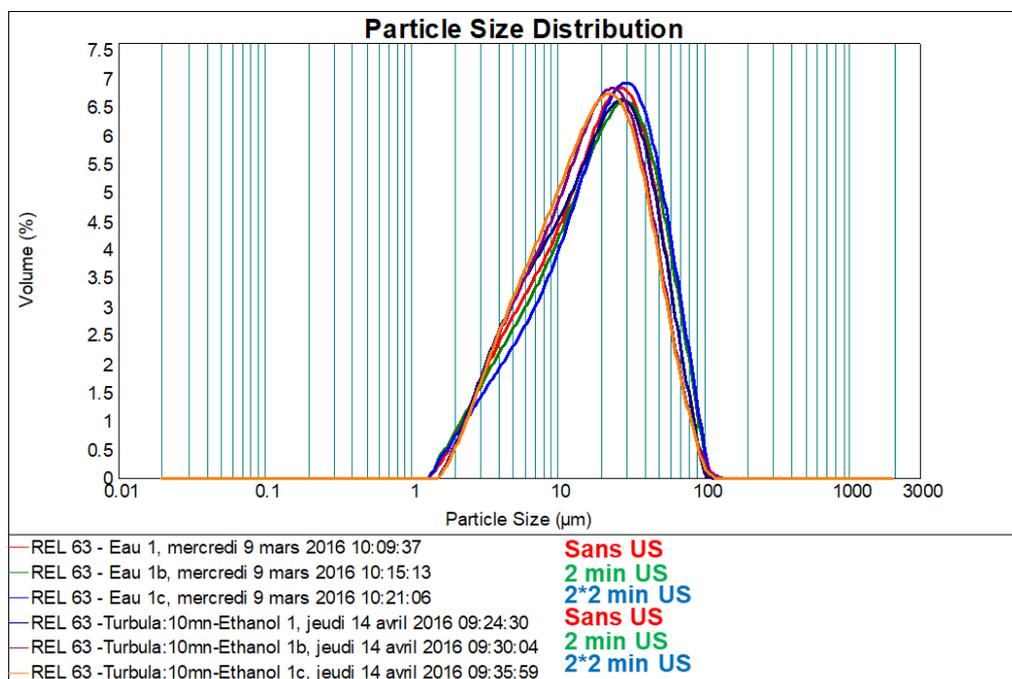


Figure VII.10. Analyse comportementale de la poudre de verre REL63 dans l'eau et dans l'éthanol

Pour le verre REL64, les bulles apparaissent aussi (figure VII.11), mais l'augmentation du temps de mélange, un traitement par ultrasons, et l'augmentation du taux de matière sèche permettent de faire disparaître ces bulles et conduisent à une meilleure désagglomération de la poudre.

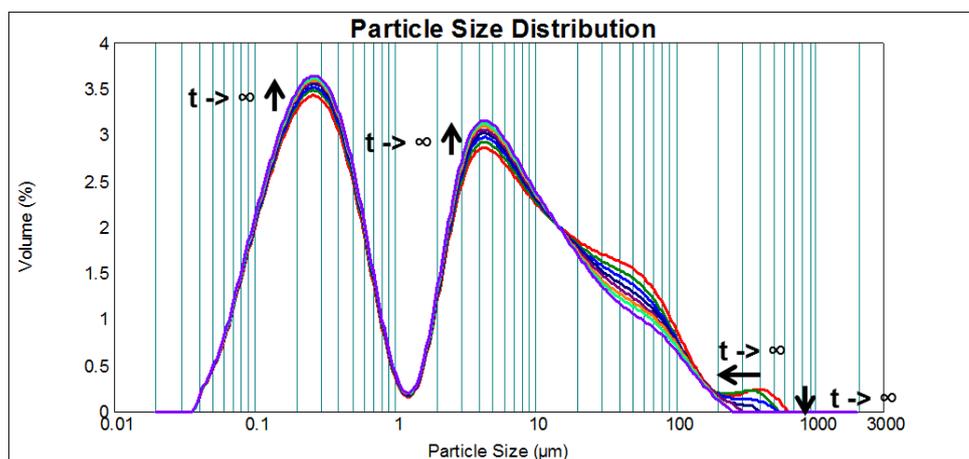


Figure VII.11. Analyse comportementale de la poudre de verre REL64 dans l'éthanol (sans US) : influence du temps de mélange

Conclusion : Les verres utilisés dans l'étude et que nous avons mis en œuvre pour élaborer des barbotines ont des granularités différentes. Ils ont tous plus ou moins tendance à s'agglomérer dans l'eau. Le milieu dispersif choisi sera donc l'éthanol, avec un taux de matière sèche supérieur

à 50 %, un temps de mélange d'au moins trois heures, et, pour le verre ayant la granularité la plus fine (REL64), une étape de traitement par ultrasons de quelques minutes est préférable.

2.2. Mouillabilité des verres de scellement

Les verres sélectionnés pour leurs coefficients de dilatation et leurs points de fusion peuvent avoir, du fait de leurs compositions différentes, la capacité de plus ou moins « mouiller » la céramique Andra. Ce point est essentiel pour prédire la qualité des assemblages qui seront réalisés. Afin de déterminer l'adhésion des verres à la céramique, il est nécessaire de réaliser des tests de mouillabilité. Pour cela, on place des pastilles de verre sur un disque céramique préalablement rodé dans un four tubulaire et on détermine l'angle de contact en fonction de la température.

Une vitesse de chauffe de 1,5°C/min et une vitesse de refroidissement de 3°C/min sont appliquées en consigne au four tubulaire (cf. chapitre VI §4). Les cycles thermiques appliqués aux verres de scellement sont décrits dans le tableau VII.2.

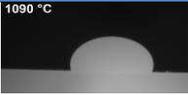
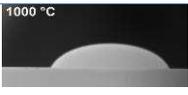
Verre	Vitesse de chauffe	T _{max} (°C)	Vitesse de refroidissement	Illustration
Johnson Matthey	1,5°C/min	1100°C	3°C/min	1090 °C 
REL063	1,5°C/min	1000°C	3°C/min	1000 °C 
REL064	1,5°C/min	850°C	3°C/min	846 °C 

Tableau VII.2. Cycles thermiques appliqués pour chaque pastille de verre



Figure VII.12. Aspect des verres de scellement après traitement thermique (de gauche à droite : verre JM, verre REL63, verre REL64)

La figure VII.12, montrant les échantillons après traitement thermique à environ « T_{fusion} + 200°C », met en évidence des différences de comportement : visuellement, le verre REL64 s'étale mieux que les deux autres verres d'après la forme de la goutte, il est donc plus « mouillant » à la température considérée.

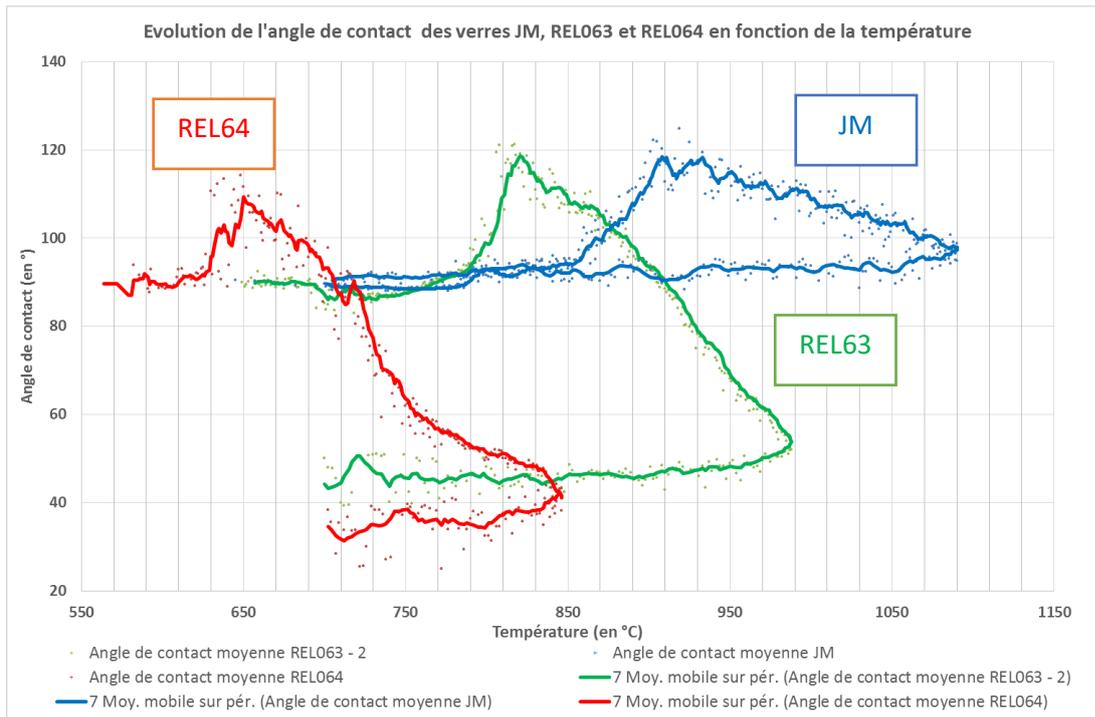


Figure VII.13. Evolution de l'angle de contact des verres de scellement en fonction de la température

En observant les graphes (figure VII.13), on peut voir que :

- Pour les trois verres, l'angle est au début du cycle, à $T = 25^{\circ}\text{C}$, de 90° (ce qui correspond à la géométrie de la pastille à son état initial). L'angle de contact augmente ensuite jusqu'à une température critique puis diminue au-delà.
- Pour le verre REL63, l'angle de mouillage est compris entre 90° et 121° entre 25°C et 908°C (température critique du verre REL63). Entre 908°C et 988°C , l'angle de contact devient inférieur à 90° et atteint un minimum de 52° à 988°C .
- Pour le verre JM, l'angle de mouillage augmente et est compris entre 90° et 117° entre 25°C et 930°C (température critique du verre JM). Entre 930°C et 1090°C , l'angle de contact diminue mais il est toujours supérieur à 90° .
- Pour le verre REL64, l'angle de mouillage est supérieur à 90° entre 25°C et 718°C (température critique du verre REL64). Entre 718°C et 846°C , l'angle de contact est inférieure à 90° et atteint un minimum de 38° à 846°C .

Les verres REL63 et JM ont un angle de mouillage supérieur ou égal à 90° jusqu'à 800°C . Ces deux verres mouillent peu la céramique. Cependant, lorsque la température est comprise entre 720°C et 800°C , le verre REL64 a un angle de mouillage inférieur à 90° . Pour conclure, le verre REL64 mouille très bien la céramique dans cette gamme de température. L'explication pour cette différence de mouillabilité entre le verre REL64 et les deux autres verres est due à la composition chimique des verres qui est différente. En effet, la mouillabilité dépendant de l'énergie de surface, la présence de ZnO et/ou Bi_2O_3 peut améliorer la mouillabilité du verre sur la céramique. Les énergies de surface des différents oxydes sont présentées dans le tableau VII.3.

Oxydes	Energie de surface (en mJ/m ²) (à T _{amb})
SiO ₂	287 [BTG2017]
B ₂ O ₃	?
Al ₂ O ₃	638 [BTG2017]
Bi ₂ O ₃	30 – 70 [TEZ2017]
ZnO	83 [KUC1991]

Tableau VII.3. Energie de surface des oxydes majeurs présents dans les verres de scellement

Une surface solide est considérée comme mouillable si c'est une surface de « haute énergie » c'est-à-dire que la tension de surface (ou l'énergie de surface) est élevée (de l'ordre de 500 – 5000 mJ/m²). Dans le cas contraire, elle est considérée comme peu mouillable si l'énergie de surface est de l'ordre de 10 – 50 mJ/m² [TRA2013]. Dans notre cas, la surface considérée est la céramique aluminosilicatée. C'est une surface de « haute énergie » donc mouillable. Si l'on considère maintenant le paramètre d'étalement comme la différence entre l'énergie de surface du substrat et celui du verre étalé, le mouillage est d'autant plus élevé que la différence entre l'énergie de surface de la céramique et celui du verre est élevée. Ainsi, en reprenant les valeurs présentées dans le tableau VII.3, on peut voir que le verre REL64 mouille très bien car les valeurs d'énergie de surface de Bi₂O₃ et de ZnO sont faibles. Au contraire, les valeurs d'énergie de surface de SiO₂ et de Al₂O₃ sont élevées, ce qui traduit une mauvaise mouillabilité des verres JM et REL63 [TRA2013].

Conclusion :

Rappelons que parmi les verres utilisés dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur ceux qui seront mis en œuvre dans notre laboratoire, fournis par Johnson Matthey (JM) et Emaux Soyer (REL63 et REL64), le dépôt des autres verres étant pris en charge par Porcelaine Pierre Arquié. Les poudres JM et REL63 sont plutôt parallélépipédiques et de taille de l'ordre de la dizaine ou quelques dizaines de microns, alors que le verre REL64 est sphérique et submicronique. Le milieu dispersif choisi sera l'éthanol, avec une teneur en matière sèche supérieure à 50 %, un temps de traitement de mélange supérieur à 3h et l'utilisation d'une sonde ultrasonique pour favoriser la dispersion en particulier du verre REL64. Le mouillage de la céramique Andra par les verres peut être classé du plus mauvais au plus efficient de la façon suivante : JM < REL63 < REL64.

3. Choix et caractérisation des suscepteurs internes

Des phases dites « suscepteurs » sont utilisées dans cette étude en mélange dans les verres pour tenter d'en modifier le couplage, et donc le chauffage par micro-ondes. Le choix de ces phases est issue de la bibliographie (cf. chapitre II §2.3.), et appuyée par l'expérience de notre laboratoire. Des essais préliminaires ont été réalisés afin de sélectionner les suscepteurs internes compatibles avec les verres de scellement. Les suscepteurs internes testés sont donc des phases connues pour leur

capacité à chauffer à température ambiante sous l'action d'un champ micro-ondes : le carbone (dont on sait la sensibilité à l'oxydation), le carbure de silicium et la zircone, phases intrinsèquement stables en température. Les suscepteurs sélectionnés seront analysés (DRX, MEB).

3.1. Choix des suscepteurs internes

Un mélange de poudres de verre et de poudres de suscepteurs internes sous forme de poudres fines (submicroniques) est déposé sur un disque d'alumine. La masse de verre introduite est de 200 mg et la masse de suscepteurs internes est de 100 mg, soit environ 33 % massique du mélange. Cette teneur est largement supérieure à celle recommandée par les auteurs (cf. chapitre III §2.3) : non seulement, nous pensons ainsi exagérer les effets de suscepteurs internes, mais aussi nous voulons mieux déceler les interactions chimiques avec l'air ou le verre. Une fois les mélanges déposés sur les disques d'alumine, ceux-ci sont placés sur une plaque réfractaire dans un four conventionnel et subissent les traitements thermiques détaillés dans le tableau VII.4. Ces traitements thermiques s'inspirent de ceux utilisés dans le projet SCELLMO pour assembler les disques céramiques avec les verres de scellement, rappelés dans ce même tableau.

	Conditions optimales d'adhésion du verre (projet SCELLMO)		Traitements thermiques effectués	
	Température (°C)	t (temps de palier) (en min)	Température (°C)	t (temps de palier) (en min)
Verre de scellement				
Johnson Matthey	800	15	800	15
REL63	700	5	720	5
REL64	635	5	650	5

Tableau VII.4. Traitements thermiques effectués

Les températures des traitements thermiques sont légèrement supérieures à celles des assemblages optimisés dans SCELLMO, sauf pour le verre JM afin de s'assurer de la fusion du verre.

Le tableau VII.5 montre l'aspect des mélanges avant et après traitement thermique.

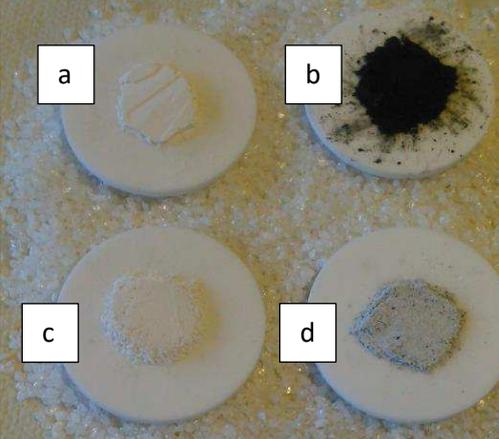
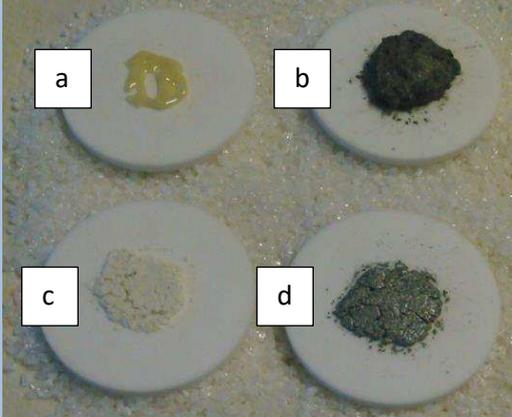
Mélange de verres avec des suscepteurs internes	Observation avant traitement thermique	Observation après traitement thermique
Verre JM		
Verre REL63		
Verre REL64		

Tableau VII.5. Mélange de verre (JM, REL63 ou REL64) avec les suscepteurs internes ((a) aucun ; (b) noir de carbone ; (c) zircone ; (d) carbure de silicium) avant et après traitement thermique

Après traitement thermique (tableau VII.5), les verres de scellement JM et REL64 ont fondu. Le verre REL63 quant à lui n'a pas fondu dû à une température maximale de 720°C non suffisante. Il y a une oxydation évidente et attendue du carbone pour les verres JM et REL63. Cet ajout ne sera donc pas retenu. Pour les trois verres de scellement, le mélange verre et poudre de zircone n'a pas fondu. Cet oxyde, qui réagit probablement plus ou moins avec les verres, leur apporte un caractère réfractaire. Il faudra donc en limiter la teneur dans le mélange. Concernant le mélange verre et poudre de carbure de silicium, le mélange a fondu excepté pour le verre REL63 (qui n'a d'ailleurs pas fondu lors du traitement thermique du verre seul).

Pour conclure sur le choix des suscepteurs internes, seul le carbure de silicium et la zircone sont des suscepteurs internes envisageables ; la teneur en zircone (en particulier) devra être faible car elle augmente la réfractarité du verre.

3.2. Granularité des suscepteurs internes

Pour la suite de l'étude, nous avons choisi d'utiliser les suscepteurs internes (SiC, ZrO₂, mullite) présentant des formes et des tailles de grains différentes. Ils ont été observés au MEB afin de déterminer la granularité. Ils sont présentés en figures VII.14, 15, 16, 17 et 18. Le choix de ces tailles extrêmes (grains très gros et très fines poudres) a été fait pour encadrer des effets de tailles possibles. Il est sûr que dans le cadre de l'application ce paramètre devra être affiné.

Remarque :

La mullite a été ajoutée au panel car ce produit a un couplage plutôt faible et pourrait servir de « modérateur » au cours du chauffage micro-ondes. En effet, il se peut que sur une pièce industrielle de taille importante, les effets de masse (que nous mettrons en évidence pour la céramique au chapitre suivant) conduisent à un échauffement brutal au niveau de la zone de scellement. D'après l'expérience du laboratoire, nous savons que la mullite couple très peu avec les micro-ondes, même à hautes températures ; c'est pourquoi cette phase sera aussi testée [ZYM2011].

Nous rappelons ici les fournisseurs des produits utilisés :

- Zircone :
 - Billes zircone yttriées, D = 0,8 mm : ce sont des billes sphériques, utilisées pour le broyage par attrition, dans un broyeur Netzsch ;
 - Poudre zircone dopée – 5 %mol Y₂O₃ Baikowski : cette poudre a été séchée par atomisation par le fournisseur.
- SiC :
 - Grains SiC Norton III F24 D₅₀ = 0,8 mm : utilisés comme produit abrasif ;
 - Poudre SiC Hermann C. Starck SiC A10 ;
 - Poudre SiC Hermann C. Starck SiC B10.
- Mullite (3 Al₂O₃, 2 SiO₂): poudre Baikowski (lot du laboratoire non référencé).

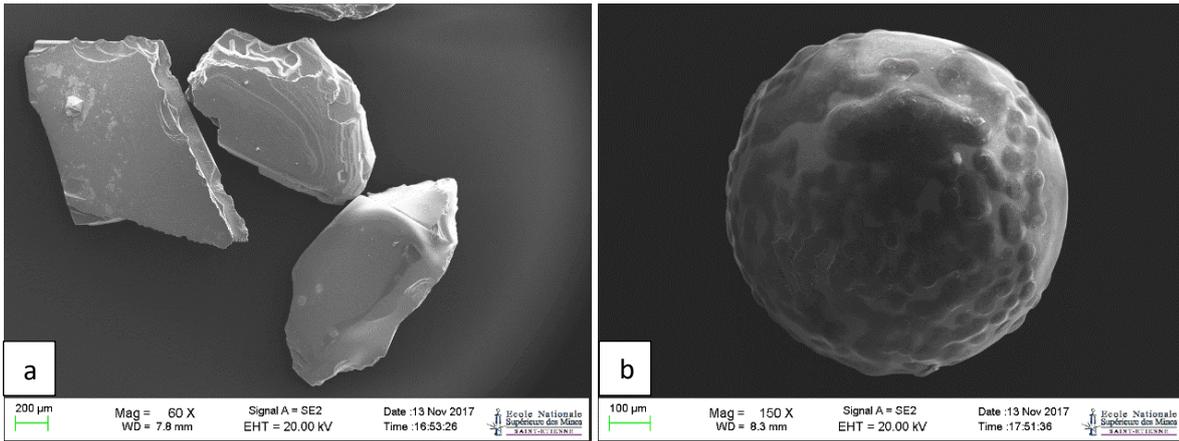


Figure VII.14. (a) grains de SiC (référence Norton III F24) ; (b) billes de zircone

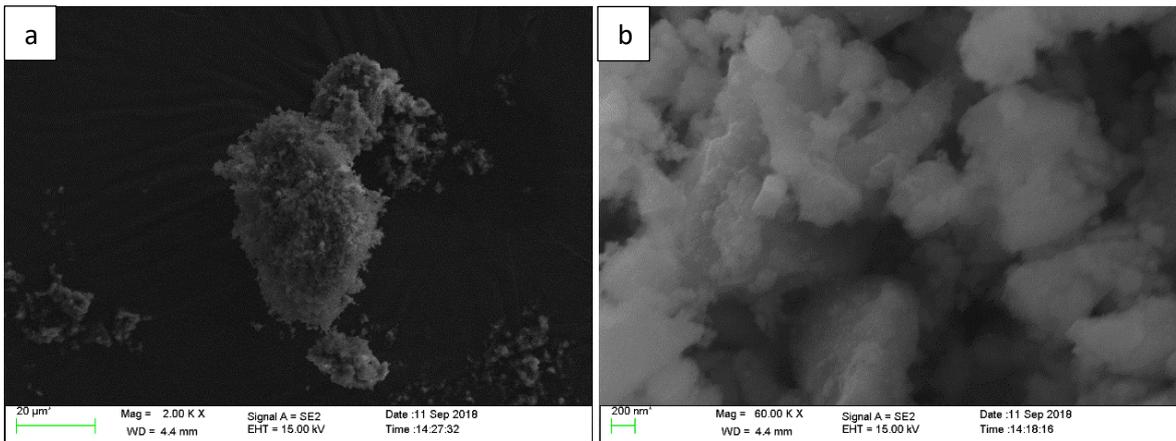


Figure VII.15. Poudre de SiC (référence A10) sous forme de fines poudres agglomérées
a) x2000 ; b) x60000

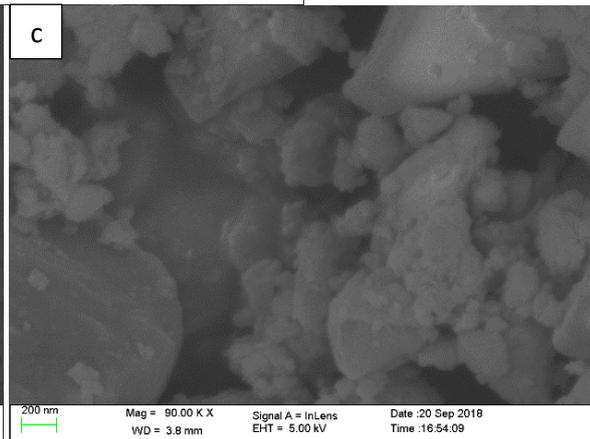
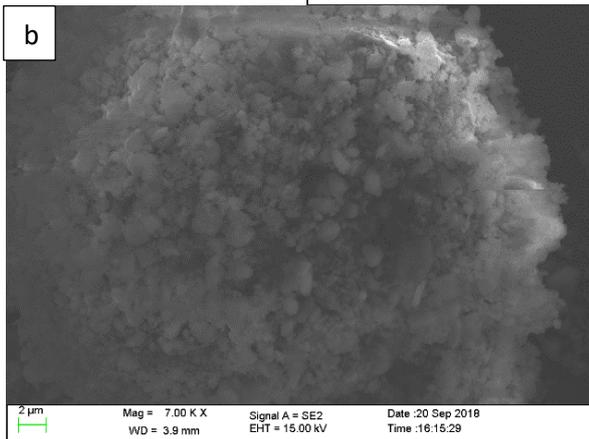
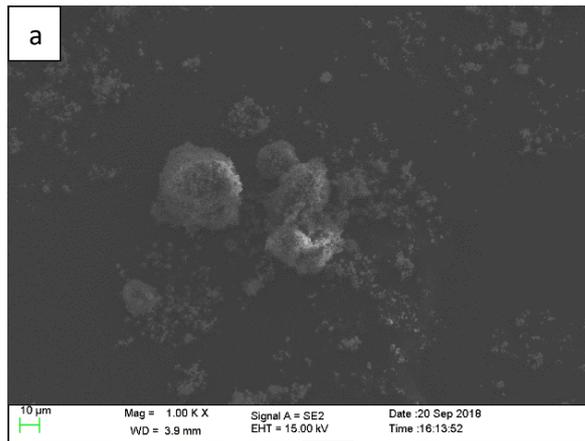


Figure VII.16. Poudre de SiC (référence B10) sous forme de fines poudres agglomérées a) x1000 ; b) x7000 et c) x90000

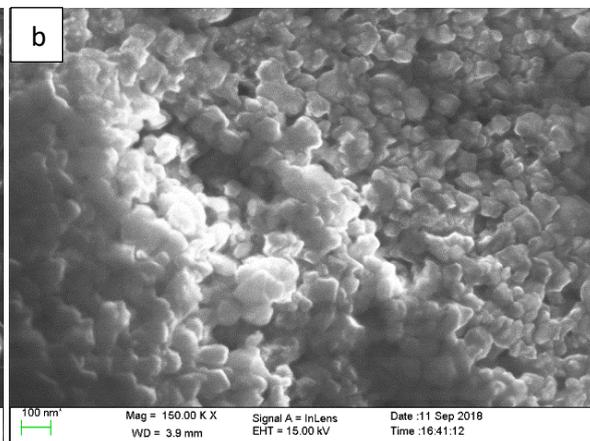
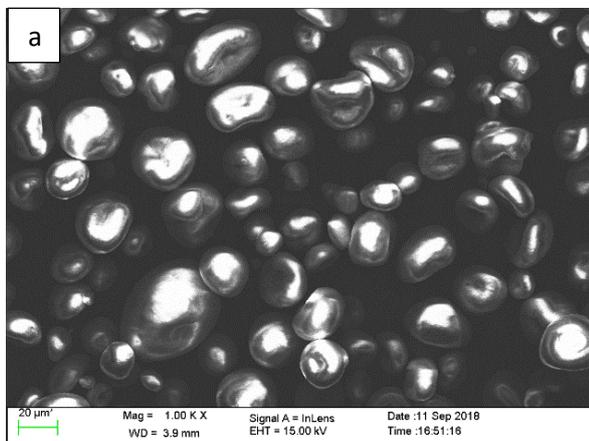


Figure VII.17. Poudre de ZrO₂ (référence Baikowski) sous forme de fines poudres agglomérées a) x1000 ; b) x150000

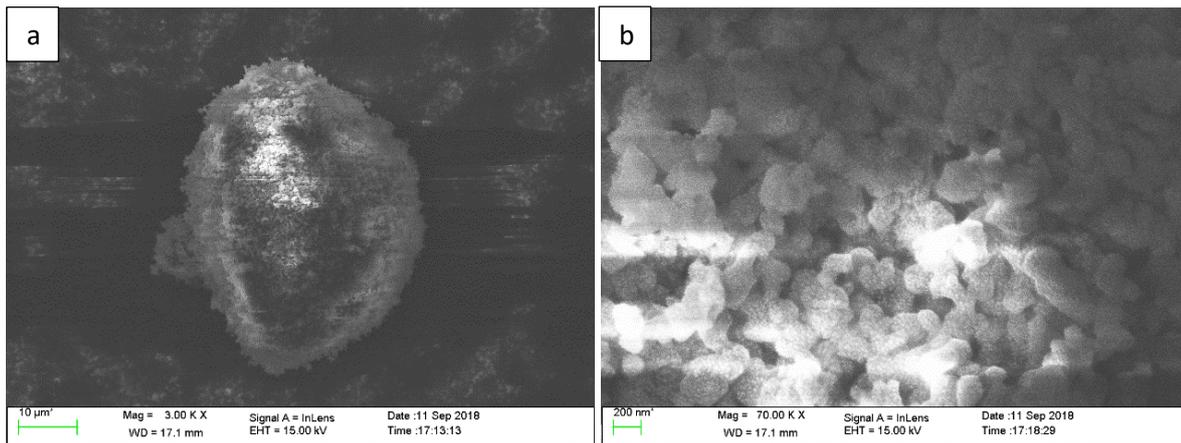


Figure VII.18. Poudre de mullite (référence Baikowski) sous forme de fines poudres agglomérées a) x3000 ; b) x70000

Le tableau VII.6 résume les observations pour chaque susceptible interne.

Suscepteurs internes	Forme	Taille		
		Particules	Sous-agglomérats	Agglomérats
Grain SiC Norton III F24	Parallélépipédique	$800 \mu\text{m} < D < 1,2 \text{ mm}$		
Billes ZrO_2	Sphérique	$800 \mu\text{m} < D < 900 \mu\text{m}$		
Poudre SiC A10	Plutôt sphérique	$100 \text{ nm} < D < 250 \text{ nm}$		$30 \mu\text{m} < D < 50 \mu\text{m}$
Poudre SiC B10	Plutôt sphérique	$50 \text{ nm} < D < 250 \text{ nm}$	$1,2 \mu\text{m} < D < 1,8 \mu\text{m}$	$40 \mu\text{m} < D < 70 \mu\text{m}$
Poudre ZrO_2	Sphérique	$50 \text{ nm} < D < 120 \text{ nm}$		$10 \mu\text{m} < D < 60 \mu\text{m}$
Poudre mullite	Sphérique	$150 \text{ nm} < D < 270 \text{ nm}$		$40 \mu\text{m} < D < 60 \mu\text{m}$

Tableau VII.6. Récapitulatif de la granulométrie des susceptibles internes observée au MEB

Les susceptibles internes de taille macroscopique (grains de SiC Norton III F24 et billes de ZrO_2) ont des tailles similaires de l'ordre de 800 – 900 μm mais ils présentent des formes différentes. L'ensemble des susceptibles internes de faible taille ont une forme plutôt sphérique avec une taille de particules de l'ordre de la centaine de nm. Au vu de ces résultats, nous considérons qu'il est donc possible de comparer l'effet susceptible des phases zircon et carbure de silicium pour une taille donnée.

3.3. Composition minéralogique des poudres de carbure de silicium

Les produits de zircone, issus de poudres de zircone yttrée, présentent la même variété cristallographique (zircone quadratique). Par contre, les différents carbures de silicium utilisés présentent des variétés cristallographiques différentes et les données des fournisseurs sont incomplètes. Ils ont donc été analysés par DRX. La figure VII.19 montre les graphes de l'analyse DRX des grains de SiC (Norton III F24) et des poudres de SiC (A10 et B10). On peut voir que les trois graphes présentent les mêmes pics de forte intensité ($2\theta = 36^\circ ; 60^\circ ; 72^\circ$) mais n'ont pas les mêmes pics d'intensités moyenne et faible. Les trois références de SiC ne présentent donc pas les mêmes phases.

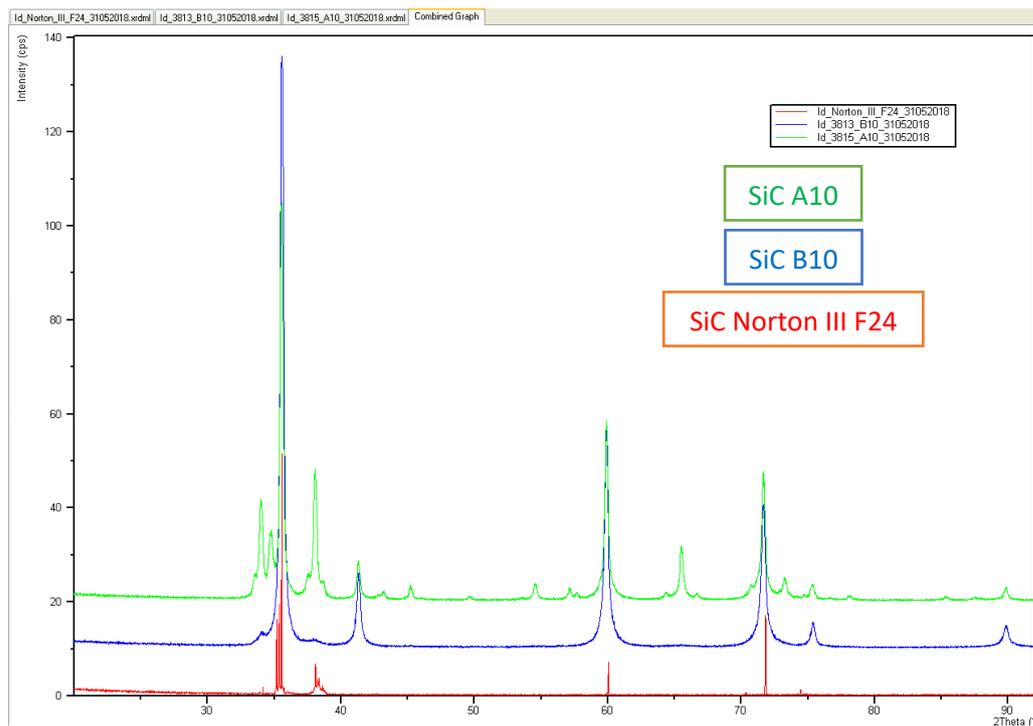


Figure VII.19. Comparatif entre les diagrammes de DRX des grains de SiC (Norton III F24) et des poudres de SiC (A10 et B10)

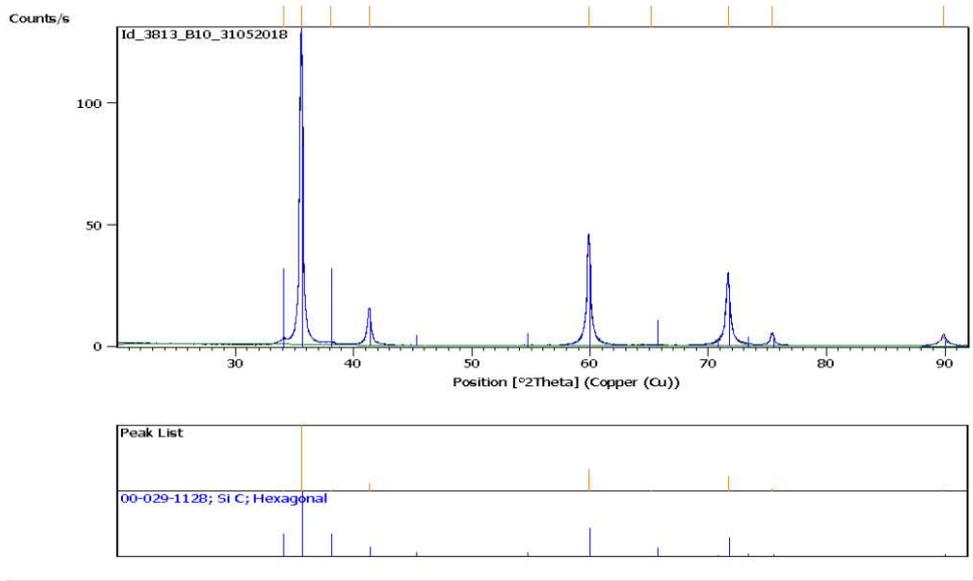


Figure VII.20. Diagramme de DRX de la poudre SiC B10 avec la phase correspondante (en-dessous du graphe)

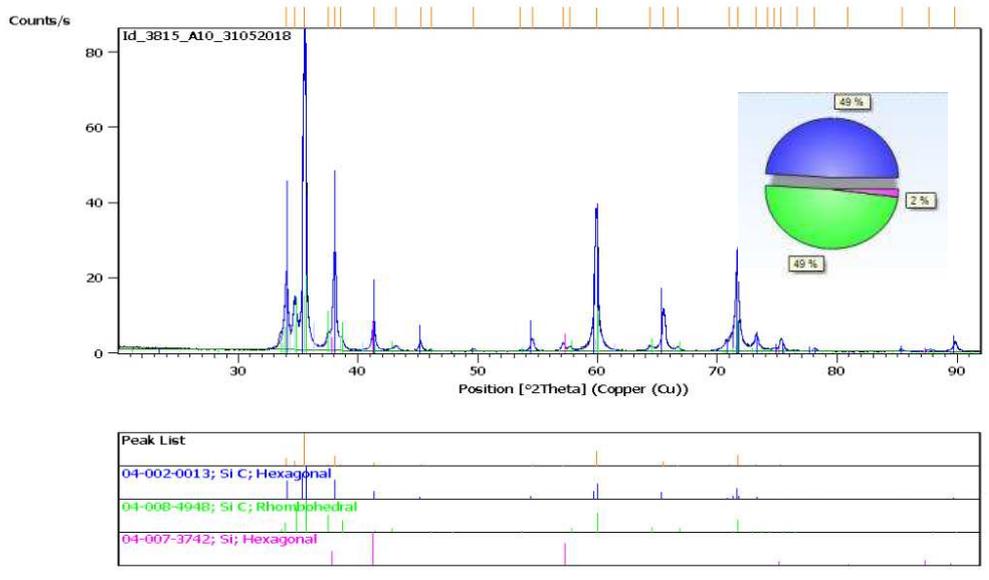


Figure VII.21. Diagramme de DRX de la poudre SiC A10 avec les phases correspondantes (en-dessous du graphe)

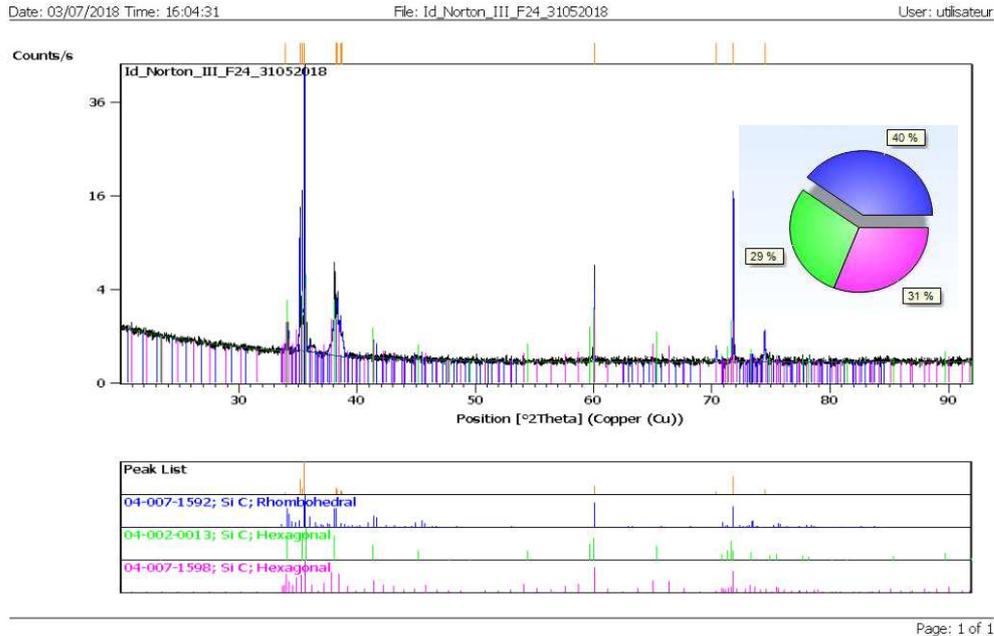


Figure VII.22. Diagramme de DRX des grains de SiC (Norton III F24) avec les phases correspondantes (en-dessous du graphe)

L'analyse des diffractogrammes présentés en figures VII. 20, 21 et 22 donne les résultats suivants : la poudre SiC B10 présente une seule phase SiC hexagonale P63mc [6H-SiC] (référence 00-029-1128). La poudre SiC A10 présente trois phases : une phase SiC hexagonale P63mc (référence 04-002-0013), une phase SiC rhomboédrique R3m [15R-SiC] (référence 04-008-4948) et une phase SiC P6/mmm [Phase V] (référence 04-007-3742). Les grains de SiC Norton III F24 présente également trois phases : une phase SiC rhomboédrique R3m (référence 04-007-1592), une phase SiC hexagonale P63mc (référence 04-002-0013) et une phase SiC hexagonale P3m1 (référence 04-007-1598).

Une estimation des proportions de chaque phase peut être déduite de ces diffractogrammes en utilisant la méthode Rietveld. Les calculs ont été effectués en utilisant le logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction). Le tableau VII.7 résume les analyses par diffraction des rayons X.

	15R R3m	6H P63m	Autres polytypes	
SiC A10	49 %	49 %	P6/mmm 3 %	-
SiC B10	-	100 %	-	-
SiC III F24	40 %	29 %	-	P63mc 31 %

Tableau VII.7. Phases présentes pour chaque échantillon de SiC

Les trois produits contiennent des variétés hexagonales. Un point particulier est que la poudre B10 ne contient pas la variété rhomboédrique que l'on trouve dans la poudre A10 et les grains millimétriques. Ce point est particulièrement intéressant car le panel de suscepteurs SiC présente ainsi deux poudres fines ne présentant pas la même composition cristallographique.

Récapitulatif sur les suscepteurs internes : la sélection a conduit à deux types de matériaux, la zircone et le carbure de silicium, pour lesquels nous avons à disposition des poudres millimétriques d'une part, et des poudres submicroniques d'autre part. De plus, deux poudres submicroniques de SiC ne présentent pas les mêmes variétés cristallographiques. Une poudre de mullite, pouvant jouer le rôle inverse de « modérateur » de couplage, a été ajoutée au panel.

Conclusion sur les matériaux utilisés dans cette étude

Dans ce travail, nous avons à notre disposition, d'une part, des produits imposés par le cahier des charges de l'application, et, d'autre part, choisis pour leur apport dans le procédé.

La céramique Andra est un produit alumino-silicaté ne présentant que quelques pourcents de porosité fermée. Cette céramique composée d'environ 23 % de silice, frittée en phase liquide, contient des cristaux (mullite, spinelle, indialite) et une phase vitreuse.

Les verres choisis pour le scellement ont un point de fusion maximum de 920°C, un coefficient de dilatation très proche de celui de la céramique (environ 6.10^{-7} K^{-1}). Plusieurs types de verres ont été choisis :

- des verres non recristallisables : le verre JM dont l'approvisionnement a été rompu au cours de la thèse et qui ne sera que peu utilisé et le verre à façon REL63 composé majoritairement de SiO_2 , B_2O_3 et Al_2O_3 .
- des verres recristallisables : le verre REL64, qui est un verre particulier, élaboré à partir de ZnO et Bi_2O_3 ; ce verre contient en particulier après recristallisation des cristaux de spinelle ZnAl_2O_4 . Le verre A19, un verre silico-alumineux additionné d'oxyde de lithium, qui permet la cristallisation de spodumène. Enfin, le verre 411-F, à base des oxydes de silicium, de bore, d'aluminium, de zinc et de zirconium, ne sera pas utilisé pour les assemblages.

Les verres REL63 et REL64, les plus utilisés, sont des poudres présentant une distribution granulométrique assez large. Les poudres sont plus ou moins agglomérées : la mise en œuvre des verres sera donc faite à partir de barbotine à l'éthanol qu'il faudra désagglomérer par ultrasons avec un temps de mélange d'au moins 3 h.

Les phases ajoutées dans les verres pour tester leur effet suscepteur (bon chauffage par les micro-ondes dès la température ambiante) seront la zircone et le carbure de silicium, phases connues pour cet effet. Deux tailles ont été choisies : millimétrique et micronique. La zircone est sous forme quadratique et le SiC présente différentes formes cristallographiques en mélange selon les poudres. Une phase ayant un comportement à l'opposé, la mullite, modérateur car elle réagit peu avec les micro-ondes, sera aussi testée.

Chapitre VIII : Interaction micro-ondes/matière

Dans le cadre de l'application industrielle visée, il est nécessaire, afin de configurer un prototype d'assemblage par micro-ondes par exemple, de connaître le comportement des matériaux mis en jeu face à ces ondes électromagnétiques. Des tests ont donc été effectués afin d'étudier le couplage des matériaux aux micro-ondes. En effet, c'est l'interaction ondes/matière qui conditionne le chauffage et il est souhaitable de pouvoir comparer les verres entre eux et d'explorer l'effet d'ajouts ou des cristaux pouvant modifier leur comportement. Cette approche expérimentale est nécessaire car, d'une part, les permittivités des matériaux à hautes températures, qui conditionnent leur couplage, ne sont que peu connues et leur mesure est difficile. D'autre part, le chauffage des pièces est fonction de la puissance micro-ondes mais aussi de la configuration de la cavité (réglage des pistons pour minimiser la puissance réfléchie, réglage de la rotation du brasseur d'ondes, taille et forme des pièces, géométrie et position du creuset...) ; il est donc intéressant de comparer les matériaux dans des configurations de chauffage qui se rapprochent de celle de l'application, même si elle en est encore lointaine.

Plusieurs séries de tests ont été effectuées : le principe est d'imposer un cycle de puissance micro-ondes donné et de comparer l'échauffement des différents matériaux en utilisant des paramètres identiques (cycle de puissance micro-ondes, réglage des guides d'ondes...). Les différents essais ont porté sur :

- 1) l'effet des micro-ondes sur les disques céramiques de différentes épaisseurs (et donc de différentes masses) ;
- 2) le couplage des trois verres de scellement sélectionnés. Les cycles de montée en température obtenus par couplage des disques céramiques seuls et des disques céramiques avec chaque type de verre (sous forme de poudre) sont enregistrés. Les résultats sont comparés pour déterminer le comportement de chaque verre de scellement aux micro-ondes ;
- 3) le couplage des verres précédents additionnés de suscepteurs internes (carbure de silicium, zircon et mullite). Pour cela, on compare les résultats entre le verre et le verre contenant le suscepteur interne ;
- 4) certains verres peuvent être partiellement cristallisés par traitement thermique : l'effet de ces cristaux sur le couplage du verre sera étudié. Dans ce cas, le verre est déposé sur un disque céramique et il est préalablement fondu au four conventionnel et traité thermiquement pour la cristallisation. Les verres ayant subi ou non ce traitement seront comparés.

1. Dispositif expérimental et étalonnage

1.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est présenté dans la figure VIII.1. L'échantillon est introduit dans un creuset réfractaire lui-même placé au centre de la cavité sur un support réfractaire. Des pyromètres sont fixés à l'extérieur de la cavité en haut et/ou sur le côté visant l'échantillon permettant ainsi de suivre le cycle thermique (voir détails sur la cavité micro-ondes au chapitre V §3). Dans certaines configurations, une caméra peut être placée au-dessus de la cavité pour observer à travers le hublot la fusion des verres.

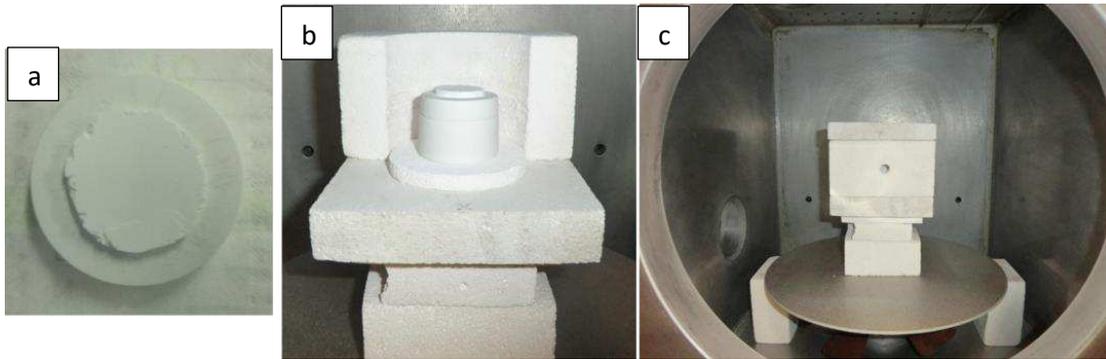


Figure VIII.1. Configuration du dispositif expérimental (étalonnage et couplage) :
a) Verre REL63 seul ($m = 1,2$ g) déposé sur un disque céramique $e = 10$ mm ;
b) Vue en coupe de l'intérieur du creuset réfractaire (verre déposé sur un disque céramique $e = 10$ mm lui-même posé sur un disque céramique $e = 22$ mm) ; c) dispositif expérimental complet

1.2. Etalonnage du pyromètre

L'objectif de l'étalonnage de l'émissivité est de déterminer la température la plus juste possible des essais réalisés au four micro-ondes.

A chaque configuration correspond une émissivité appelée émissivité apparente. Pour déterminer la température, il faut calibrer le pyromètre dans toutes les configurations utilisées, qui sont au nombre de quatre (figure VIII.2) :

- configuration de l'étude de l'interaction micro-ondes/disques céramiques (1), qui correspond à l'étude du comportement de disques de différentes épaisseurs. Le pyromètre est placé dans ce cas au-dessus de la cavité et vise la face supérieure du disque.
- celle de l'interaction micro-ondes/verres de scellement (2) : la visée pyrométrique est opérée sur la face latérale du disque, proche de la surface. Le verre est déposé sous forme de poudre sur la surface et est légèrement tassé.
Pour ces deux configurations, l'étalonnage se fera selon **la méthode A**. Le matériau étalon est placé sur la face supérieure du plot céramique ($e = 22$ mm) et la visée pyrométrique est latérale.
- configuration de l'étude de l'interaction micro-ondes/suscepteurs internes présents dans les verres (3). Un disque intermédiaire d'épaisseur $e = 10$ mm est placé sur un plot céramique. La visée est aussi latérale dans ce cas. Le mélange des poudres (verre + susceptible) est là aussi déposé et tassé.

- celle de l'interaction micro-ondes/verres cristallisés (4), très proche de la précédente (ici le verre est préalablement fondu, après pulvérisation du verre (échantillons préparés par Porcelaine Pierre Arquié)).
- Pour étalonner le pyromètre dans ces deux configurations, **la méthode B** est utilisée. Le matériau étalon est au centre d'un disque d'épaisseur $e = 10$ mm (lui-même placé sur le plot précédent).

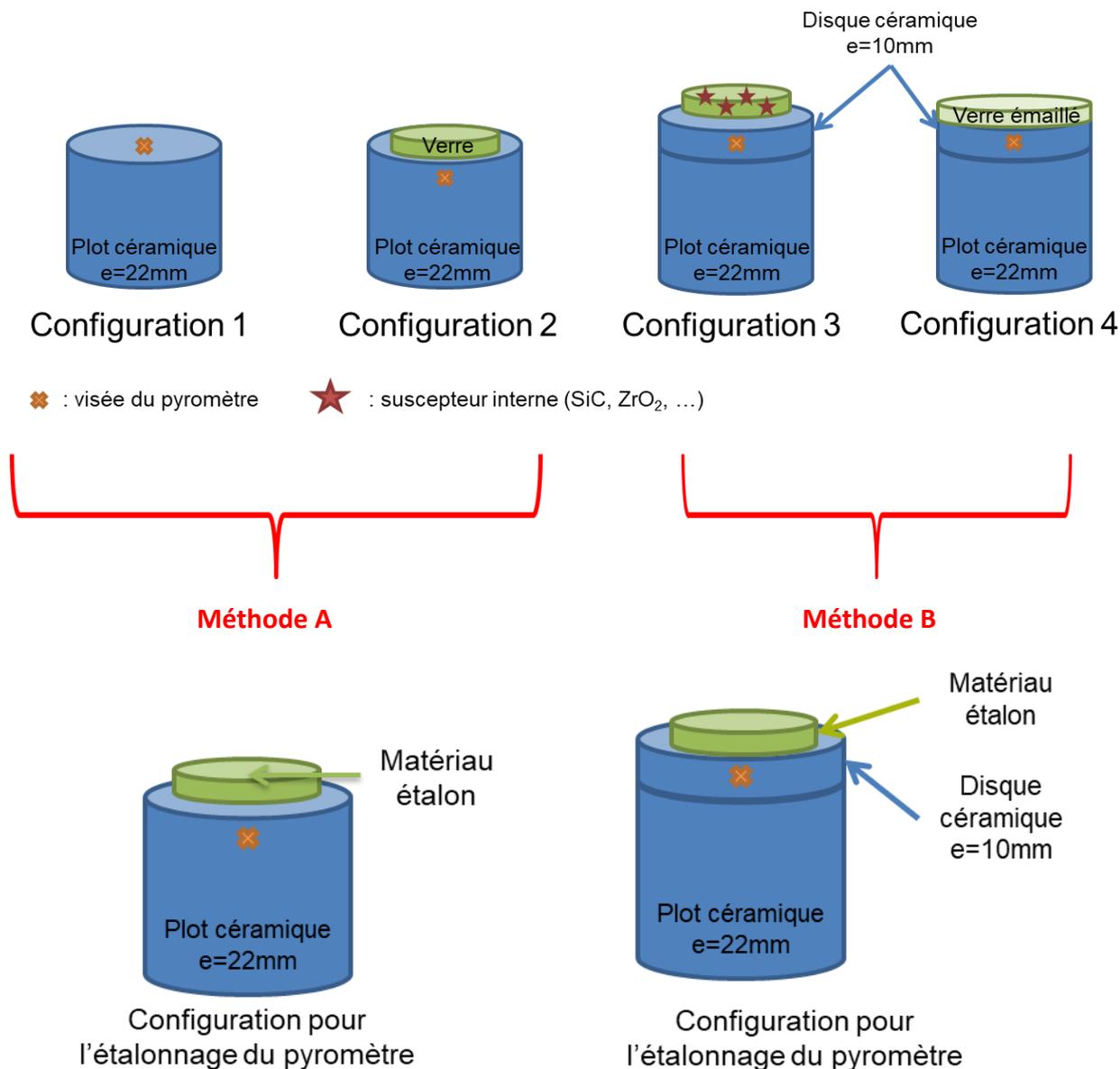


Figure VIII.2. Configurations utilisées pour l'étude de l'interaction ondes-matières et configuration des étalonnages correspondants

Le dispositif expérimental est présenté sur la figure VIII.3. Le pyromètre calibré est un pyromètre infrarouge à visée laser 100 – 2000°C de longueur d'onde $\lambda = 1,6 \mu\text{m}$ à la fois monochromatique et bichromatique (selon le mode sélectionné).

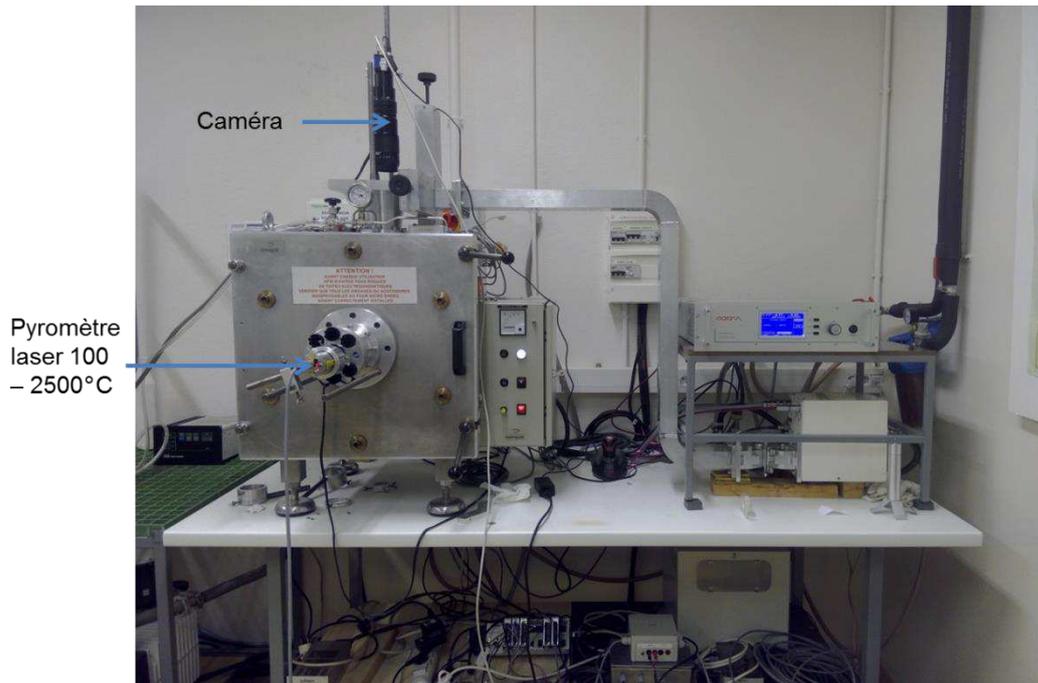


Figure VIII.3. Dispositif expérimental pour étalonnage de l'émissivité

Le principe de la méthode est d'ajuster l'émissivité du pyromètre au moment de la fusion de l'étalon pour que la température donnée par le pyromètre corresponde à la valeur connue de température de fusion de l'étalon. Deux étalons ont été testés : un oxyde céramique et un verre. Le premier a été choisi selon les critères expliqués par R. Macaigne et al. [MAC2016] : deux matériaux étalons ayant des basses températures de fusion sont le germanium (Ge) et son oxyde (GeO_2). Ge a une température de fusion de 938°C mais doit être utilisé sous vide pour éviter son oxydation. Dans notre cas, nous utiliserons GeO_2 qui a certes une température de fusion plus élevée (1115°C) mais peut être utilisé sous air. Le verre REL63 est également utilisé comme étalon car la température de fusion du verre REL63 (790°C) est plus basse et correspond davantage à la gamme de températures du chauffage modéré par micro-ondes.

1.2.1. Utilisation de l'étalon GeO_2 ($T_f = 1115^\circ\text{C}$)

La configuration pour l'étalonnage (méthodes A et B) est présentée sur la figure VIII.2. Les résultats sont les suivants.

Méthode A :

Une faible quantité de GeO_2 (20 mg) est déposée au centre de la surface supérieure du disque céramique. Une montée en température de l'ordre de $6^\circ\text{C}/\text{min}$ permet une chauffe assez lente et homogène pour observer le début de la fusion de GeO_2 et ainsi calibrer le pyromètre. Le pyromètre laser est tout d'abord paramétré en mode monochromatique avec une émissivité $\varepsilon = 0,50$. Connaissant la température de fusion de GeO_2 (1115°C), par observation avec la caméra sur la face supérieure, on peut apercevoir sa fusion à 930°C (température lue par le pyromètre avec une émissivité réglée à 0,50). Ainsi, en réglant l'émissivité du pyromètre à cet instant à la température

de fusion de GeO_2 (1115°C), on obtient une émissivité apparente $\epsilon_{\text{app}} = 0,242$. Le réglage a également été fait en mode bichromatique, on obtient une constante $K = 0,76$.

Méthode B :

L'intercalation d'une pastille de céramique d'épaisseur $e = 10$ mm conduit aux mêmes résultats d'émissivité.

Il est à noter qu'à hautes températures ($T > 900^\circ\text{C}$), le rayonnement de la céramique est intense comparé à GeO_2 . On observe aussi un rayonnement au-dessus et en-dessous de la zone visée par le pyromètre. La non-planéité entre le disque céramique et le plot céramique dans le cas de la méthode B laisse apparente le rayonnement du plan entre la pastille et le plot. De plus, le disque céramique rayonne sur sa face supérieure. Le fort rayonnement de la céramique à la température de fusion de l'oxyde de germanium, et en particulier la différence de rayonnement de la céramique et de l'étalon sont une source d'erreur pour la détermination de l'émissivité apparente du système. Nous avons donc testé un autre étalon : le verre REL63.

1.2.2. Utilisation d'un verre de scellement

La raison du choix du verre REL63 est tout d'abord sa température de fusion plus basse que celle de l'oxyde de germanium. De plus, l'étude faite sur la mouillabilité des verres (cf chapitre 7 §2.3) a permis de définir des points caractéristiques, repérables par observation de la face supérieure de la céramique à l'aide d'une caméra.

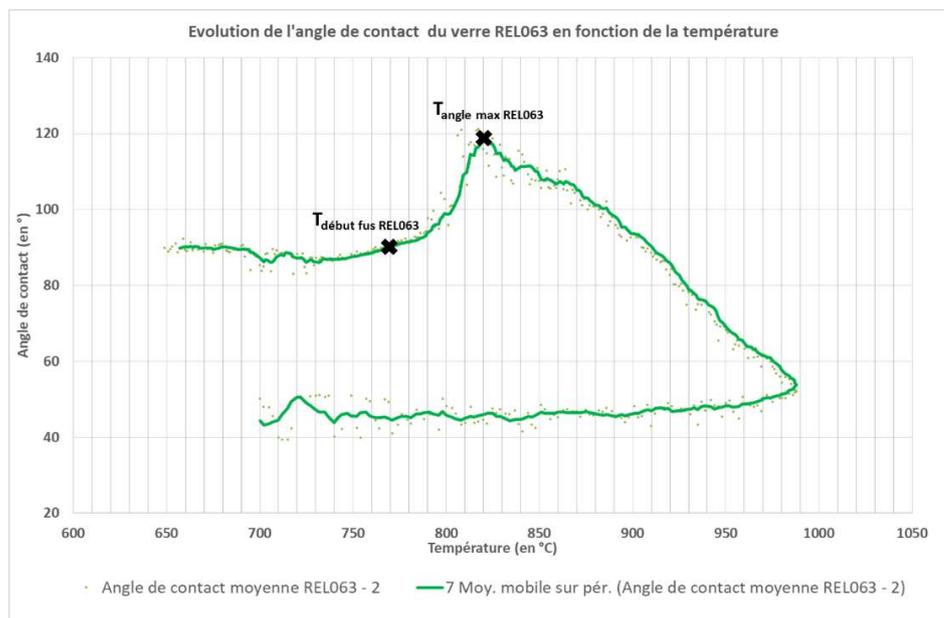


Figure VIII.4. Evolution de l'angle de contact du verre de scellement REL63 en fonction de la température

Sur le graphique de la figure VIII.4, deux points caractéristiques apparaissent : le premier correspond à la température de fusion lors de l'augmentation de l'angle de contact $T_{\text{début fus}}$ et le second correspond à la température où l'angle de contact est maximal $T_{\text{angle max}}$. Ici, pour le verre REL63, la

température $T_{\text{début fus}}$ est de 790°C, et $T_{\text{angle max}}$ est de 820°C. Ainsi, ces deux points caractéristiques du verre REL63 seront utilisés pour l'étalonnage de l'émissivité du pyromètre.

Les deux méthodes A et B ont été mises en œuvre en utilisant ce verre. Les rampes de température sont identiques à celles utilisées précédemment (cf étalon GeO_2).

Méthode A :

Le verre en poudre est déposé sur un plot céramique d'épaisseur $e = 22$ mm. Pour ces essais, la masse de verre est de 1,2 g. La fusion est visible : le verre se regroupe en amas et fond. L'émissivité apparente au début de la fusion du verre REL63 est de 0,35 et la constante K est de 0,844. L'émissivité apparente à la température où l'angle de contact est maximal est de 0,40 et la constante K est de 0,893. A ce moment, le verre est regroupé en amas « bombés » qui vont ensuite s'étaler. On peut donc conclure en affirmant que l'émissivité apparente est comprise entre 0,35 et 0,40 et la constante K est comprise entre 0,844 et 0,893 dans une zone de température comprise entre 790°C et 820°C.

Par la suite, nous prendrons la valeur moyenne $\epsilon_{\text{app}} = 0,37$ comme valeur de référence pour l'étude de l'interaction micro-ondes/disques céramiques et de l'interaction micro-ondes/verres de scellement.

Méthode B :

L'étalonnage du pyromètre est réalisé avec une masse $m = 1,2$ g de verre REL63 comme étalon posé sur le disque d'épaisseur $e = 10$ mm. L'émissivité apparente au début de la fusion du verre REL63 est de 0,198 et la constante K est de 0,98. L'émissivité apparente à la température où l'angle de contact est maximal est de 0,268 et la constante K est de 0,72. On peut donc conclure en affirmant que l'émissivité apparente est comprise entre 0,198 et 0,268 et la constante K est comprise entre 0,72 et 0,98.

L'étalonnage est à nouveau réalisé pour vérifier la répétabilité du résultat. Lors du second étalonnage, l'émissivité apparente au début de la fusion du verre REL63 est de 0,170 et la constante K est de 0,92. L'émissivité apparente à la température où l'angle de contact est maximal est de 0,294 et la constante K est de 0,753. On peut donc conclure en affirmant que l'émissivité apparente est comprise entre 0,170 et 0,294 et la constante K est comprise entre 0,753 et 0,92.

La répétabilité du résultat est bien prouvée, ce qui montre la fiabilité du résultat obtenu.

Par la suite, nous prendrons la valeur moyenne $\epsilon_{\text{app}} = 0,23$ comme valeur de référence pour l'étude de l'interaction micro-ondes/suscepteurs internes et de l'interaction micro-ondes/verres recristallisés.

Remarque : la valeur K en mode bichromatique n'est pas prise en compte car elle n'est valable qu'à hautes températures. Aux plus basses températures (cas de nos essais), seule la valeur de l'émissivité apparente en mode monochromatique est prise en compte.

Le tableau VIII.1 résume l'ensemble des valeurs d'émissivité apparente pour chacune des configurations étudiées.

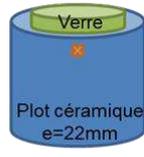
	 <p>Plot céramique e=22mm</p>	 <p>Verre Plot céramique e=22mm</p>	 <p>Disque céramique e=10mm Plot céramique e=22mm</p>	 <p>Verre émaillé Plot céramique e=22mm</p>
	Configuration 1	Configuration 2	Configuration 3	Configuration 4
	 : visée du pyromètre		 : suscepteur interne (SiC, ZrO ₂ , ...)	
Emissivité	0,37	0,37	0,23	0,23

Tableau VIII.1. Bilan des émissivités utilisées pour l'étude

2. Interaction micro-ondes/céramique

Rappelons que le principe des études de couplage est d'appliquer un cycle de puissance dans la cavité contenant l'échantillon dans un creuset réfractaire et de suivre le cycle de température de cet échantillon. La configuration 1 présentée sur la figure VIII.2 est utilisée. L'étude du couplage de la céramique est antérieure aux étalonnages et réalisée avec une émissivité réglée à 0,5 et une position des pistons optimisés pour avoir le maximum de puissance absorbée au sein de la cavité. Les courbes seront ensuite retraitées avec une émissivité apparente de 0,37 (valeur de référence issue de l'étalonnage). Nous avons testé 3 échantillons de céramique, sous forme de disque de diamètre $D = 40$ mm, et d'épaisseurs $e = 22$ mm, 10 mm et 5 mm, ce qui correspond aux masses de 90 g, 40 g et 20 g respectivement.

2.1. Disque céramique de diamètre 40 mm et d'épaisseur 22 mm

Le cycle de puissance appliqué est le suivant :

- $t = 0$ s, $P = 0$ W
- $t = 60$ s, $P = 1000$ W
- $t = 70$ s, mise en route du brasseur d'onde
- lorsque $T = 950^\circ\text{C}$, décroissance de P pour atteindre une vitesse de refroidissement d'environ $15^\circ\text{C}/\text{min}$.

L'évolution de la température et de la puissance (incidente, absorbée et réfléchiée) en fonction du temps est présentée en figure VIII.5. Le graphe représentant l'évolution de la température en fonction du temps permet de voir que la température atteint 950°C , pour $P = 1000$ W, au bout de 1400 s (une descente progressive de la puissance a ensuite été imposée pour éviter la dégradation par choc thermique du disque). L'exploitation des données permet de tracer un graphe permettant de mettre en évidence le couplage de la céramique : la figure VIII.6 présente l'évolution de la puissance et de la vitesse de chauffage en fonction de la température. Si l'on observe les courbes en bleu (puissance absorbée) et en rouge (puissance réfléchiée), on peut voir que la puissance absorbée

augmente dès $T = 350^{\circ}\text{C}$ et que, réciproquement, la puissance réfléchie diminue. De plus, si l'on observe la courbe sous forme de points en gris qui représente la vitesse de chauffe, on peut voir que la vitesse de chauffage est constante ($\approx 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$) pour $120^{\circ}\text{C} < T < 350^{\circ}\text{C}$ puis augmente linéairement jusqu'à atteindre $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ à $T = 950^{\circ}\text{C}$. Ces deux observations permettent de conclure que le disque céramique d'épaisseur 22 mm couple avec les micro-ondes, le couplage étant plus significatif dès $T = 350^{\circ}\text{C}$.

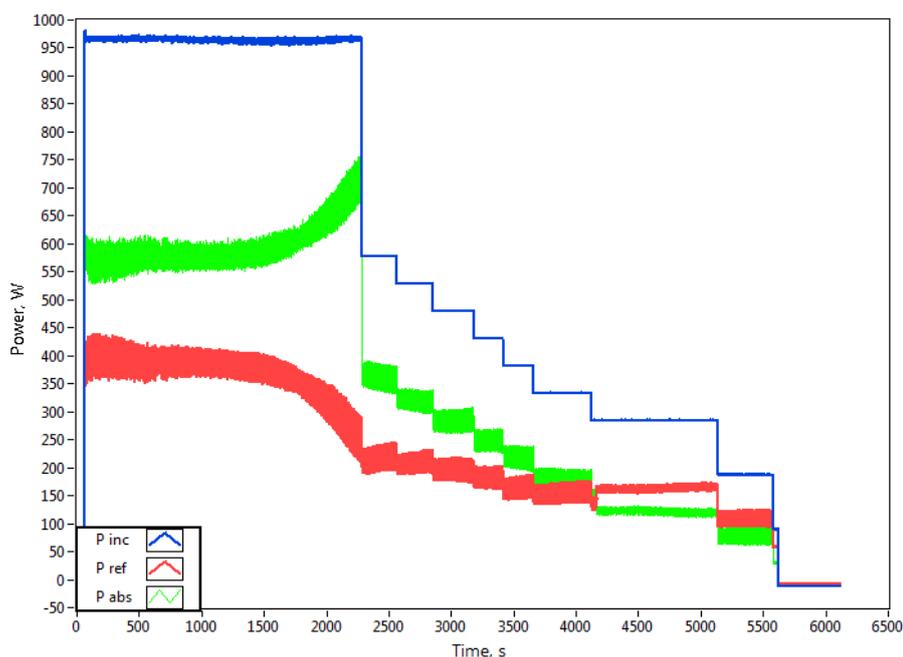
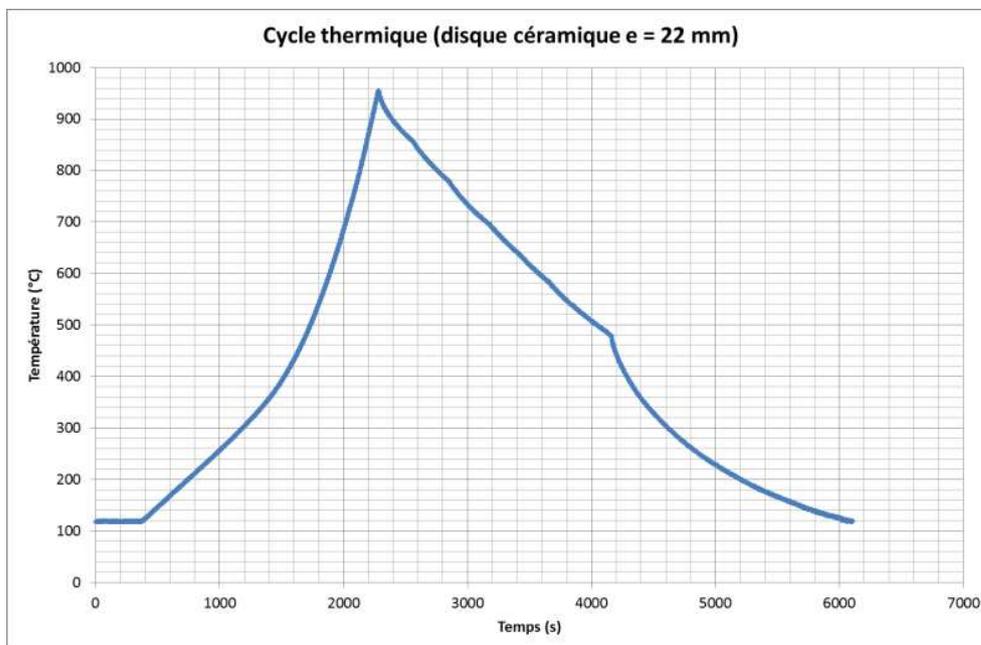


Figure VIII.5. Cycle thermique (en haut) et cycle de puissance appliquée (en bas) au disque céramique de diamètre $D = 40\text{ mm}$ et d'épaisseur $e = 22\text{ mm}$ (émissivité de référence $\epsilon = 0,37$)

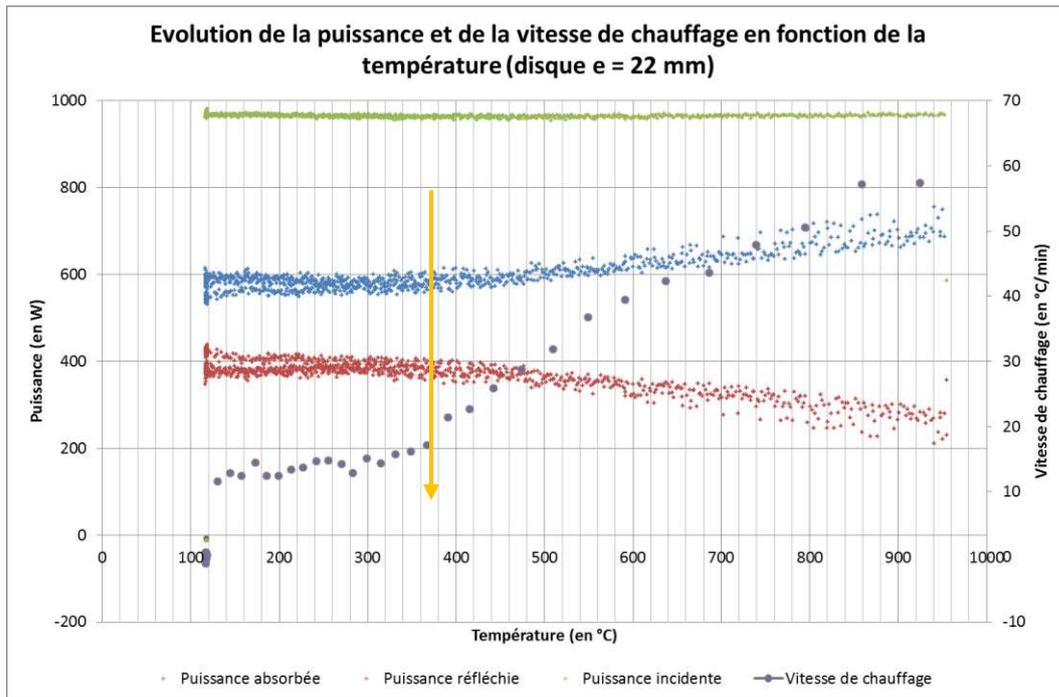


Figure VIII.6. Evolution de la puissance et de la vitesse de chauffage en fonction de la température du disque céramique de diamètre $D = 40$ mm et d'épaisseur $e = 22$ mm

2.2. Disque céramique de diamètre 40 mm et d'épaisseur 10 mm

Le cycle de puissance appliqué est le suivant :

- $t = 0$ s, $P = 0$ W
- $t = 60$ s, $P = 1000$ W puis augmentation à $t > 1500$ s par incréments jusqu'à 2800 W à $t = 4500$ s
- $t = 70$ s, mise en route du brasseur d'onde

L'évolution de la température et de la puissance (incidente, absorbée et réfléchie) en fonction du temps est présentée en figure VIII.7. Pour une puissance de 1000 W, la température de l'échantillon reste inférieure au seuil de détection du pyromètre, même au-delà de 1400 s. La puissance a donc été augmentée par incréments jusqu'à 2800 W. Pour cette puissance, la densité de champ dans la cavité micro-ondes a été trop importante ce qui a conduit à un champ incontrôlable provoquant une coupure de chauffe à 320°C (température maximale atteinte). Comme précédemment, la figure VIII.8 montre les puissances absorbée et réfléchie, ainsi que la vitesse de montée en température du disque. Il n'y a pas d'augmentation de la puissance absorbée et réciproquement pas de diminution de la puissance réfléchie à chaque palier de puissance. De plus, pour une puissance $P < 1600$ W, la vitesse de chauffe n'excède pas 5°C/min. Pour une puissance comprise entre 1600 W et 2600 W, la vitesse de chauffe est comprise entre 5°C/min et 10°C/min. Pour une puissance de 2800 W, la vitesse de chauffe maximale atteinte est de 15°C/min. Ainsi, on peut conclure que le disque céramique de diamètre 40 mm et d'épaisseur 10 mm couple beaucoup moins que le précédent avec les micro-ondes ; il est très difficile à chauffer (limite maximale de puissance du générateur micro-ondes).

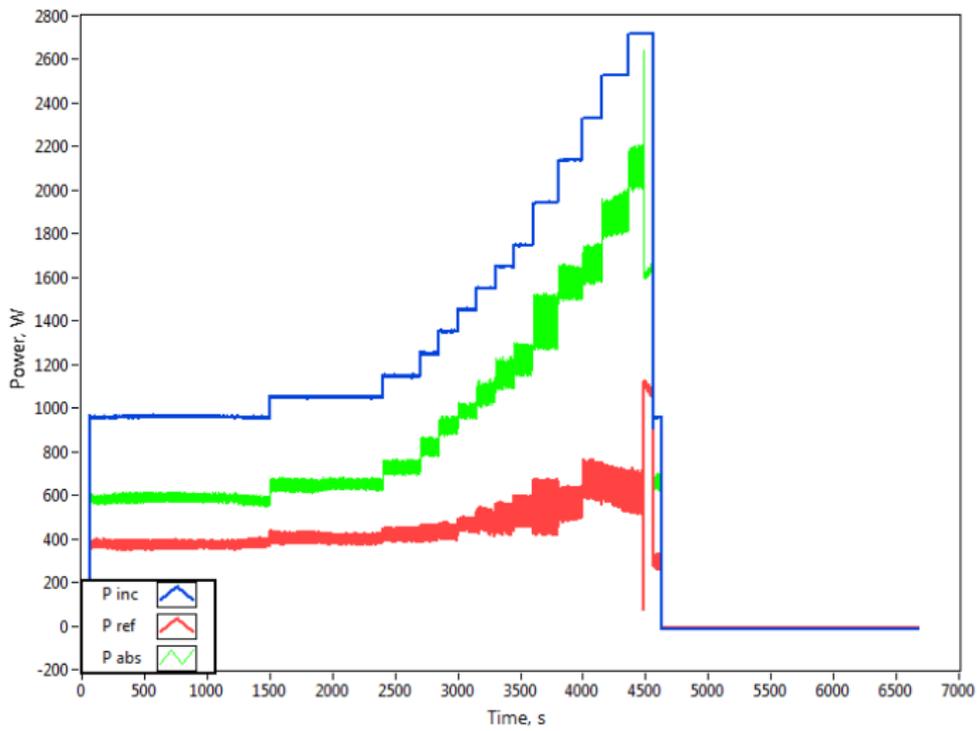
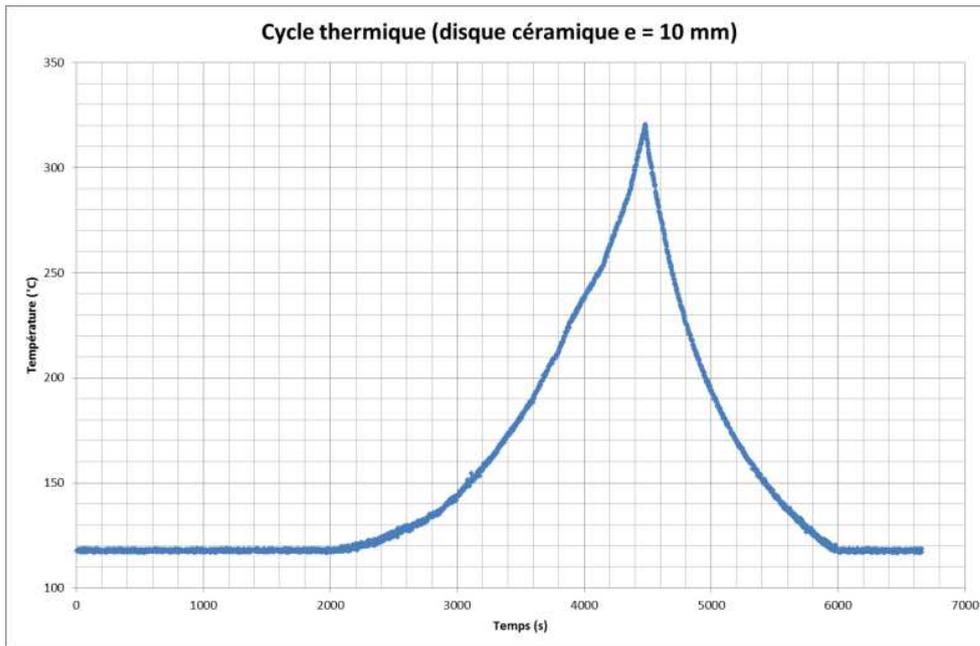


Figure VIII.7. Cycle thermique (en haut) et cycle de puissance appliquée (en bas) au disque céramique de diamètre $D = 40$ mm et d'épaisseur $e = 10$ mm (émissivité de référence $\epsilon = 0,37$)

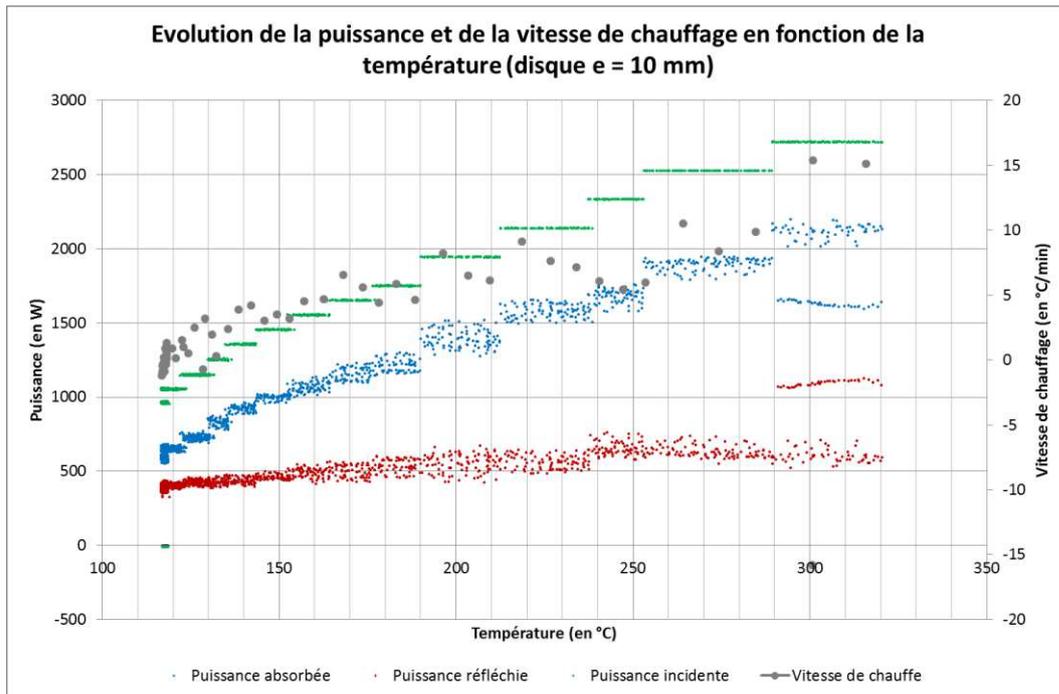


Figure VIII.8. Evolution de la puissance et de la vitesse de chauffage en fonction de la température du disque céramique de diamètre $D = 40$ mm et d'épaisseur $e = 10$ mm (émissivité de référence $\epsilon = 0,37$)

2.3. Disque céramique de diamètre 40 mm et d'épaisseur 5 mm

Le cycle de puissance appliqué est le suivant :

- $t = 0$ s, $P = 0$ W
- $t = 60$ s, $P = 1000$ W puis augmentation à $t > 1000$ s par incrément jusqu'à 1800 W à $t = 2350$ s
- $t = 70$ s, mise en route du brasseur

Comme on pouvait s'y attendre, le chauffage par micro-ondes de ce disque de faible épaisseur est encore plus difficile. La figure VIII.9 montre le cycle appliqué et la température atteinte : l'augmentation de la puissance jusqu'à 1400 W et un temps de 1100 s sont nécessaires pour détecter une température ($T > 120^\circ\text{C}$). La coupure de chauffe en lien avec un champ non contrôlé a lieu pour une puissance de 1800 W, alors que la température n'atteint que 170°C . La vitesse de chauffe s'est révélée très faible et aucun couplage notable n'est détecté par l'observation des courbes de puissance (figure VIII.10).

Ainsi, on peut conclure que le disque céramique de diamètre 40 mm et d'épaisseur 5 mm ne couple quasiment pas avec les micro-ondes.

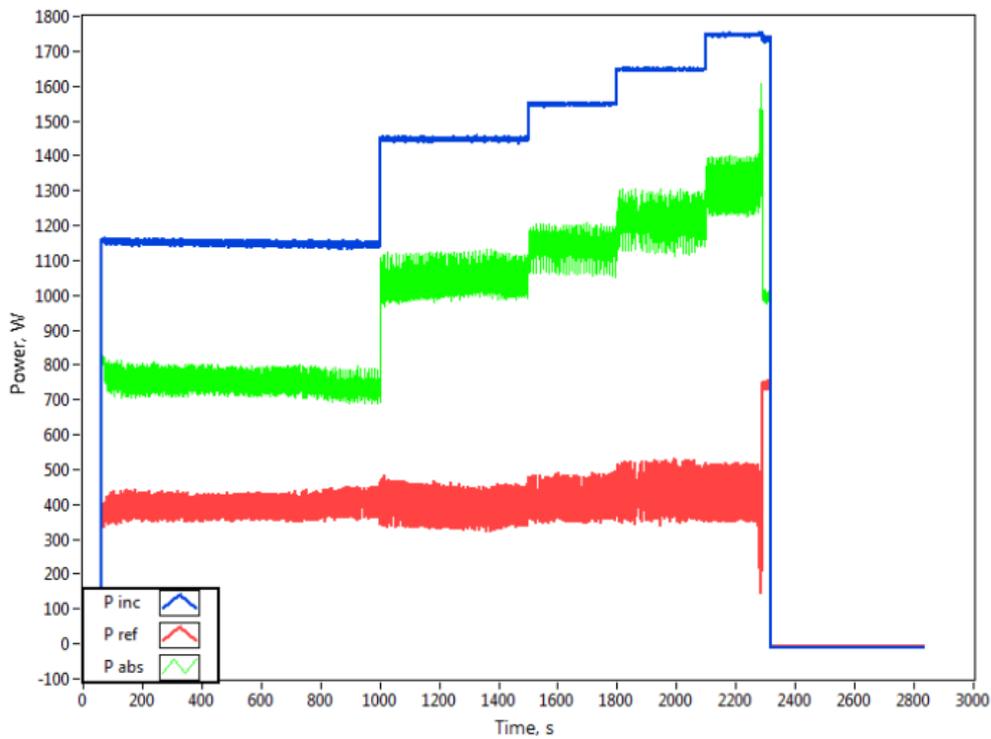
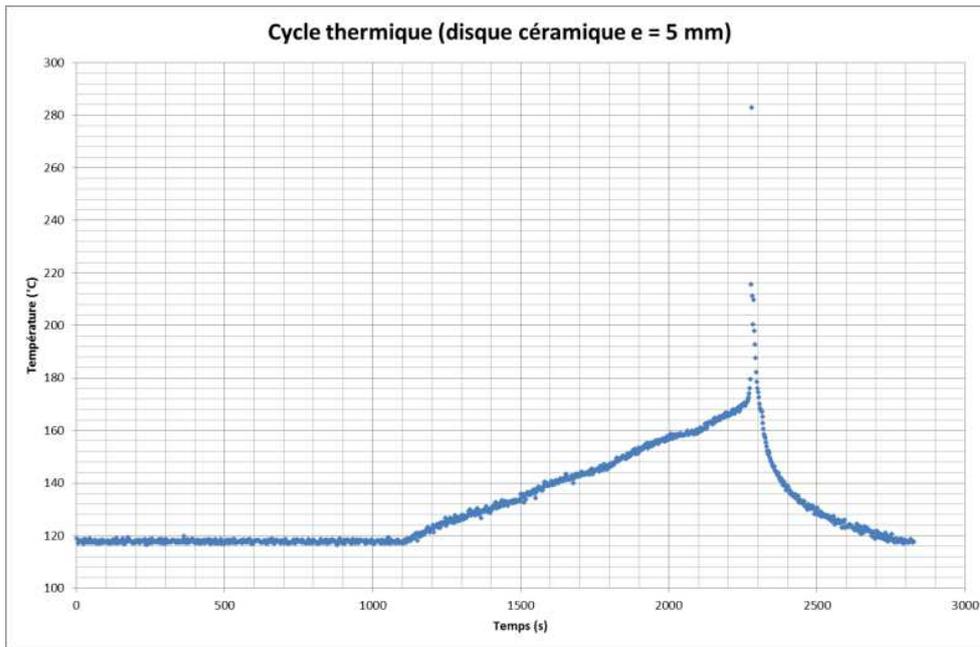


Figure VIII.9. Cycle thermique et cycle de puissance appliquée au disque céramique de diamètre $D = 40$ mm et d'épaisseur $e = 5$ mm (émissivité de référence $\epsilon = 0,37$)

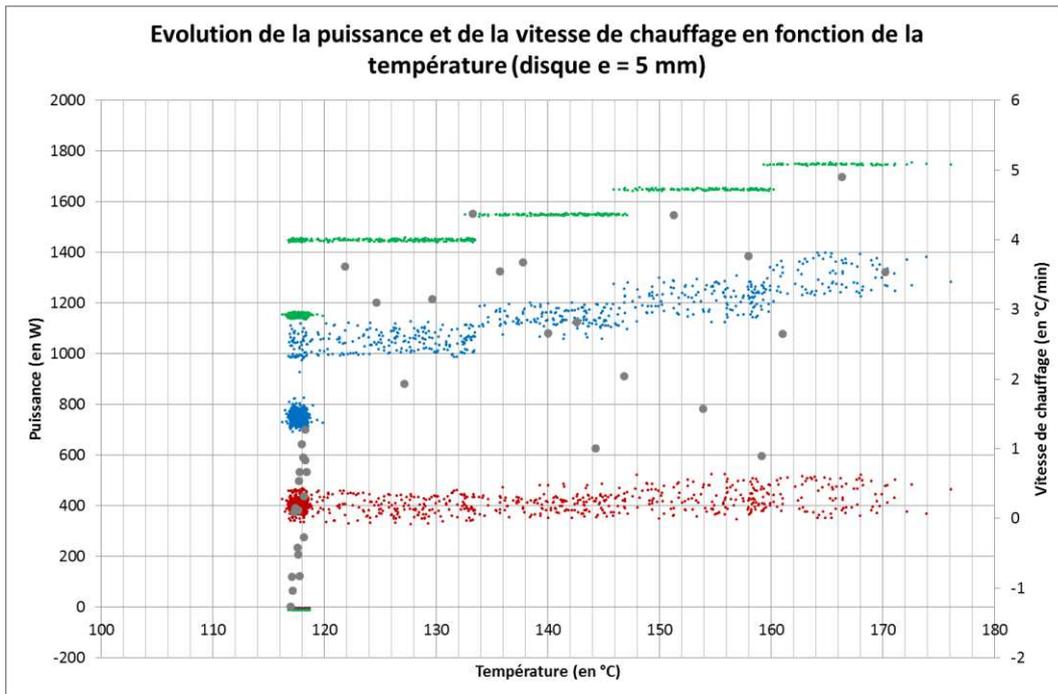


Figure VIII.10. Evolution de la puissance et de la vitesse de chauffage en fonction de la température du disque céramique de diamètre $D = 40$ mm et d'épaisseur $e = 5$ mm (émissivité de référence $\epsilon = 0,37$)

Un tableau récapitulatif des observations faites ci-dessus est présenté en tableau VIII.2.

D (mm)	e (mm)	P_i (W)	T_{max} (°C)	$V_{chauffe}$ (°C/min)
40	22	1000	950	15°C/min pour $T = [110 ; 350^\circ\text{C}]$ $V_{chauffe}$ augmente pour $T > 350^\circ\text{C}$ 60°C/min pour $T = 950^\circ\text{C}$
40	10	1600	315	< 5°C/min
		$1600 < P_i < 2600$		5 – 10°C/min
		2800		15°C/min
40	5	$1200 < P_i < 1800$	170	< 5°C/min

Tableau VIII.2. Tableau récapitulatif des données ($T, P, v_{chauffe}$) concernant l'interaction entre les micro-ondes et les disques céramiques

Conclusion :

Dans le cas de notre céramique alumino-silicatée :

- plus la masse du disque céramique est faible, plus la puissance nécessaire pour chauffer le disque est élevée ;
- le couplage de la céramique est possible à partir d'une certaine masse (90 g).

2.4. Discussion

Les matériaux riches en alumine présentent de faibles pertes diélectriques à température ambiante, ce qui rend leur chauffage direct sous champ micro-ondes limité. Pour l'alumine, l'ordre de grandeur de la tangente de perte est de 0,001 à température ambiante à la fréquence 2,45 GHz [MER1998]. Soumis à un champ micro-ondes, l'échantillon s'échauffe car la puissance absorbée P définie selon la formule ci-dessous (cf. chapitre III §1.2),

$$P = 2\pi f \epsilon' \tan\delta E^2$$

avec f fréquence des ondes, ϵ' permittivité relative, $\tan\delta$ tangente de pertes diélectriques, E intensité de la composante électrique du champ micro-ondes,

est dégradée en énergie thermique.

La puissance est donnée en unité de masse et augmente proportionnellement avec celle-ci. En parallèle, l'énergie thermique va aussi augmenter, proportionnellement à la masse pour un matériau donné, selon la formule :

$$Q = m.C_p.DT$$

avec Q la quantité de chaleur (en J) et C_p capacité thermique à pression constante (en $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$).

L'accroissement de la température dans le volume de l'échantillon devrait donc être le même quel que soit la taille de l'échantillon.

Une hypothèse pour expliquer les différences de comportement mis en évidence serait de considérer les pertes thermiques : celles-ci sont d'autant plus élevées que le rapport surface/masse de la pièce est grand.

Ce rapport est détaillé dans le tableau VIII.3 pour les différents échantillons.

Calcul du rapport surface/volume				
Epaisseur (en m)	Diamètre (en m)	Surface (en m ²)	Volume (en m ³)	surface/volume (en m ⁻¹)
0,005	0,04	0,00314	0,00000628	500
0,01	0,04	0,003768	0,00001256	300
0,022	0,04	0,0052752	0,000027632	191

Tableau VIII.3. Calcul du rapport Surface/Volume pour les trois échantillons céramiques utilisés

Nous constatons que le rapport croît fortement si la taille de l'échantillon diminue. Nous pouvons donc penser que les pertes thermiques sont alors très importantes et donc le chauffage est très lent.

Ces résultats sont tout de même encourageants pour l'application : il est très probable que le volume sollicité par les micro-ondes puisse être ajusté pour obtenir un chauffage direct sur le conteneur céramique.

3. Couplage des verres sans traitement de cristallisation (dépôt sous forme de poudre)

3.1. Résultats expérimentaux

Nous avons testé pour chaque verre un disque seul d'épaisseur $e = 22$ mm, et immédiatement après le refroidissement, le même disque (ou un de même masse) avec un dépôt de verre sous forme de poudre ($m = 1,2$ g). Les verres JM, REL63 et REL64 ont été ainsi testés. Pour cette série, l'émissivité des pyromètres est réglée à 0,37 afin de pouvoir comparer les résultats. La visée est faite sur le côté du disque, en un point proche de la face supérieure (configuration 2). La puissance est réglée de telle sorte à obtenir une rampe de montée en température modérée, de l'ordre de $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de façon à éviter des chocs thermiques conduisant à la casse des disques.

Le cycle de puissance appliqué est identique pour chaque test :

- $t = 0$ s $P = 0$ W
- $t = 10$ s $P = 600$ W
- $t = 20$ s mise en route du brasseur d'ondes
- lorsque $T = 850^{\circ}\text{C}$, décroissance de P pour atteindre une vitesse de refroidissement d'environ $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

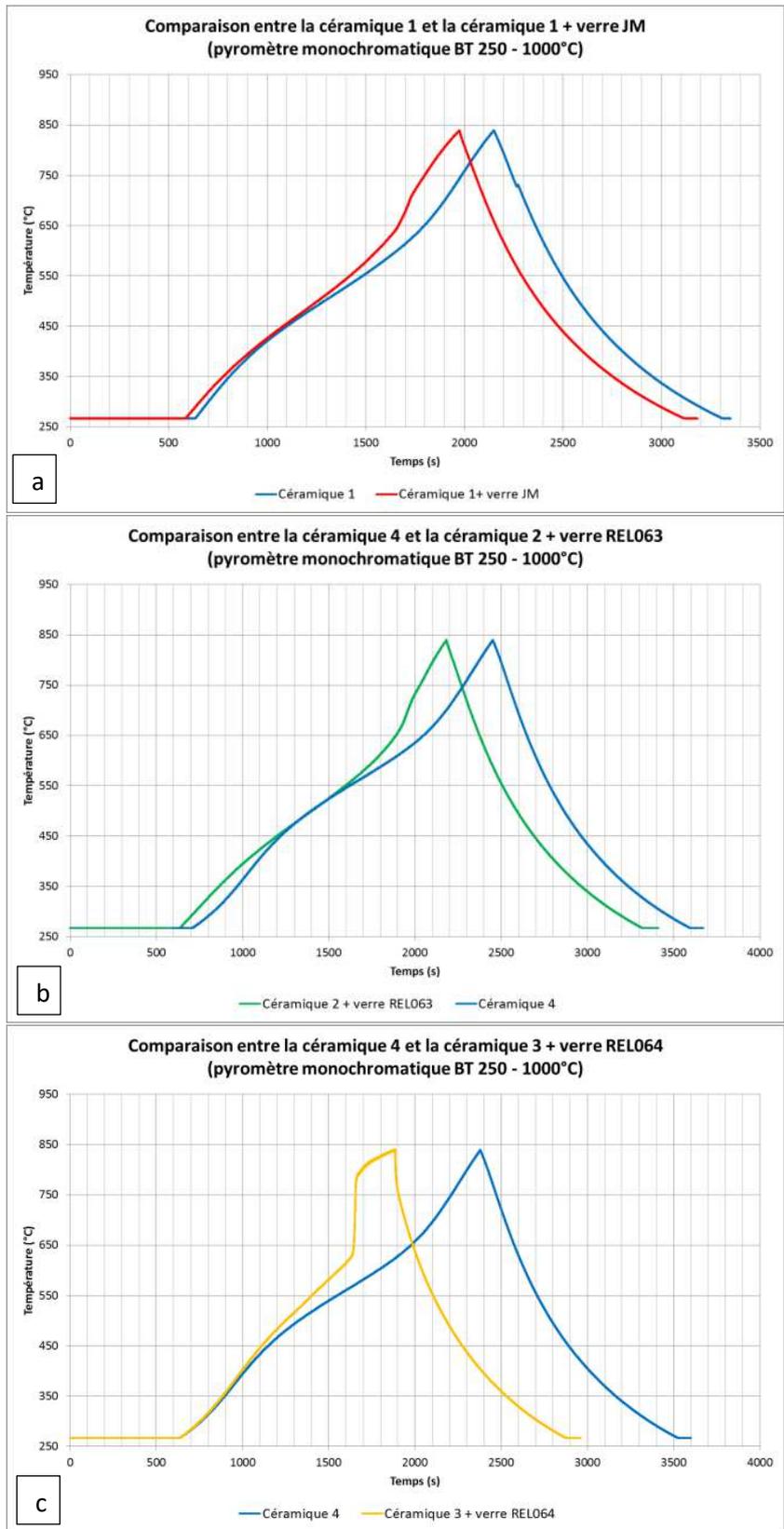


Figure VIII.11. Comparaison des cycles thermiques des verres de scellement :
a) verre JM, b) verre REL63 et c) verre REL64

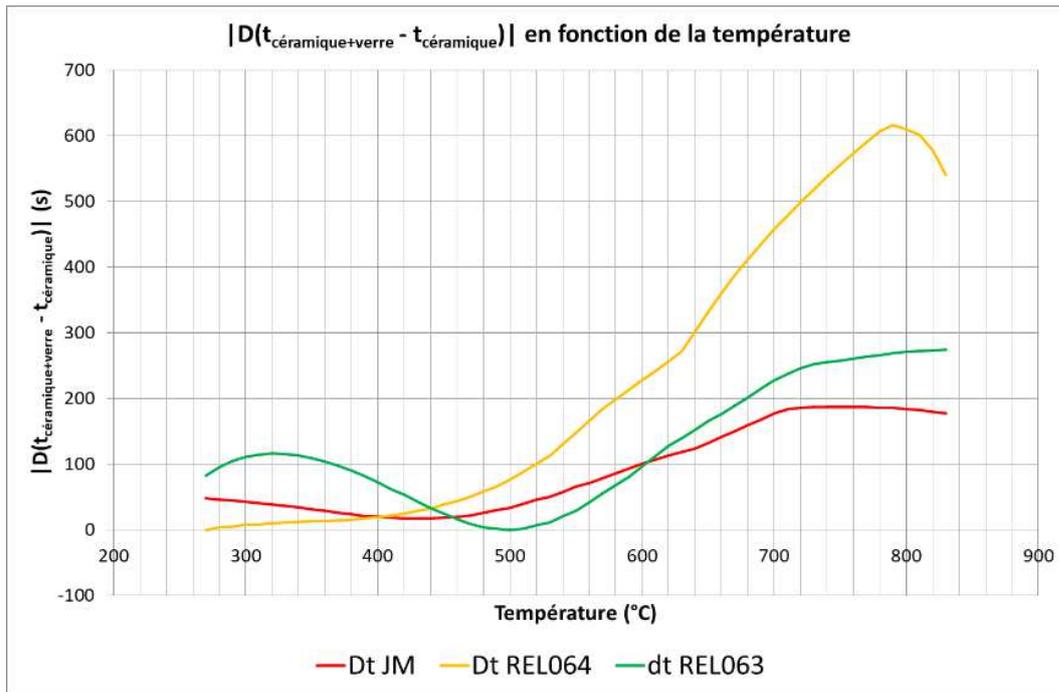


Figure VIII.12. Evolution de la valeur absolue du différentiel de temps en fonction de la température

La figure VIII.11 représente les cycles de température atteints en fonction du temps suivant ce protocole. Les figures VIII.11a, 11b et 11c montrent que la température de 850°C est atteinte plus rapidement en présence de verre : la conclusion est que les trois verres couplent avec les micro-ondes. Il faut noter que l'amplitude de l'effet de couplage du verre REL64 est significative du fait d'un emballement thermique dès 650°C.

De façon à classer la capacité d'être chauffé par le champ micro-ondes, nous avons tracé, en fonction de la température, la différence de temps mis pour atteindre une température T donnée, des échantillons revêtus ou non de verres. La figure VIII.12 représente cette différence pour les trois verres testés. Plus elle est élevée en valeur absolue, plus le couplage du verre est effectif. Le verre REL63 couple mieux à basses températures (gamme comprise entre 270°C et 440°C) que les verres JM et REL64. Ceci est en accord avec les valeurs des tangentes de pertes diélectriques trouvées dans la littérature (cf tableau VIII.5, discuté plus loin dans le texte). A hautes températures (à partir de 440°C), la tendance change et le verre REL64 couple bien mieux que les verres JM et REL63, lesquels ont un effet couplant assez similaire.

3.2. Discussion

Pour rappel, la composition des verres de scellement est détaillée dans le tableau VIII.4.

On peut tout d'abord remarquer que la composition des verres JM et REL63 sont relativement proches. Tous deux possèdent les mêmes phases majoritaires (SiO_2 , B_2O_3 et Al_2O_3) en proportion assez voisines. Cela expliquerait le couplage très proche des deux verres. On peut noter également que le verre REL64 est tout à fait différent des deux autres verres avec notamment la présence de deux phases majoritaires Bi_2O_3 et ZnO qui ne sont pas ou très faiblement présents dans les deux verres précédents.

Des expériences ont été réalisées afin de déterminer les propriétés diélectriques des verres REL63 et REL64 au laboratoire [TRAN2018]. A titre de comparaison, les propriétés diélectriques du verre Corning 7740 dont la composition est proche du verre JM ont été étudiées dans la bibliographie [MER1998] (cf tableau VIII.5) à température ambiante et à hautes températures. Les propriétés diélectriques du verre JM n'ont pas été déterminées car le fournisseur du verre JM a arrêté au cours de la thèse la production du verre. Les résultats sont détaillés dans le tableau VIII.6.

Verre	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	ZnO	Li ₂ O	Na ₂ O	CaO	ZrO ₂	K ₂ O	TiO ₂	BaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Cl
Corning 7740	80,6	12,6	2,2	-	-	-	4,2	0,1	-	-	-	-	0,05	0,04	0,1
JM	61	14	9	-	3	-	5	3	-	3	-	1	-	-	-
REL63	44,3	19	13,5	-	0,23	-	1,63	14,6	0,16	1,94	0,07	0,05	0,12	-	-
REL64	4,27	17,5	7,16	41,1	25,4	-	0,28	0,16	4,1	0,09	-	0,01	-	-	-

Tableau VIII.4. Composition chimique du verre Corning 7740 comparé aux verres de scellement (en % massique)

Verre	ϵ'	ϵ''	$\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$	Remarque
Corning 7740 [MER1998]	4,05	0,005	$12,35 \cdot 10^{-4}$	à T = 25°C et f = 2,45 GHz
	5,9	0,1	$16,95 \cdot 10^{-3}$	à T = 750°C et f = 2,45 GHz
REL63 [TRAN2018]	5,42	0,0056	$10,33 \cdot 10^{-4}$	à T = 25°C et f = 2,45 GHz
REL64 [TRAN2018]	7,14	0,0025	$3,50 \cdot 10^{-4}$	

Tableau VIII.5. Propriétés diélectriques des verres de scellement

D'après le tableau VIII.5, à T = 25°C, la valeur de la tangente de pertes diélectriques $\tan\delta$ du verre REL64 est plus faible que celle du verre REL63. Ceci est en accord avec le graphe de la figure VIII.12. En effet, à basses températures, le verre REL63 couple mieux que le verre REL64, ceci jusqu'à 440°C. Cependant, cette tendance s'inverse pour T > 440°C et on peut voir que le verre REL64 couple beaucoup plus à T = 750°C que le verre REL63 ou le verre JM. Le verre REL64 ne couple pas à basses températures mais à hautes températures l'effet de couplage se prononce. Cet effet de couplage à partir d'une certaine température est caractéristique de la plupart des matériaux, notamment les céramiques et les verres. Si l'on revient à la comparaison des propriétés des verres REL63 et REL64, il est possible que les valeurs de tangentes de pertes évoluent différemment en température, et qu'à hautes températures, le verre REL64 puisse coupler plus intensément que le verre REL63. Un dispositif de mesure à hautes températures est en cours de mise au point dans notre laboratoire pour répondre à cette question.

Un autre point de vue est de considérer le couplage des oxydes constitutifs des verres en affirmant l'hypothèse suivante : si les oxydes couplent, les verres couplent. Les tangentes de pertes des oxydes sont peu étudiées. Peu de valeurs existent dans la littérature ; des données récentes ont été trouvées. Ceci démontre la complexité à déterminer les valeurs des tangentes de pertes. Les valeurs des tangentes de pertes issues de la bibliographie des oxydes majoritaires présents dans les verres de scellement sont détaillées dans le tableau VIII.6, où l'on a mentionné les valeurs trouvées, en particulier pour la zone de fréquence du four de laboratoire utilisé (2,45 GHz).

Oxydes	tanδ	f (en GHz) (NC : fréquence non communiquée)	T (en °C)	Référence	Bibliographie	
Al ₂ O ₃	1,0*10 ⁻⁴	NC	25	99,5% (Coorstek)		
	4,3*10 ⁻⁵	NC	25	99,5% (Coors Ceramic Company, USA)	[WOO1994]	
	7,1*10 ⁻⁵			idem		
	2,2*10 ⁻⁵			99,5% (Wesgo, USA)		
	3,0*10 ⁻⁴			99,9% (Friedrichsfeld, Germany)		
	3,7*10 ⁻⁴	3 GHz	25	AL300 modified	[WES1972]	
	3,7*10 ⁻⁴					122
	3,8*10 ⁻⁴					185
	3,8*10 ⁻⁴					258
	4,1*10 ⁻⁴					339
4,5*10 ⁻⁴	393					
5,5*10 ⁻⁴	500					
6,4*10 ⁻⁴	572					
12,0*10 ⁻⁴	788					
21,9*10 ⁻⁴	881					
7,0*10 ⁻⁴	3 GHz	25	AL500	[WES1972]		
16,0*10 ⁻⁴	2,45 GHz	23		[GAR2016]		
15,0*10 ⁻²					1000	
Al₂O₃ (récapitulatif)	10⁻⁵-10⁻⁴ (T = 25°C) à 10⁻³-10⁻² (T = 880-1000°C)					
SiO ₂	6,0*10 ⁻⁵	3 GHz	25	Fused quartz		
	9,0*10 ⁻⁵	2,45 GHz	25 – 500	SiO ₂ , verres hautes puretés, Dynasil 4000	[WES1972]	
	2,0*10 ⁻³	2,45 GHz	25 – 400		[MAN2015]	
	1,0*10 ⁻²		500			
	2,4*10 ⁻²		600			
3,1*10 ⁻²	700					
3,9*10 ⁻²	800					
SiO₂ (récapitulatif)	10⁻⁵-10⁻³ (T = 25°C) à 10⁻² (T = 800°C) pour f = 2,45 à 3 GHz					
B₂O₃	Pas de valeurs H ₃ BO ₃ (qui est la source de B ₂ O ₃ dans les verres) est considéré comme un absorbeur (modérée) au MO et couple à 800 W à température ambiante. Un chauffage rapide à 700°C démontre sa température critique				[MAN2015]	

	Pas de valeurs $H_3BO_3 \nearrow \Rightarrow$ $\tan\delta \nearrow$				[ASL2010]
Li₂O	Pas de valeurs				
ZnO	$6,0 \cdot 10^{-3} - 8,0 \cdot 10^{-3}$	2,423 GHz	25 – 900		[OMR2017]
	$12,5 \cdot 10^{-3} - 2,2 \cdot 10^{-2}$	2,45 GHz	25 – 900		[LIN2017]
Bi₂O₃	Pas de valeurs				

Tableau VIII.6. Valeurs des tangentes de pertes diélectriques issues de la bibliographie des oxydes majoritaires présents dans l'ensemble des verres de scellement

Oxydes	tan δ (dans la gamme 2,45 – 3 GHz)	
	T = 25°C	T = 800 - 900°C
Al₂O₃	$10^{-5} - 10^{-4}$	$10^{-3} - 10^{-2}$
SiO₂	$10^{-5} - 10^{-3}$	10^{-2}
B₂O₃	?	?
Li₂O	?	?
ZnO	$10^{-3} - 10^{-2}$	$\approx 2 \cdot 10^{-2}$
Bi₂O₃	?	?

Tableau VIII.7. Valeurs des tangentes de pertes diélectriques des oxydes majoritaires présents dans les verres JM, REL63 et REL64

Le tableau VIII.7 résume des données bibliographiques des propriétés diélectriques à notre disposition :

- l'alumine et la silice sont des matériaux qui interagissent peu avec les micro-ondes
- pour les oxydes de bismuth et de bore, nous n'avons pas trouvé de données
- ZnO a une tangente de perte bien supérieure à celle de SiO₂ et Al₂O₃. Quelques détails des données bibliographiques sur cette phase sont précisés ci-après.

M. Omran et al. [OMR2017] ont déterminé la tangente de pertes de ZnO aux fréquences $f = 1064$ MHz et $f = 2423$ MHz. Pour $f = 2423$ MHz, la tangente de pertes diélectriques se situe entre 0,006 et 0,008 pour une gamme de température comprise entre 20°C et 900°C. Cet article met en évidence l'augmentation de la tangente de pertes du ZnO à hautes températures, ce qui peut être rapproché avec précaution de son effet positif sur le couplage d'un verre.

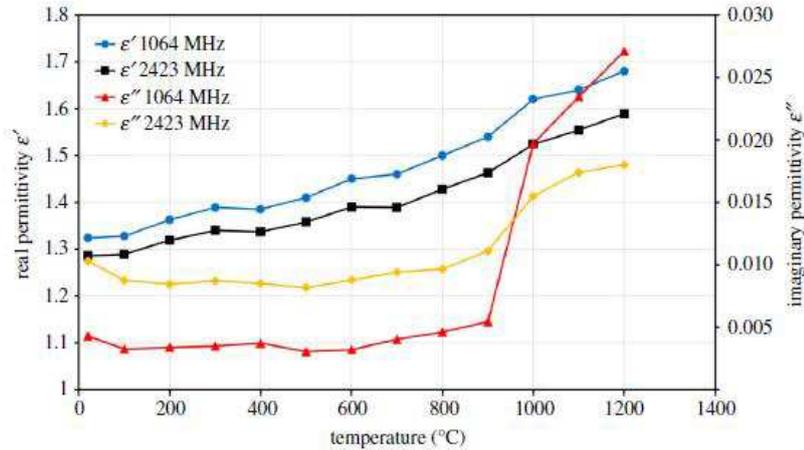


Figure VIII.13. Permittivités réelle (ϵ') et imaginaire (ϵ'') de ZnO en fonction de la température à des fréquences de 1064 MHz et 2423 MHz [OMR2017]

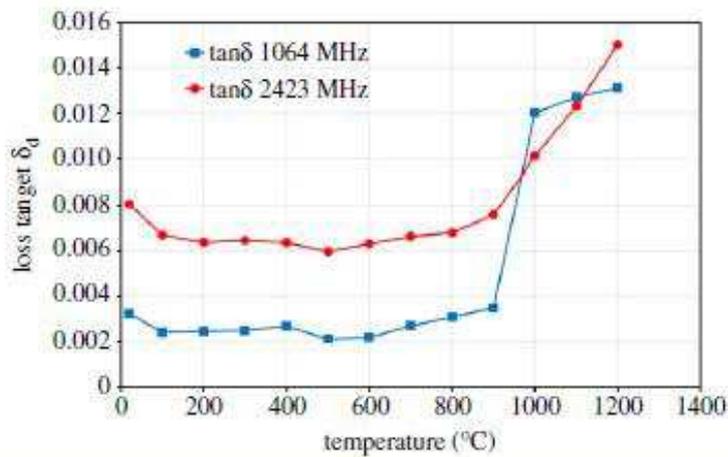


Figure VIII.14. Tangente de pertes (δ_a) de ZnO en fonction de la température à des fréquences de 1064 MHz et 2423 MHz [OMR2017]

Il est hasardeux de prédire le couplage d'un verre d'après les propriétés diélectriques des constituants oxydes mais nous pouvons supposer l'effet favorable de l'oxyde de zinc sur le couplage du REL64 d'après ces données.

Nous allons maintenant raisonner sur la taille et le rôle des cations constitutifs des verres sur les propriétés diélectriques attendues. Le raisonnement est que le couplage est très probablement favorisé par une structure « lâche » du verre (source de défauts ponctuels), donc avec une concentration en modificateur de réseau élevée, et des cations de fort rayon. Le tableau VIII.8 résume les données disponibles [ZAR1982].

Cation	Rayon de Pauling (pm)	Rôle dans le réseau vitreux
Si	40	Formateur
B	27	Formateur
Al	54	Intermédiaire
Zn	74	Intermédiaire
Bi	103	Modificateur

Tableau VIII.8. Taille et rôle des actions dans le réseau vitreux

D'après ces données, les verres borosilicatés, constitués de cations de petit rayon, ont une structure plus « compacte » que le verre à base de bismuth et de zinc. Ces données permettent de supposer que les propriétés diélectriques à la température proche de la fusion des verres seront plus favorables au couplage que celles des verres borosilicatés.

Une donnée bibliographique va dans le sens de ce raisonnement : l'effet de l'oxyde de bismuth sur les propriétés diélectriques d'un verre de phosphate a été étudié [SRI2011a]. Un fait notable est mis en évidence : l'ion bismuth peut occuper des sites octaédriques et contribuer ainsi au désordre du réseau vitreux. Les auteurs ont montré que ce cas est en relation avec une augmentation des tangentes de pertes diélectriques. Par analogie, on peut supposer que les verres de bismuth sont assez « lâches » pour présenter un meilleur couplage que les verres borosilicatés.

Rappelons ici que seules des mesures aux fréquences micro-ondes et à hautes températures permettront de conforter ces hypothèses.

4. Utilisation de suscepteurs internes

4.1. Sélection des suscepteurs internes

Suite au choix des suscepteurs internes fait dans le chapitre 7 §3.1, les matériaux sélectionnés sont le carbure de silicium, la zircone et la mullite.

Les suscepteurs internes étudiés pour l'interaction micro-ondes/verres + suscepteurs internes ont été sélectionnés afin de pouvoir déterminer deux effets :

- celui du matériau, pour des tailles de grains voisines ;
- pour un suscepteur interne donné, celui de la taille. Ainsi, pour la zircone et le carbure de silicium, deux poudres ont été sélectionnées : l'une macroscopique et l'autre micronique afin d'exagérer l'effet de taille.

La liste des suscepteurs internes utilisés est détaillée dans le tableau VIII.9.

Matériau Taille	Zircone	Carbure de silicium	Mullite
Micronique (Poudre)	Poudre Zircone dopée yttrium Baïkowski (ZrO ₂ – 3 % molaire Y ₂ O ₃)	Poudre SiC Hermann C. Starck A10	Poudre Baïkowski
		Poudre SiC Hermann C. Starck B10	
Macroscopique (Grains)	Billes de zircone D = 0,8 mm (billes de broyage récupérées et lavées)	Grains SiC Norton III F24 D = 0,8 mm	

Tableau VIII.9. Liste des suscepteurs internes utilisés pour l'interaction micro-onde/suscepteurs internes

Le pourcentage massique de suscepteur présent dans le verre est de 25 % quel que soit le matériau testé. Le pourcentage massique est ici plus important par rapport à la bibliographie (cf chapitre III §2.3), qui est de 10 %, afin d'exagérer l'effet d'interaction avec les micro-ondes.

4.2. Interaction micro-ondes/suscepteurs internes

4.2.1. Dispositif expérimental

La configuration (3) est décrite au chapitre VIII §1.2 : le verre seul ou contenant des suscepteurs internes est déposé au centre d'un disque céramique d'épaisseur $e = 10$ mm lui-même placé sur un disque céramique d'épaisseur $e = 22$ mm. L'ensemble est placé dans un creuset réfractaire. Le pyromètre est calibré à une émissivité apparente $\varepsilon = 0,23$ comme déterminé au chapitre VIII §1.2.2.

Le verre REL63 est utilisé en raison du couplage fort du verre REL64 qui ne permettrait pas de visualiser les effets des suscepteurs internes. De plus, le couplage fort du verre REL64 risquerait de casser les échantillons par effet de chocs thermiques.

Remarque : Pour rappel, le verre JM n'est pas utilisé suite à la non-approvisionnement de ce verre par le fournisseur.

Les échantillons testés sont les suivants :

- Verre REL63 seul $m = 1,6$ g
- Verre REL63 ($m = 1,2$ g) + billes ZrO₂ ($m = 0,4$ g)
- Verre REL63 ($m = 1,2$ g) + poudre ZrO₂ ($m = 0,4$ g)
- Verre REL63 ($m = 1,2$ g) + grains SiC ($m = 0,4$ g)
- Verre REL63 ($m = 1,2$ g) + poudre SiC A10 ($m = 0,4$ g)
- Verre REL63 ($m = 1,2$ g) + poudre SiC B10 ($m = 0,4$ g)
- Verre REL63 ($m = 1,2$ g) + poudre mullite ($m = 0,4$ g)

Ils sont illustrés sur la figure VIII.15.



Verre REL63 + poudre ZrO_2



Verre REL63 + poudre mullite



Verre REL63 + billes ZrO_2



Verre REL63 + poudre SiC A10



Verre REL63 + grains SiC



Verre REL63 + poudre SiC B10



Verre REL63 (m = 1,6 g)

Figure VIII.15. Vue des échantillons testés avant traitement thermique au four micro-ondes

4.2.2. Cycle de puissance appliqué

Afin de ne pas fissurer les disques céramiques en cas de couplage fort, un cycle de montée limité à 15°C/min est défini pour le verre REL63 seul. Le cycle de puissance est ainsi déterminé pour l'ensemble des échantillons testés et il est décrit sur la figure VIII.16.A). Pour chaque test, un palier de 15 min à 100°C est effectué avant l'application du cycle thermique. En effet, le pyromètre ne lisant la température qu'à partir de 100°C, nous n'avons pas d'information sur la vitesse de montée en température entre 25°C et 100°C. Ce manque d'information doit être pris en compte car entre chaque expérience, nous ne savons pas à quelle température est l'échantillon (dû au refroidissement lent du creuset). Pour remédier à cette inconnue, un palier de 15 min à 100°C permet d'homogénéiser la température dans le creuset et d'être dans les mêmes conditions initiales pour tous les échantillons testés.

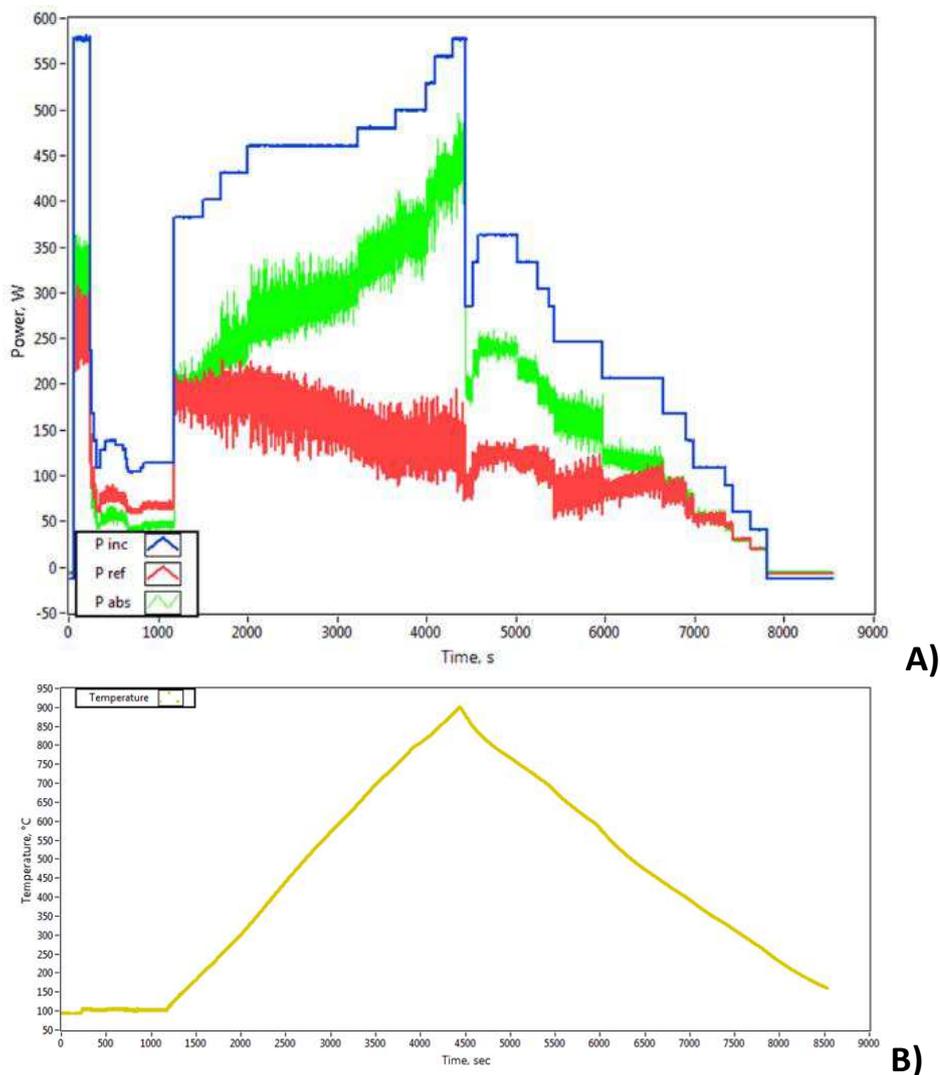


Figure VIII.16. A) Cycle de puissance appliqué sur l'échantillon (verre REL63 seul)
B) Cycle thermique obtenu sur le même échantillon

4.2.3. Résultats

Les cycles thermiques obtenus pour l'ensemble des échantillons testés sont répertoriés sur la figure VIII.17.

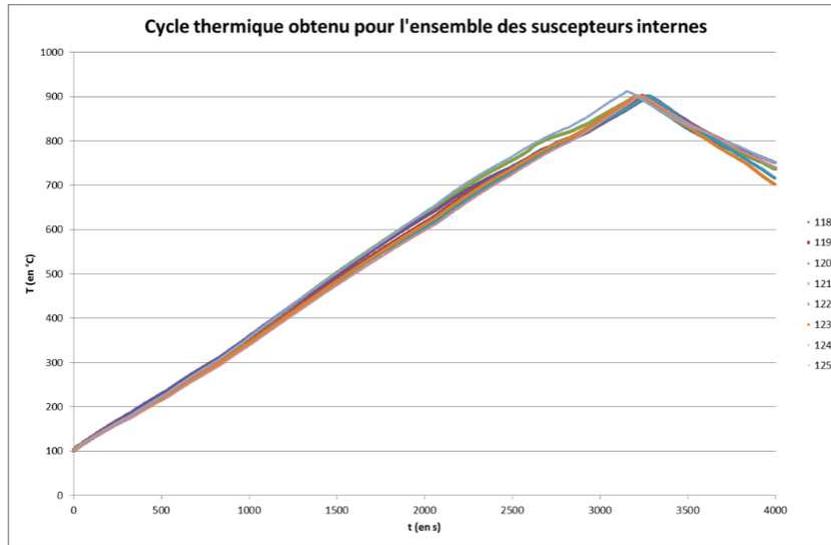


Figure VIII.17. Cycles thermiques obtenus pour l'ensemble des échantillons verre REL63 + suscepteurs internes

Afin de comparer les échantillons testés entre eux, la différence en température entre le verre REL63 contenant des suscepteurs internes et le verre seul à masse identique en fonction de la température T est tracé en figure VIII.18.

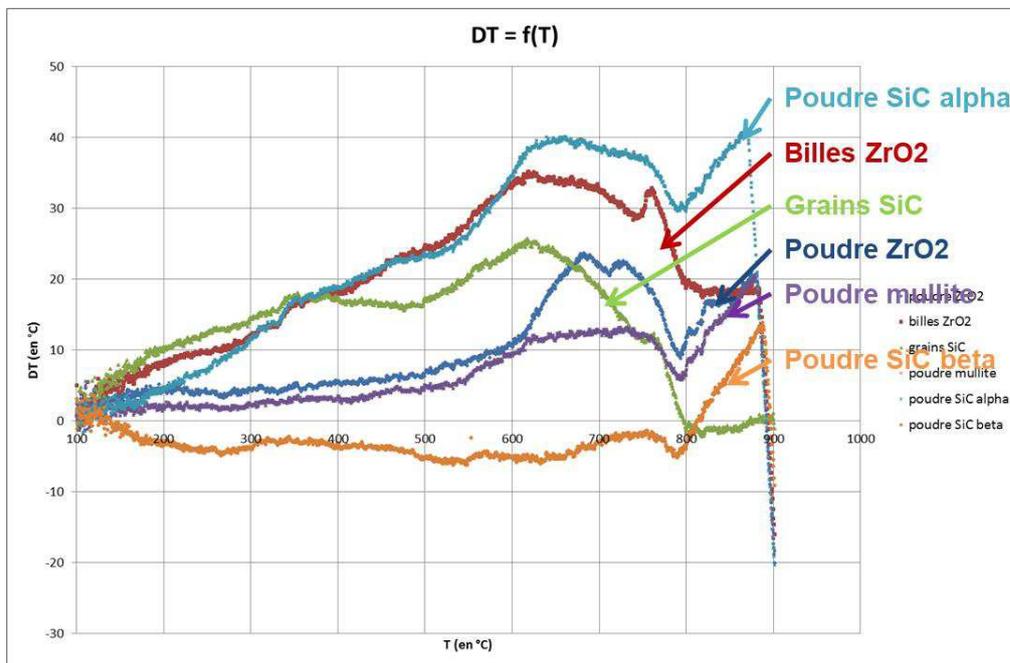


Figure VIII.18. Graphes représentant la différence de température DT par rapport à l'échantillon test verre REL63 seul ($m = 1,6$ g) en fonction de la température

Le graphe montre des courbes plus ou moins croissantes avec la température. L'effet susceptible est progressif en lien avec les propriétés diélectriques du matériau et avec la puissance. Le faible effet susceptible à basses températures résulte de la faible puissance appliquée au début du chauffage afin de respecter une vitesse de chauffe de 20 – 25°C/min pour éviter la casse de l'échantillon. La zone au-delà de 750°C est accidentée, en lien comme nous le montrerons plus loin avec une probable réaction entre le verre et certains suscepteurs. Ces courbes permettent néanmoins de faire un classement du matériau ayant l'effet susceptible le plus important (écart de température positif et élevé par rapport à la référence sans ajout) à celui ayant l'effet susceptible le moins important (la courbe suit la ligne de base, signe d'un effet nul) :

1. Poudre SiC A10
2. Billes ZrO₂
3. Grains SiC
4. Poudre ZrO₂
5. Poudre mullite
6. Poudre SiC B10

Plusieurs observations peuvent être faites :

- La poudre de **mullite** a un effet très faible : ceci corrobore l'expérience du laboratoire qui a déjà constaté que les pièces en mullite couplent très peu [ZYM2011].
- Les produits de **zircon** apportent un effet de couplage qui est connu dans la littérature [MEU2017]. A taux égal, l'effet est plus marqué pour les billes que pour une poudre fine dispersée. Il est possible que les effets susceptibles soient analogues dans les deux cas, mais que l'effet isolant thermique de la zircon, qui est fort, soit plus marqué dans le cas de la dispersion fine, qui masquerait l'effet susceptible dans ce cas.
- Les produits SiC ont des comportements tout à fait différents selon des cas : la poudre de SiC A10 est susceptible, elle interagit avec les micro-ondes et augmente la vitesse de chauffage. Au contraire, la poudre de SiC B10 n'est pas du tout un susceptible, elle n'interagit pas avec les micro-ondes et reste globalement neutre (pas de ralentissement trop important). La poudre grossière a un comportement intermédiaire.

4.2.4. *Éléments d'interprétation du comportement du SiC*

Le comportement du SiC peut être interpréter de plusieurs manières :

- **Hypothèse d'une oxydation des poudres fines** : Une analyse du taux d'oxygène des deux poudres fines de SiC (A10 et B10) a été réalisée par la Société Française de Céramique. Les résultats sont présentés en annexe. Compte tenu de l'erreur de mesure, on ne peut pas vraiment affirmer que les différences de couplage viennent d'un état d'oxydation différent. Une autre hypothèse serait que la structure cristallographique a une importance sur le couplage de SiC.
- **Lien entre couplage et structure cristallographique** : Nous rappelons ici les résultats des analyses par DRX présentés au chapitre VII (tableau VIII.10)

	15R R3m	6H P63m	Autres polytypes	
SiC A10	49 %	49 %	P6/mmm 3 %	-
SiC B10	-	100 %	-	-
SiC III F24	40 %	29 %	-	P63mc 31%

Tableau VIII.10. Rappel des compositions en polytypes des carbures de silicium utilisés

D'après le tableau VIII.10, on peut supposer que l'effet susceptible de la poudre SiC A10 provient de la phase rhomboédrique qui est également présente dans les grains de SiC Norton III F24. Plusieurs articles affirment que les propriétés diélectriques sont les mêmes quel que soit les polytypes de SiC [RAY2007], [CHO1969] (tableau VIII.11). Cependant, tous ces articles n'étudient que les polytypes suivants : 3C-SiC, 2H-SiC et 4H-SiC. Aucune information sur les propriétés diélectriques des structures rhomboédriques de SiC n'est présente dans la bibliographie.

Polytypes	$\epsilon_{ }(0)$	$\epsilon_{\perp}(0)$	$\epsilon(0)$	$\epsilon_{ }(\infty)$	$\epsilon_{\perp}(\infty)$	$\epsilon(\infty)$
6H-SiC	10,03	9,66	9,78	6,70	6,52	6,58
4H-SiC				6,78	6,56	6,63
3C-SiC	9,72	9,72	9,72	6,52	6,52	6,52

Tableau VIII.11. Tableau récapitulatif des propriétés diélectriques des polytypes majeurs de SiC [RAY2007], [PAT1970], [TAK2005]

Note : Les permittivités diélectriques à basse fréquence $\epsilon(0)$ et à haute fréquence $\epsilon(\infty)$ ne dépendent que peu du polytype. Dans le tableau VIII.11, les indices $||$ et \perp se réfèrent respectivement aux directions longitudinales (direction c dans les polytypes hexagonaux et direction $[001]$ dans le 3C) et transversales (deux directions perpendiculaires à l'axe c). La troisième colonne est la moyenne géométrique suivant les 3 directions : $\epsilon = (\epsilon_{||} \epsilon_{\perp}^2)^{1/3}$.

Un article étudie les fonctions diélectriques pour l'ensemble des polytypes (3C, 2H, 4H, 6H, 15R et 21R) [CHI2006]. Les parties réelle ($\epsilon_1(h\nu)$) et imaginaire ($\epsilon_2(h\nu)$) des fonctions diélectriques des six polymorphes (3C, 2H, 4H, 6H, 15R et 21R) sont présentées à la figure VIII.19. Parmi les six spectres représentés (partie réelle de la fonction diélectrique), les formes spectrales de 15R-SiC et de 21R-SiC semblent assez similaires : les deux sont caractérisés par le pic principal à 7,0 eV et un épaulement à 8,3 eV. Alors que dans 6H-SiC, le pic principal est encore à 7,0 eV mais les épaulements semblent se développer à 5,8 eV et 8,3 eV. Les caractéristiques spectrales près du seuil de la transition optique sont également très différentes. Pour les polytypes 6H-SiC 15R et 21R-SiC, les onsets ont des queues plates. Les allures des spectres des parties imaginaires sont aussi différentes selon les polytypes. Ceci laisse supposer un comportement différent entre des polytypes rhomboédriques et la famille des polytypes hexagonaux mais aucune donnée plus quantitative n'est disponible dans la littérature.

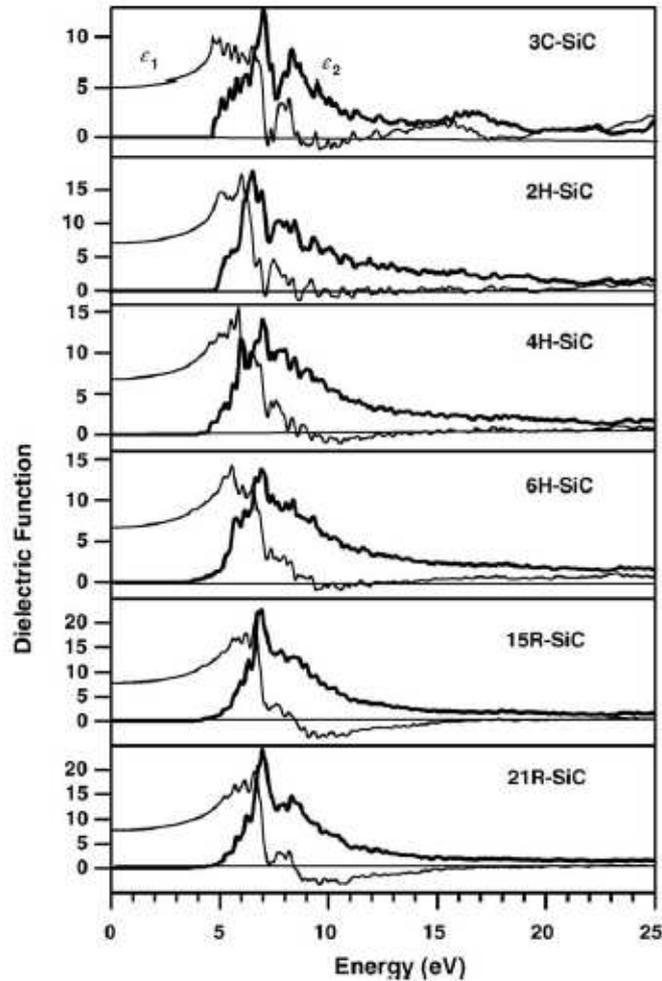


Figure VIII.19. Parties réelle (trait fin) et imaginaire (trait épais) de la fonction diélectrique de 6 polytypes de SiC [CHI2006]

4.2.5 Interaction chimique entre le verre REL63 et les suscepteurs internes

Comme mentionné au paragraphe précédent, en figure VIII.18, pour $800^{\circ}\text{C} < T < 900^{\circ}\text{C}$, les courbes $DT = f(T)$ sont irrégulières et les tendances difficiles à interpréter. Ceci peut être dû à une réaction chimique (à $T < 800^{\circ}\text{C}$) entre les poudres de suscepteurs internes et le verre REL63. Le produit de réaction après formation interagit plus ou moins fortement avec les micro-ondes et augmente ou fait stagner ainsi la vitesse de chauffage.

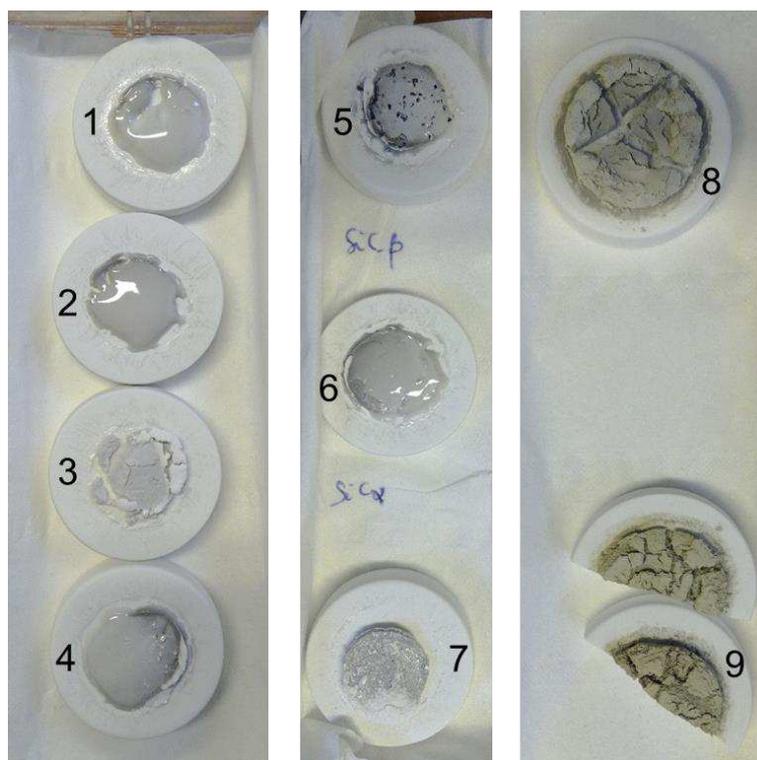


Figure VIII.20. Echantillons testés après traitement thermique au four micro-ondes : 1) et 2) verre REL63 seul ($m = 1,2$ g), 3) verre REL63 + poudre ZrO_2 , 4) verre REL63 + billes ZrO_2 , 5) verre REL63 + grains SiC, 6) verre REL63 seul ($m = 1,6$ g), 7) verre REL63 + poudre mullite, 8) verre REL63 + poudre SiC A10, 9) verre REL63 + poudre SiC B10

Comme le montrent les observations des échantillons après test (figure VIII.20), les verres contenant les suscepteurs internes sous forme de poudres n'ont pas fondu. Les verres contenant les suscepteurs internes sous forme de grains ou billes ont fondu. On peut suggérer qu'il y a une réaction chimique entre la poudre de suscepteur interne et le verre REL63 qui augmente la température de fusion et rend ainsi réfractaire le verre. Les mélanges avec des gros grains de SiC ont tendance à décoller du support céramique, signe d'une mauvaise mouillabilité. Il n'y a pas de décollage du verre pour les mélanges REL63 + billes de ZrO_2 .

4.2.6. Conclusion

La zirconite et le carbure de silicium (en particulier 15R) sont des bons candidats en tant que suscepteurs internes. La température de mise en œuvre et le taux dans le verre doivent demeurer faibles pour limiter les effets d'interaction chimique entre les phases. Dans la littérature, le taux de suscepteur interne dans le verre est de 10 – 15 % massique (cf. chapitre III §2.2.2.3). Dans notre cas, ce taux doit être ajusté et nécessite donc une mise au point en lien avec les propriétés de mouillabilité, de réfractarité et les éventuelles réactions chimiques.

5. Interaction micro-ondes/verres cristallisés

L'Andra envisage d'utiliser des verres cristallisés comme verres de scellement pour l'assemblage du conteneur ceramique aluminosilicatée. Une étude préliminaire a porté sur quelques verres cristallisés potentiels [AND2017c, AND2018b].

5.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est identique à celui de l'interaction micro-ondes/suscepteurs internes à l'exception que dans le cas de l'interaction micro-ondes/verres cristallisés, les disques ne sont pas recouverts de poudre de verre mais initialement émaillés par une fine couche de verre. Les couches sont déposées par pulvérisation (spray coating) (suspension aqueuse (solvant : eau) pulvérisée sur les disques à l'aide d'un pistolet branché à de l'air comprimé) par la société Porcelaine Pierre Arquie puis subissent une cuisson au four conventionnel. Les verres cristallisés subissent un traitement de cristallisation après la cuisson. La composition des verres sont rappelée en tableau VIII.12.

Verre	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	ZnO	Li ₂ O	Na ₂ O	CaO	ZrO ₂	K ₂ O	TiO ₂	BaO	MgO
REL63	44,3	19	13,5	-	0,23	-	1,63	14,6	0,16	1,94	0,07	0,05	0,12
REL411F	65,2	8,25	5,32	4,77	-	3,21	1,73	2,63	4,17	2,03	1,36	-	1,96
A-19	62,7	0,02	19,0	-	1,55	10,6	2,67	0,31	1,20	0,13	2,7	1,22	0,34

Tableau VIII.12. Composition chimique des verres

Les cycles de cuisson et les traitements de cristallisation au four conventionnel mis au point par G. Jamet [JAM2018] sont les suivants :

- Verre REL63 sans cristallisation : cuisson à 1100°C
- Verre REL411-F sans cristallisation : cuisson à 1100°C
- Verre REL411-F avec cristallisation « longue » : cuisson à 1100°C puis traitement de cristallisation 1
Le traitement de cristallisation 1 correspond à des paliers de 2h à 561°C puis 90 min à 767°C avec une rampe de montée en température de 5°C/min.
- Verre A-19 sans cristallisation : cuisson à 1100°C
- Verre A-19 avec cristallisation « longue » : cuisson à 1100°C puis traitement de cristallisation 2
Le traitement de cristallisation 2 correspond à des paliers de 2h à 521°C puis 90 min à 626°C avec une rampe de montée en température de 5°C/min.

Phases présentes dans les verres recristallisés [AND2017c, AND2018b] :

- Le verre REL411F contient des grains de cristobalite (SiO₂) et de zircon (ZrSiO₄)
- Le verre A 19 riche en lithium présente des cristaux de spodumène (LiAlSi₂O₆) dont la quantité et la taille augmentent plus ou moins après cristallisation, selon les cycles utilisés.

A titre comparatif, les masses déposées de verres sont ici plus faibles que les masses de verres déposés sous forme de poudre lors de l'interaction micro-ondes/verres. Ici, la masse de verre déposée sur chaque disque céramique est de 0,5 g comparée à m = 1,2 g dans les essais précédents.

5.2. Résultats

Les figures VIII.21 et 22 présentent respectivement le cycle de puissance appliqué de façon identique pour la céramique sans émail et les échantillons émaillés, et les cycles thermiques.

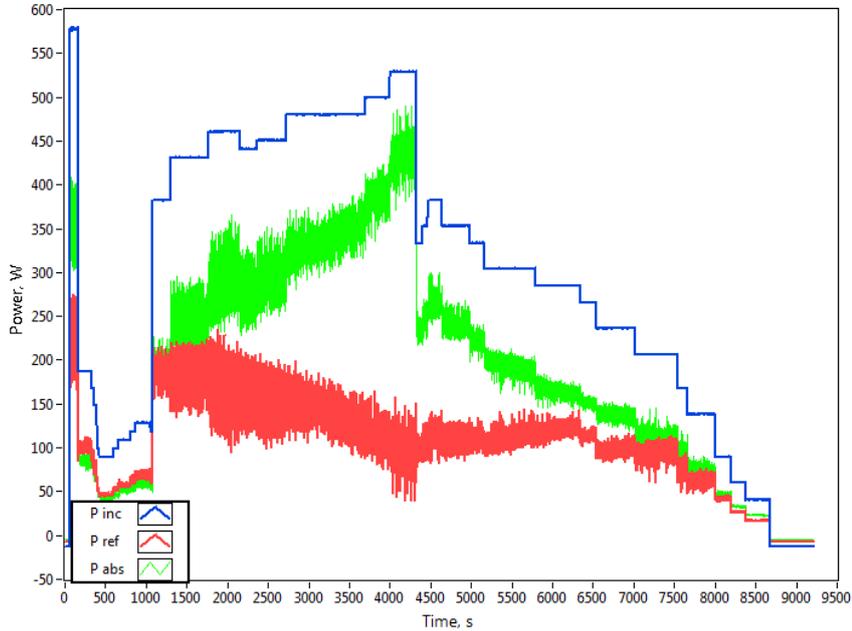


Figure VIII.21. Cycle de puissance appliqué à l'échantillon étalon (disque céramique non émaillé) et aux différentes pièces émaillées

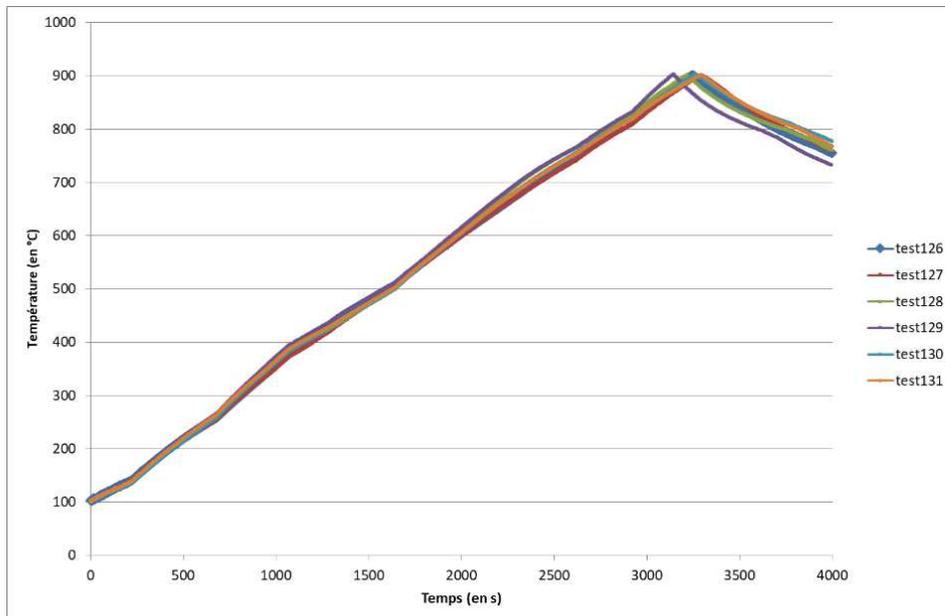


Figure VIII.22. Cycles thermiques obtenus pour l'ensemble des échantillons

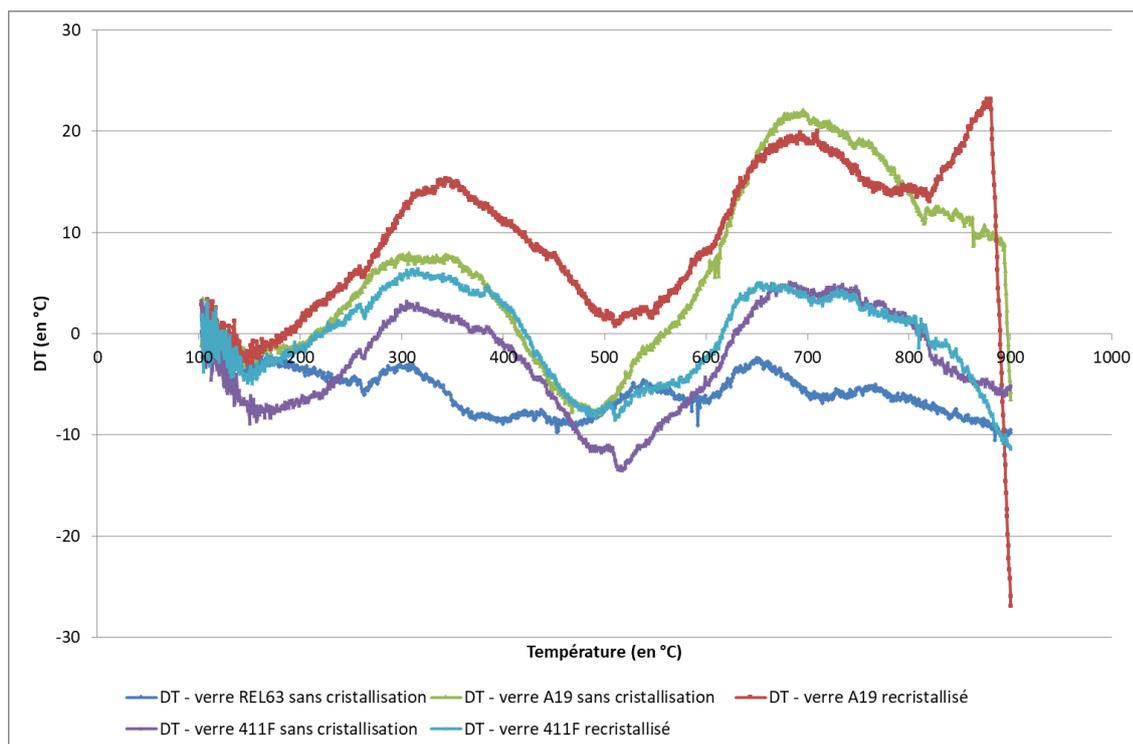


Figure VIII.23. Graphes représentant la différence de températures DT entre les échantillons émaillés et l'échantillon test (disque seul sans verre émaillé) en fonction de la température

La figure VIII.23 représente la différence de températures DT entre les échantillons émaillés et l'échantillon test (c'est-à-dire le disque céramique seul non émaillé) en fonction de la température. Plusieurs observations peuvent être faites :

- Il n'y a pas d'effet de couplage visible pour les verres REL63 et REL411F, si l'on tient compte de l'incertitude de mesure vu la faible variation de températures. Cependant, pour le verre A19, le couplage du verre est évident.
- Les différences de températures DT entre les verres cristallisés et les verres non cristallisés sont très faibles pour un verre donné. La cristallisation n'a pas ici d'effet sur le couplage. Il faut cependant noter que la cristallisation n'a pas été optimisée en amont : le temps de cristallisation des deux verres A19 et REL411F n'est pas encore optimisé pour permettre une évolution de l'état de cristallisation suffisante pour jouer sur le couplage.

Le verre REL411F avec et sans traitement thermique présente des cristaux de type zircon ($ZrSiO_4$). Le traitement thermique n'a pas eu d'influence sur la taille des cristaux (figure VIII.24). Le verre A19 présente avec et sans traitement thermique des cristaux de morphologie dendritique et non dendritique. Ces cristaux sont riches en aluminium et silicium. Les analyses DRX ont permis d'identifier cette phase cristalline comme étant du spodumène ($LiAlSi_2O_6$). Les cristaux croissent avec le traitement thermique (figure VIII.25).

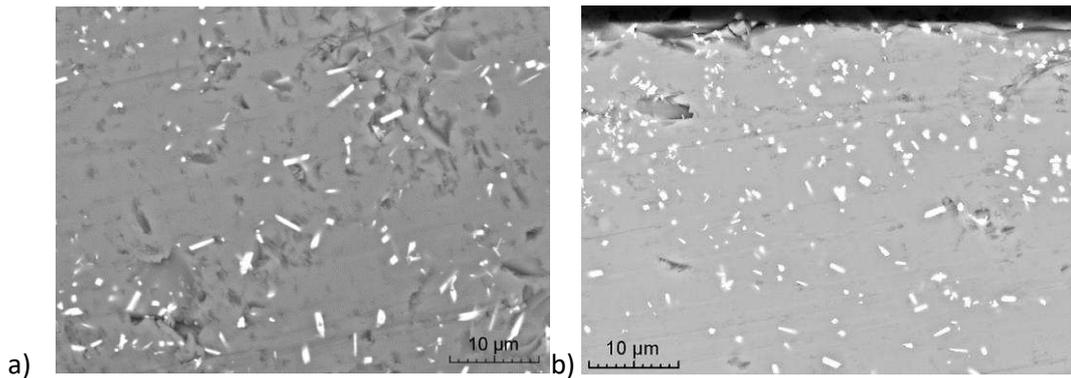


Figure VIII.24. Microstructure du verre REL411F sans traitement thermique (a)) et avec traitement thermique de 90 min (b)) [CRITT]

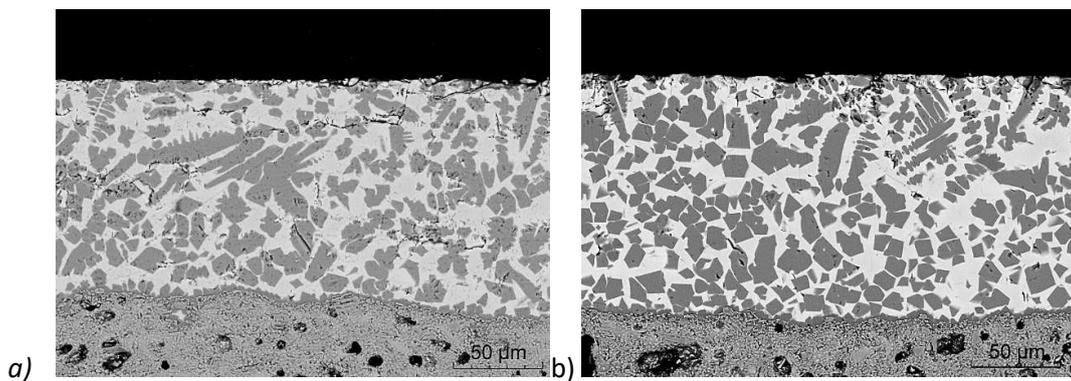


Figure VIII.25. Microstructure du verre A19 sans traitement thermique (a)) et avec traitement thermique de 90 min (b)) [CRITT]

- Le verre A19 est le plus intéressant du point de vue du couplage. Il est essentiellement composé de SiO_2 , Al_2O_3 et Li_2O . Long Xia et al. [XIA2018] ont étudié les propriétés de transparences aux ondes des vitrocéramiques LAS composées des oxydes de lithium, aluminium et silicium pour différents ratios de Li/Al : $\text{Li}_0.6\text{Al}_1.4$, $\text{Li}_0.8\text{Al}_1.2$, Li_1Al_1 , $\text{Li}_1.2\text{Al}_0.8$ et $\text{Li}_1.4\text{Al}_0.6$. Les phases cristallines majeures détectées au DRX pour $\text{Li}_0.6\text{Al}_1.4$ et $\text{Li}_0.8\text{Al}_1.2$ sont le β -spodumène, le quartz SiO_2 et l'alumine Al_2O_3 . Pour Li_1Al_1 , seule la phase β -spodumène apparait. Pour $\text{Li}_1.2\text{Al}_0.8$ et $\text{Li}_1.4\text{Al}_0.6$, deux phases sont présentes, le β -spodumène et Li_2SiO_3 . Les propriétés diélectriques sont présentées en figure VIII.26.

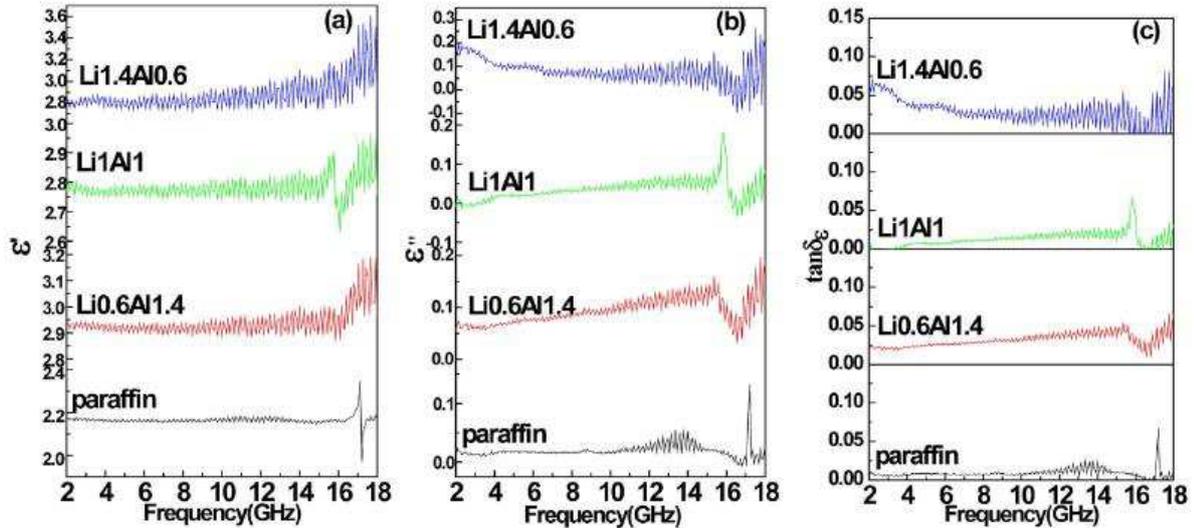


Fig. 4. Wave-transparent performance of LAS powders with different proportions: (a) real part of relative complex permittivity, (b) imaginary part of relative complex permittivity, (c) dielectric loss tangent.

Figure VIII.26. Propriétés diélectriques de phases vitrocéramiques du système $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [XIA2018]

La phase β -spodumène détectée a de très faibles permittivité complexe (constante diélectrique $\epsilon_R = 2,78$) et tangentes de pertes diélectriques. Cependant, la silice et le β -spodumène forment une solution solide $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$, laquelle mène à une perte diélectrique plus élevée. L'échantillon $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.6}$ contient Li_2O résultant aussi en une augmentation de la tangente de pertes. L'addition de Li dans les vitrocéramiques conduit donc à un accroissement des pertes diélectriques. La raison mise en avant par les auteurs est que plus la quantité de lithium est importante, plus la structure du verre est « lâche » ; de plus, les phases recristallisées peuvent présenter des tangentes de perte élevées.

Si l'on regarde la composition chimique du verre A19, cette dernière est proche de $\text{Li}_{0.6}\text{Al}_{1.4}$. Sur la figure VIII.24, pour $f = 2,45$ GHz, la tangente de perte diélectrique de $\text{Li}_{0.6}\text{Al}_{1.4}$ est de 0.0025. On peut ainsi supposer que le verre A19 doit avoir une tangente de pertes diélectriques proche de cette valeur.

En conclusion, on peut supposer que le couplage marqué du verre A19 est en lien avec le lithium qu'il contient.

6. Conclusion

Ce chapitre avait pour but de mettre en œuvre une méthode pour comparer le couplage avec les micro-ondes, et donc le chauffage des matériaux utilisés dans ce travail. Une approche expérimentale consistant à comparer les cycles thermiques obtenus pour différentes pièces, soumises au même cycle de puissance micro-ondes, et dans un environnement (creuset, disposition...) aussi reproductible que possible, a été mise au point. Un étalonnage du pyromètre pour la gamme de températures (jusqu'à 900°C environ) a été fait en utilisant le verre REL63.

La céramique Andra utilisée dans cette étude peut coupler et s'échauffer pour des pièces de diamètre 40 mm et d'épaisseur 22 mm (soit une masse de 90 g). Pour des pièces plus minces, le couplage existe mais l'échauffement est très faible, en lien avec des pertes thermiques élevées. Ces résultats laissent penser que dans le cadre de l'application industrielle, pour des pièces de grandes tailles, le chauffage de la jonction à sceller sera possible sans l'action de pièces jouant le rôle de suscepteur.

La suite de l'étude a porté sur les verres utilisés pour la jonction. Les verres boro-silicatés contenant de l'alumine couplent moins que le verre à base des oxydes de bismuth et de zinc. Ce phénomène pourrait être en relation avec la taille des ions plus gros dans ce cas, conférant une structure « lâche » favorable à l'interaction avec le champ électromagnétique. Ces premières interprétations confirment les valeurs de propriétés diélectriques déterminées au laboratoire. Des mesures seront faites par la suite à hautes températures et elles nous permettront de confirmer ces interprétations (rayon de Pauling, propriétés diélectriques).

Nous avons voulu ensuite tester des additions dans le verre REL63 (boro-alumino-silicaté) d'oxydes pouvant favoriser le chauffage par micro-ondes (matériaux suscepteurs). Le choix s'est porté sur des phases connues pour leur bon couplage, en particulier le carbure de silicium et la zircone. Il a été possible de vérifier l'effet positif sur le chauffage des verres pour ces deux phases. Les éléments apportés par notre étude sont que l'effet suscepteur dépend de la nature cristallographique du carbure de silicium : en particulier, le polytype 15R (rhomboédrique) est favorable au couplage. La faculté de couplage d'une phase jouant le rôle suscepteur est ainsi directement mise à profit dans le mélange verre/suscepteur. Mais la teneur et la granulométrie de la phase additionnée (SiC ou ZrO₂) module cet effet. Dans le cas du verre REL63 utilisé pour ce travail, nous avons montré que le pourcentage doit être limité, de façon à réduire les interactions verre/suscepteur qui conduisent à augmenter sa température de fusion (pour rappel, le taux de suscepteurs internes dans la littérature est de 10 – 15 %). Une mise au point du taux de suscepteurs internes sera nécessaire afin de respecter les autres paramètres (mouillabilité, réfractarité, réaction chimique).

Les assemblages céramique/verre/céramique doivent avoir une bonne tenue mécanique et une bonne résistance à la lixiviation. Un moyen est de renforcer le verre par une cristallisation partielle. Des verres ayant une composition favorable à la cristallisation ont été testés. L'un des deux verres testés montre un couplage fort, plus élevé que celui du verre REL63, en lien avec la présence de lithium, qui d'une part confère une structure au verre favorable au couplage, et d'autre part conduit à la cristallisation de phases dont la tangente de pertes peut aussi être favorable.

Compte-tenu des résultats de ce chapitre et en se focalisant sur les interactions ondes-matière, nous proposons la sélection suivante pour l'élaboration d'assemblages scellés par micro-ondes : verres REL63 (verre alumino-boro-silicaté de référence) et REL64 (à base des oxydes de bismuth et de zinc), et le verre A19 (avec ajout de lithium) ayant subi ou non un traitement de cristallisation.

Chapitre IX : Elaboration d'assemblages céramique/verre/céramique

Le chapitre précédent nous a permis de confirmer et de préciser le degré d'interaction avec les micro-ondes des différents matériaux mis en œuvre pour l'assemblage de la céramique développée par l'Andra. Ainsi, nous avons justifié la possibilité de sceller par l'intermédiaire de verres choisis des pièces de ce matériau céramique, montrant que tous les matériaux mis en œuvre réagissent avec les micro-ondes.

La suite de ce travail (chapitres IX et X) est consacrée à l'élaboration et la caractérisation d'assemblages selon des technologies de mise en œuvre qui ont évolué au cours du travail, le but étant d'atteindre des assemblages présentant notamment une bonne tenue mécanique.

Le présent chapitre est consacré à la description des évolutions technologiques menées au cours de cette thèse et en parallèle dans le projet Noumeha, projet dont nous présenterons quelques éléments aidant à la compréhension de l'ensemble du travail.

Plusieurs voies sont possibles pour réaliser les assemblages :

- **procédé dit « en une étape » :**



Le verre est déposé sous forme de barbotine sur une pièce en céramique, puis une autre pièce est mise en place par-dessus et l'assemblage subit un traitement thermique par micro-ondes. Cette voie a été utilisée pour la phase de faisabilité (projet Scellmo et année 1 du projet Noumeha, ainsi qu'au début de cette thèse).

- **procédé dit « en deux étapes » :**



Le verre est déposé sur chaque pièce en céramique, qui est traitée thermiquement en four conventionnel, puis deux pièces ainsi émaillées sont assemblées par chauffage micro-ondes. Nous verrons que cette nouvelle technique a permis d'atteindre une meilleure qualité d'assemblage.

Nous allons décrire des essais d'assemblages utilisant ces deux voies, mais au préalable, le travail effectué sur la mise en œuvre des verres, en particulier sur le dépôt des barbotines sur les substrats, va faire l'objet des premiers paragraphes.

1. Méthodes de dépôt des verres

Rappelons que les verres sont déposés sous forme de barbotine, suspension de poudres, dont le protocole d'élaboration est décrit au chapitre V §1. Cette suspension est initialement déposée sur les disques à l'aide d'une pipette, ce qui n'assure pas un dépôt homogène en épaisseur. C'est pourquoi des essais avec d'autres techniques de dépôt ont été menés : d'une part le « spin coating », nom communément utilisé pour désigner une méthode de revêtement par centrifugation, et d'autre part l'utilisation d'un « bar coater », tige filetée calibrée utilisée pour contrôler l'épaisseur de revêtement des polymères.

1.1. *Emallage par spin coating (revêtement par centrifugation)*

Le spin coating consiste à mettre en rotation un substrat sur lequel une suspension est déposée. La suspension est un mélange d'un matériau avec un liquide tel que l'éthanol absolu ou l'eau.

Pour les expériences réalisées, le milieu dispersif utilisé est l'éthanol absolu (utilisé pour la réalisation des barbotines pour les assemblages). Ainsi, pour déterminer les conditions optimales pour chaque verre de scellement, seuls les quatre paramètres suivants seront considérés : la concentration en matière sèche (65 – 80 % massique), la méthode de dépôt de la solution (statique ou dynamique), le volume de suspension déposé (1,25 mL – 4 mL) et la vitesse de rotation (200 – 800 tours/min). A l'issue de ces dépôts, la masse de verre déposée sera déterminée permettant ainsi, par comparaison aux masses déposées lors des essais effectués précédemment par dépôt classique par pipette, de déduire une épaisseur approximative du dépôt.

Les essais sont regroupés dans les tableaux A.1. à A.6. présentés dans l'annexe et nous présentons dans le tableau IX.1 les conditions optimales pour les verres REL63 et REL64.

Verre	Mode	%Ms	Quantité depot (mL)	Vitesse de rotation (tr/min)	Mverre déposée après rotation (en g)
REL063	Statique	65 %	3	500	0.165
REL064	Statique	75 %	2	500	0.197
JM	Statique	65 %	3	550	0.119

Tableau IX.1. Tableau récapitulatif des conditions optimales pour le dépôt par spin coating

Si l'on compare avec les essais réalisés par dépôt par pipette, les masses de verres déposés par spin coating sont plus faibles. Les dépôts réalisés par spin coating sont d'ailleurs très homogènes en épaisseur (observation visuelle), plus homogènes que les dépôts réalisés par pipette.

Le dépôt du verre REL63 est uniforme et ne présente qu'une légère bosse observée au centre du dépôt. Les bords semblent très légèrement plus épais (Figure IX.1). Le dépôt du verre REL64 a le même aspect.

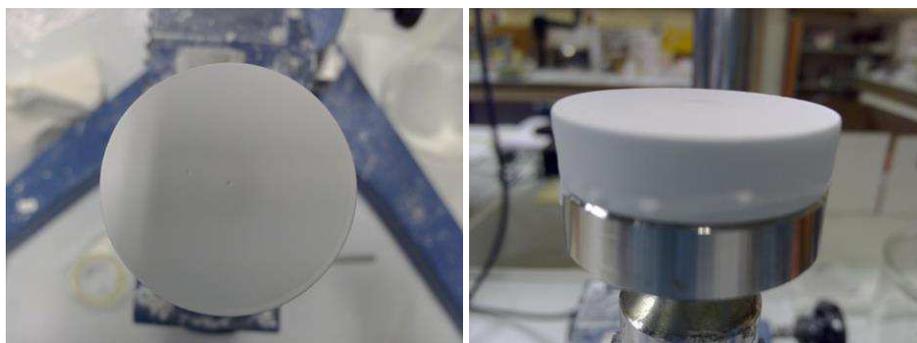


Figure IX.1. Dépôts réalisés par spin coating dans les conditions optimales avant assemblage (verre REL63)

Assemblages réalisés après dépôt par spin coating

Une fois les conditions optimales de dépôts déterminées, des assemblages par spin coating de disques céramiques d'épaisseur 10 mm ont été réalisés pour les verres de scellement REL63 et REL64, dans les conditions optimales d'assemblage déterminées précédemment (cf chapitre IX §1).

Pour cela, le deuxième disque est déposé sur le disque avec dépôt constituant ainsi l'assemblage (assemblage « en une étape »). L'assemblage est ensuite chauffé par micro-ondes en utilisant deux suscepteurs externes (plaques de SiC). Le dispositif expérimental est décrit au chapitre V §3. Un pyromètre monochromatique basses températures 100 – 700°C vise sur le côté du disque céramique afin de suivre le début du chauffage. Un pyromètre bichromatique hautes températures 700 – 1800°C vise le dessus de l'assemblage (figure IX.2). Le cycle thermique obtenu est constitué d'une rampe de montée en température de 30°C/min et d'une descente plus lente à 15°C/min ; le palier est effectué à 790°C pendant 15 min. La température est tout d'abord lue au début par le pyromètre monochromatique basses températures sur le côté du disque céramique. Ensuite, lorsque la température atteint 650°C, un changement de pyromètre est effectué sur le logiciel Labview permettant de lire la température au-dessus du disque céramique par le pyromètre bichromatique hautes températures. La température process de l'assemblage correspond à la température lue au-dessus du disque céramique.

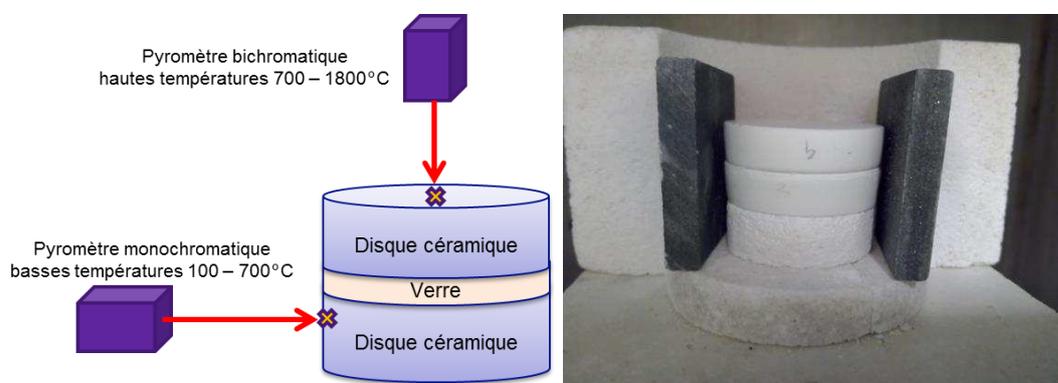


Figure IX.2. Dispositif expérimental



Figure IX.3. Assemblage obtenu après traitement thermique (REL63)

L'assemblage obtenu pour le verre REL63 (figure IX.3) a tenu mais le disque du dessus a glissé. Les bords ne sont pas scellés à la périphérie par le verre, seule la partie au centre est scellée.

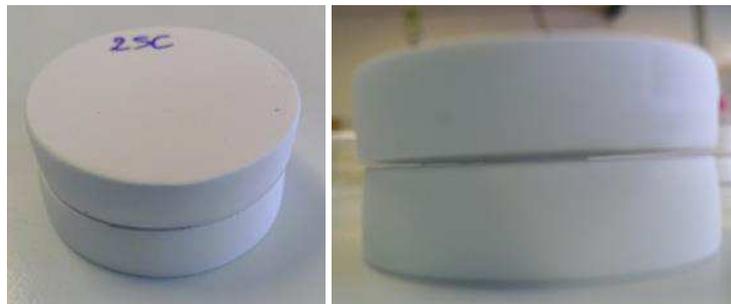


Figure IX.4. Assemblage obtenu après traitement thermique (REL64)

Dans le cas du verre REL64 (figure IX.4), les deux disques sont scellés. Cependant, l'interface cohésive se situe au centre : le verre se regroupe en fondant au centre de l'assemblage. Les bords ne sont pas non plus dans ce cas scellés par le verre, seule la partie au centre est scellée. Le même phénomène est donc observé pour les deux verres. Ceci peut être dû à la température qui n'est pas suffisante pour bien mouiller la céramique (voir courbes de mouillabilité chapitre VII §2.3), la planéité des pièces céramiques... Ces facteurs sont d'autant plus critiques que la quantité de verre déposé sur les disques est faible.

Conclusion : le spin coating peut constituer une solution pour le dépôt du verre mais les épaisseurs déposées sont faibles et peu compatibles avec l'assemblage de céramiques « brut de frittage » qui ne présentent pas une planéité suffisante ; cette méthode ne sera pas poursuivie dans ce travail.

1.2. Tests d'émaillage par bar coater

Dans le cas des assemblages en deux étapes, des tests d'émaillage par bar coater sont étudiés afin de déterminer le cycle de cuisson adéquat. Les dépôts de l'émaillage ont été « égalisés » par bar coater (figure IX.5). Le bar coater est une tige filetée dont le pas est calibré précisément (ici 40 μm). Il permet de déposer une couche fine et homogène de produit. Les barbotines préparées ont des pourcentages massiques de 61 % pour le verre REL63 et de 70 % pour le verre REL64.

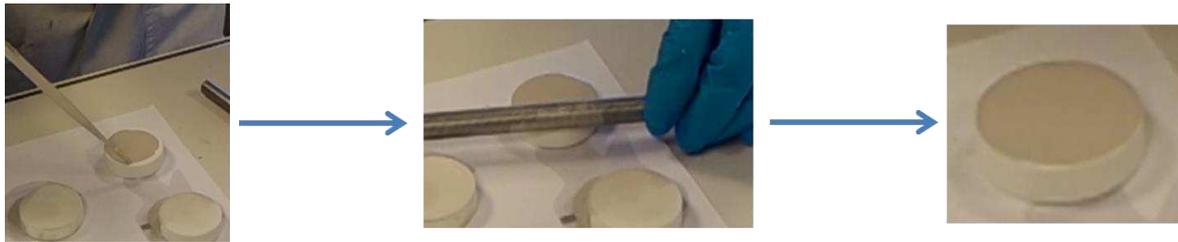


Figure IX.5. Exemple de dépôt par bar coater sur la céramique Andra

Les échantillons sont ensuite placés dans le four conventionnel (figure IX.6), protégés de toute contamination à la surface par une plaque réfractaire. Le cycle thermique appliqué est une montée en température à 500°C/h soit 8,33°C/min, puis un palier de 12 min à la température T et enfin un refroidissement par inertie du four. Le tableau récapitulatif des essais réalisés est présenté au tableau IX.2.

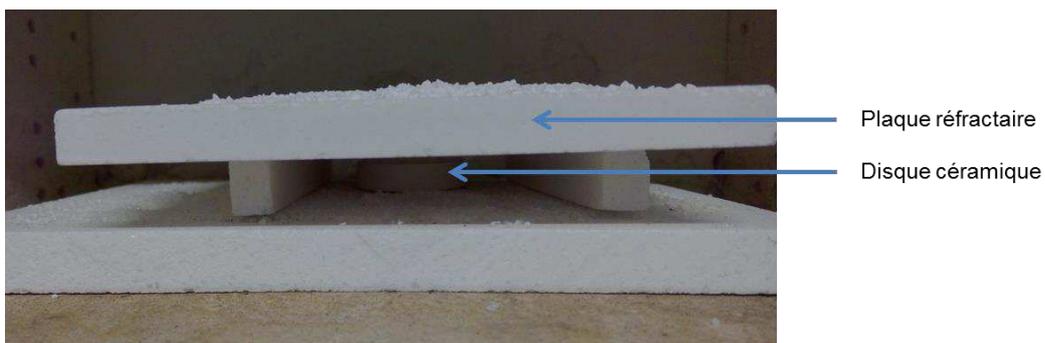


Figure IX.6. Disposition de l'échantillon dans le four conventionnel

Verre	%ms	Cycle thermique	m _{disque seul} (g)	m _{disque après dépôt} (g)	m _{dépôt} (g)	m _{disque après TT} (g)	Pertes TT (g)
REL063	61	800°C t = 12 min	37,2933	37,4147	0,1214	37,4039	0,0108
REL063	61	850°C t = 12 min	38,0454	38,1379	0,0925	38,1328	0,0051
REL063	61	900°C t = 12 min	35,5480	35,6472	0,0992	35,6410	0,0062
REL063	61	950°C t = 12 min	36,6625	36,7706	0,1081	36,7646	0,0060
REL064	70	650°C t = 12 min	34,7064	35,0020	0,2956	34,9968	0,0052
REL064	70	700°C t = 12 min	36,0880	36,2202	0,1322	36,2171	0,0031
REL064	70	750°C t = 12 min	36,5760	36,7143	0,1383	36,7106	0,0037
REL064	70	800°C t = 12 min	37,4168	37,6957	0,2789	37,6881	0,0076

TT : traitement thermique

Tableau IX.2. Récapitulatif des cuissons de pièces émaillées au « bar coater »

Pour le verre REL63, les dépôts réalisés sont tous homogènes et ne présentent visuellement pas de bulles. On peut toutefois remarquer que pour T = 800°C, le verre est grisâtre sur les bords du disque céramique (figure IX.7). Pour le verre REL64, les dépôts réalisés sont également tous homogènes. Cependant, on remarque à l'œil nu que plus la température du cycle thermique est élevée, plus il y a de bulles à la surface (figure IX.8), surtout à T = 800°C.

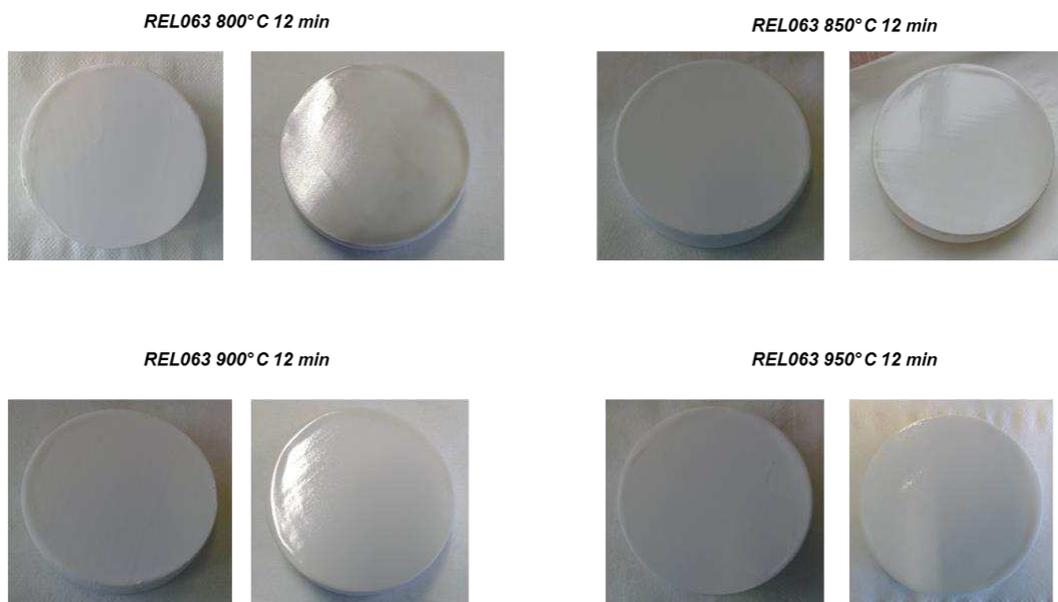


Figure IX.7. Résultats des essais pour le verre REL63 après traitement thermique

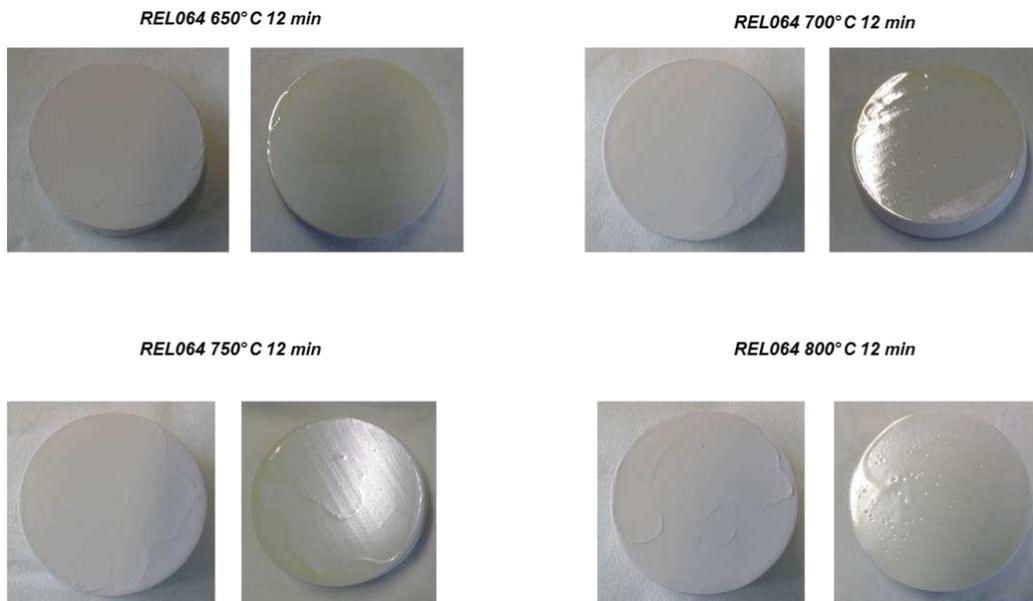


Figure IX.8. Résultats des essais pour le verre REL64 après traitement thermique

Pour conclure :

- Pour le verre REL63, les quatre cycles de température conviennent ;
- Pour le verre REL64, plus T augmente, plus il y a de bulles. La condition optimale est obtenue pour $T = 650^{\circ}\text{C}$ et $t = 12$ min.

L'aspect des échantillons après la cuisson conduit à valider cette méthode ; il reste à affiner les conditions de cuisson des disques. Ce travail a été effectué au CRISMAT dans le cadre du projet NOUMEHA, et nous rappelons ici les principaux résultats.

Le verre REL63 a été traité selon les températures notées dans la figure IX.9 : pour l'échantillon porté à 750°C , le verre n'a pas atteint une fusion totale ; pour une zone de températures allant de 775°C à 825°C , de bons résultats sont obtenus et le verre est fondu. Les conditions optimales retenues seront les suivantes : $T = 800^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{palier}} = 12$ min avec des rampes de montée et descente en température de 500°C/h soit $8,33^{\circ}\text{C/min}$.

750°C – 12'
Rampe 500°C/h



775°C à
825°C – 12'
Rampe 500°C/h

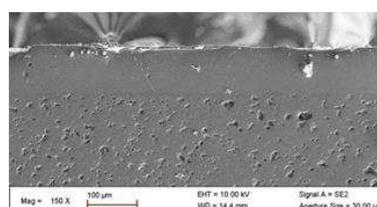
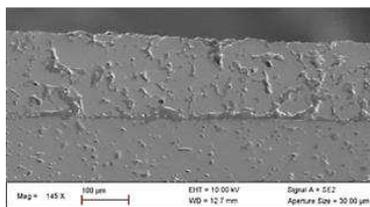


Figure IX.9. Mise au point de la cuisson des pièces émaillées par le verre REL63

Des essais ont été menés de la même manière pour le verre REL64 : la figure IX.10 montre qu'il faut atteindre 650°C pour obtenir un aspect lisse et brillant de la couche, signe d'une fusion et d'un étalement du verre correct.

600°C – 12'
Rampe 500°C/h



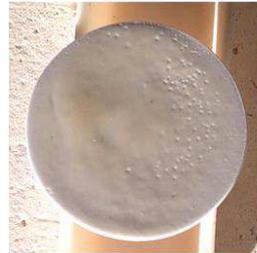
Aspect granuleux
« Fusion partielle »

625°C – 12'
Rampe 500°C/h



Aspect granuleux
et brillant

650°C – 12'
Rampe 500°C/h



Aspect lisse et
brillant

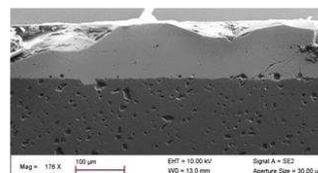


Figure IX.10. Mise au point de la cuisson des pièces émaillées par le verre REL64

1.3. Conclusion sur la méthode de dépôt des verres

Au cours de ce travail, nous avons utilisé dans un premier temps la méthode de dépôt à l'aide d'une pipette, solution utilisée dans les travaux précédents. Les essais que nous avons réalisés ensuite montrent que le dépôt égalisé au bar coater conduit à de bons résultats. Il sera donc mis en œuvre pour les assemblages en deux étapes. Le dépôt par spin coating ne sera pas poursuivi. En parallèle de ce travail, la société Porcelaine Pierre Arquié a mené des essais d'émaillage selon le procédé industriel de pulvérisation (décrit au chapitre V § 2.4), qui donnent de très bons résultats : dépôts peu épais et homogènes en épaisseur. **Au final, trois procédés différents ont donc été utilisés ; nous précisons dans la suite de ce travail portant sur les assemblages lequel est mis en œuvre dans chaque cas.** Dans le cadre de la méthode d'assemblage dite « en deux étapes », les conditions de cycle thermique pour la cuisson des pièces émaillées pour les verres REL63 et REL64 ont été déterminées.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la description des essais d'assemblage par chauffage micro-ondes. Notre travail s'est focalisé sur l'utilisation d'un four multimode de notre laboratoire équipé d'un générateur de fréquence $f = 2,45$ GHz. Nous allons aussi décrire l'élaboration de quelques échantillons par d'autres dispositifs qui nous serviront dans l'étude comparative des propriétés mécaniques développée dans le chapitre suivant.

Les fours ainsi utilisés sont :

- une presse alliant chauffage par résistances électriques (conventionnel) et par des générateurs micro-ondes de fréquence $f = 2,45$ GHz (cavité multimode)
- un four monomode muni d'un générateur de fréquence $f = 915$ MHz, situé au laboratoire CNRS CRISMAT de Caen.

2. Réalisation des assemblages

2.1. Réalisation d'assemblages « en une étape »

Des études antérieures ont montré la faisabilité du procédé. Des conditions optimales ont été déterminées pour les assemblages de disques de diamètre $D = 40$ mm et d'épaisseur $e = 5$ mm (des demi-disques étaient utilisés) dans le cadre du projet SCELLMO. Nous avons repris les conditions d'élaboration et les avons modifiées pour l'adapter à de nouvelles géométries d'échantillons : disque (entier) de diamètre $D = 40$ mm et d'épaisseur $e = 10$ mm, en vue de découper des barrettes de flexion dans les assemblages.

Dans ce paragraphe, nous exposons donc l'étude des conditions d'élaboration d'assemblage dit « en une étape », après dépôt par pipette, dont la méthodologie est décrite au chapitre V § 2.1. Afin de réaliser des assemblages de disques céramiques d'épaisseur 10 mm, les conditions optimales pour les assemblages de demi-disques céramiques d'épaisseur 5 mm ont été reprises (tableau IX.3). Nous avons constaté dans tous les cas que ces conditions optimales pour une épaisseur de 5 mm ne le sont pas pour les disques d'épaisseur 10 mm. Un travail a donc été nécessaire afin de trouver les conditions optimales pour les assemblages de disques d'épaisseur 10 mm. Les paramètres qui ont

été modifiés sont la masse de fritte de verre, le pourcentage de matière sèche dans la barbotine, le nombre de couches déposées ainsi que le cycle thermique.

Essai n°	Verre	Type d'assemblage	Configuration pyromètre	Barbotine	Mfritte de verre (g)	Densité du dépôt (g/m ²)	Cycle thermique	Observations
53	JM	2 demi-disques rodés + 2 plaques de SiC	Pyromètre 250 – 1000°C dessus	Ethanol	0,3510	254	800°C 15 min V _{montée} = 30°C/min	T = 775°C ramollissement de l'interface T = 800°C fusion
56	REL63	idem	idem	Idem	0,3240	235	800°C 10 min V _{montée} = 30°C/min	T = 790°C fusion du verre, changement de couleur de l'interface
57	REL64	idem	idem	idem	0,3260	236	650°C 10 min V _{montée} = 30°C/min	T = 630°C ramollissement de l'interface T = 640°C fusion

Tableau IX.3. Tableau récapitulatif des conditions optimales des assemblages de demi-disques céramiques de diamètre $D = 40$ mm et d'épaisseur $e = 5$ mm

Verre JM

Pour le verre JM, l'assemblage dans les conditions des demi-disques d'épaisseur $e = 5$ mm aboutit à des manques de matière aux bords de l'assemblage. On peut également noter que le verre semble partiellement fondu au centre de l'assemblage (échantillon 72).

Le tableau IX.4 montre les différents essais réalisés pour résoudre ce problème : augmentation de la masse de verre, de la concentration de la barbotine et de la température de cuisson. Ces essais n'ont pas conduit à un remplissage continu de l'interface et à une bonne tenue de l'assemblage (figure X.11). Ceci est lié au mauvais mouillage du verre JM pour des températures de cuisson modérées (cf chapitre VII §2.3). Ce verre, pour lequel par ailleurs nous connaissons un problème d'approvisionnement, a été par conséquent abandonné.

Essai	Type d'assemblage	Verre	Mfritte de verre	%Ms	Nb de couche déposé	Cycle thermique	Epaisseur de l'interface (en μ m)
53	2 (1/2 lunes) $e = 5$ mm	JM	0,3510	56	1	800°C 15 min	-
72	2 disques $e = 10$ mm	JM	0,6528	56,2	1	800°C 15 min	177 - 205
73	2 disques $e = 10$ mm	JM	0,9538	56,2	1	820°C 15 min	386
78	2 disques $e = 10$ mm	JM	1,0211	60,0	1	820°C 15 min	- (l'assemblage n'a pas tenu à la découpe)

Tableau IX.4. Tableau récapitulatif des assemblages de disques céramiques de diamètre $D = 40$ mm et d'épaisseur $e = 10$ mm réalisés avec le verre JM

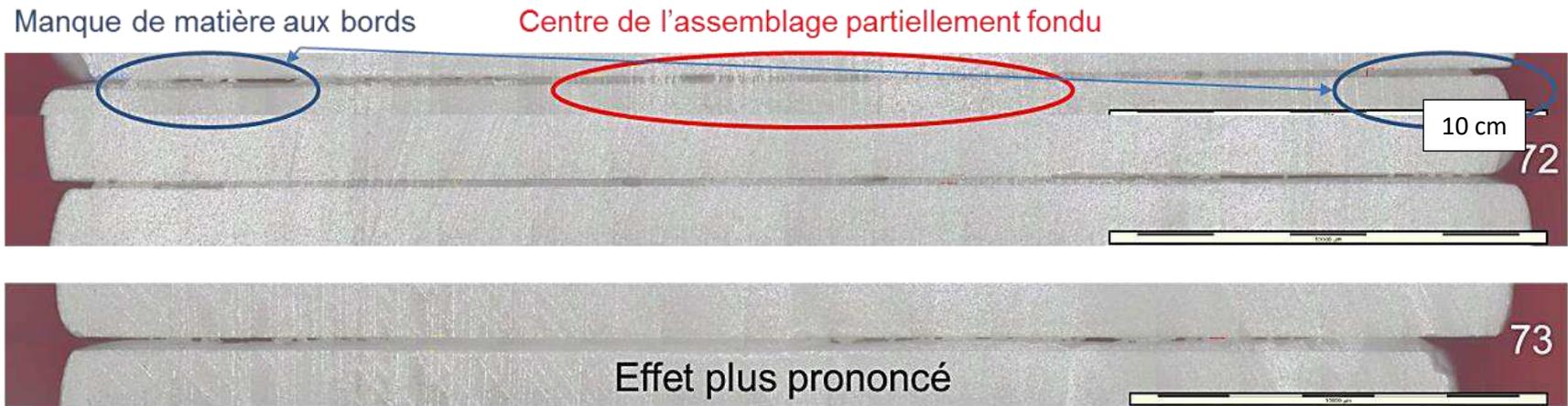


Figure IX.11. Observations au microscope optique des coupes des assemblages de disques céramiques de diamètre $D = 40$ mm et d'épaisseur $e = 10$ mm réalisés avec le verre JM

Verre REL63

Comme le montrent le tableau IX.4 et la figure IX.12, l'assemblage réalisé dans les conditions des demi-disques d'épaisseur $e = 5$ mm (échantillon 77) a une interface homogène avec quelques manques de matière. L'augmentation du pourcentage de matière sèche n'est pas une bonne solution car elle engendre une interface certes homogène mais avec la présence de beaucoup de vides (échantillon 82).

Les manques de matière dans l'interface ont été supprimés en augmentant la masse de fritte de verre (échantillon 74). Cependant, on peut noter la présence de beaucoup de bulles dans le verre. Plus on se rapproche du centre de l'interface, plus la taille des bulles augmente.

L'échantillon 74 ayant une interface tout à fait homogène, les conditions de l'échantillon ont été reprises à l'exception de la température maximale qui passe de 800°C à 790°C correspondant à la température de ramollissement du verre. Ceci permet de limiter la formation de bulles car plus la température du cycle thermique est élevée, plus on note la présence de bulles dans le verre. Ceci s'est vérifié pour l'échantillon 83 qui présente une interface homogène tout en ayant une taille de bulles plus faible que pour l'échantillon 74.

Les épaisseurs des interfaces des assemblages réalisés en une étape avec le verre REL63 sont comprises entre $490\ \mu\text{m}$ et $593\ \mu\text{m}$ (conditions optimales).

Essai	Type d'assemblage	Verre	Mfritte de verre	%Ms	Nb de couche déposé	Cycle thermique	Epaisseur de l'interface (en μm)
56	2 (1/2 lunes) $e = 5$ mm	REL063	0,3240	56	1	800°C 10 min	-
74	2 disques $e = 10$ mm	REL063	0,8546	56	1	800°C 10 min	471 – 503
77	2 disques $e = 10$ mm	REL063	0,7285	56,2	1	800°C 10 min	355 – 504
82	2 disques $e = 10$ mm	REL063	1,1553	62,3	1	800°C 10 min	575 – 597
83	2 disques $e = 10$ mm	REL063	0,8516	55,8	1	790°C 15 min	490 – 593
85	2 disques $e = 10$ mm	REL063	0,8386	55,5	1	790°C 15 min	
86	2 disques $e = 10$ mm	REL063	0,9833	55,5	1	790°C 15 min	
87	2 disques $e = 10$ mm	REL063	1,0140	55,5	1	790°C 15 min	

Tableau IX.4. Tableau récapitulatif des assemblages de disques céramiques de diamètre $D = 40$ mm et d'épaisseur $e = 10$ mm réalisés avec le verre REL63 (en vert : conditions optimales)

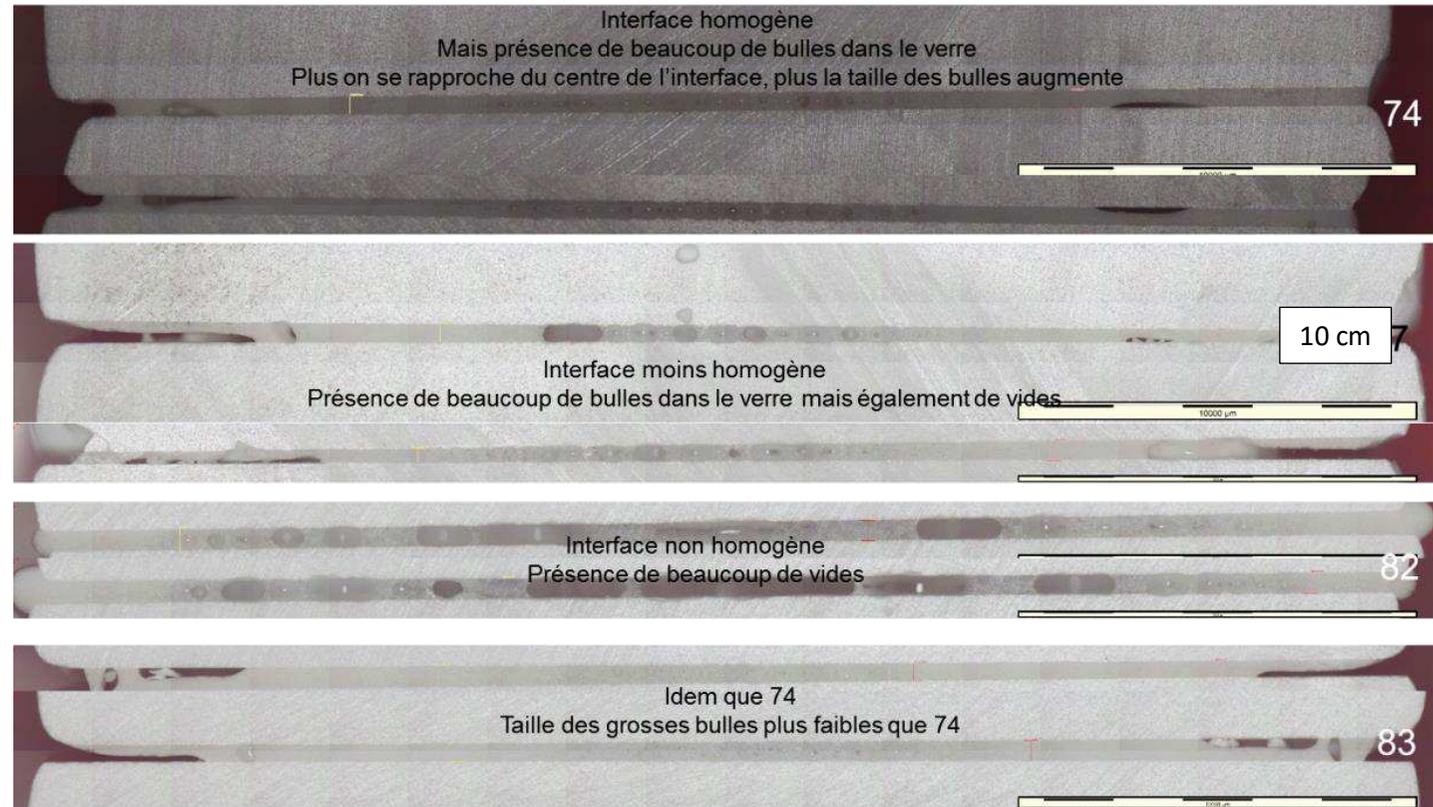


Figure IX.12. Observations au microscope optique des coupes des assemblages de disques céramiques de diamètre $D = 40$ mm et d'épaisseur $e = 10$ mm réalisés avec le verre REL63

Conclusion : Pour le verre REL63, les conditions optimales sont : T = 790°C t = 15 min, m_{fritte de verre} = 0,8516 g et % m_s = 55,8.

Verre REL64

Pour le verre REL64 (tableau IX.5 et figure IX.13), l'assemblage dans les conditions des demi-disques d'épaisseur e = 5 mm présente une interface avec beaucoup de manque de matière et le verre ne semble pas avoir fondu (échantillon 75). Ainsi, pour l'échantillon 81, deux couches de verre ont été déposées et la température maximale est passée de 650°C à 670°C. L'interface est homogène malgré la présence de quelques zones vides de matière. Cependant, il y a la présence de beaucoup de petites bulles dans le verre (comportement caractéristique du verre REL64). Plus on se rapproche du centre de l'interface, plus la taille des bulles augmente (échantillon 81).

Les conditions de l'échantillon 81 ont été reprises à l'exception de la température maximale qui passe de 670°C à 660°C. Cette température correspond à la température de ramollissement du verre.

Les épaisseurs des interfaces des assemblages réalisés en une étape avec le verre REL64 sont comprises entre 479 µm et 504 µm (conditions optimales).

Essai	Type d'assemblage	Verre	Mfritte de verre	%Ms	Nb de couche déposé	Cycle thermique	Epaisseur de l'interface (en µm)
57	2 (1/2 lunes) e = 5mm	REL064	0,3260	59	1	650°C 10 min	
75	2 disques e = 10 mm	REL064	0,7046	57,6	1	650°C 10 min	131 – 177
81	2 disques e = 10 mm	REL064	1,4272	59,7	2	670°C 10 min	479 – 504
84	2 disques e = 10 mm	REL064	1,557	59,6	2	660°C 15 min	Tmax juste au point de ramollissement
88	2 disques e = 10 mm	REL064	1,7523	59,4	2	660°C 15 min	
89	2 disques e = 10 mm	REL064	1,8099	59,4	2	660°C 15 min	

Tableau IX.5. Tableau récapitulatif des assemblages de disques céramiques de diamètre D = 40 mm et d'épaisseur e = 10 mm réalisés avec le verre REL64 (en vert : conditions optimales)

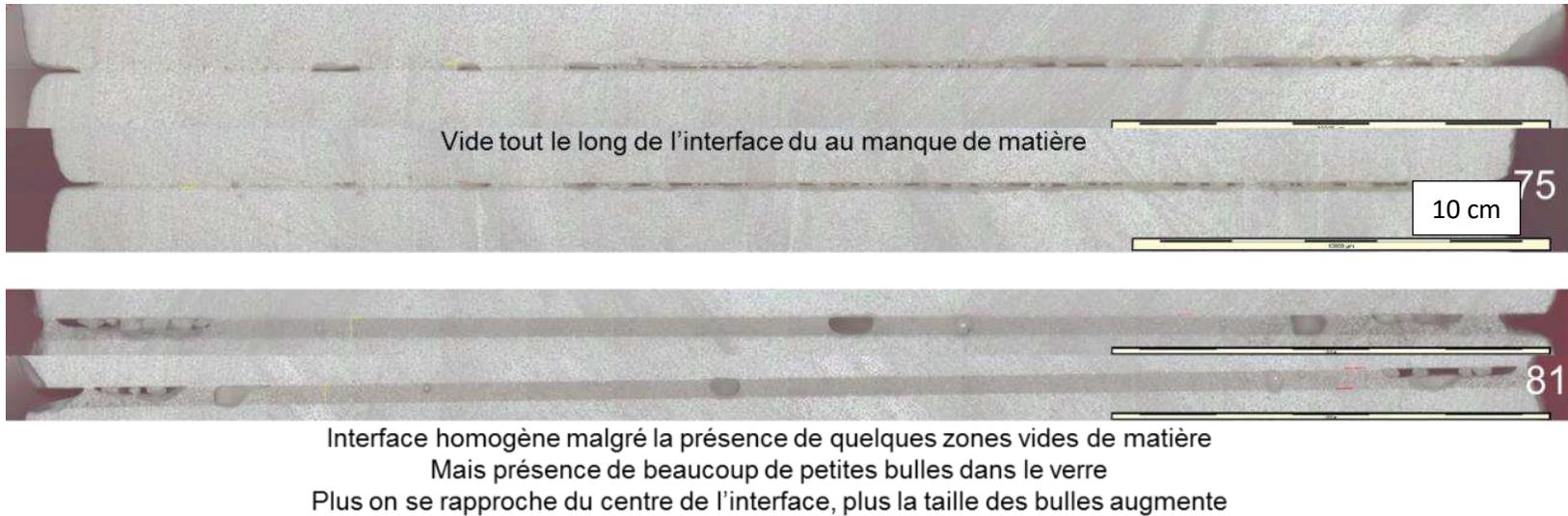


Figure IX.13. Observations au microscope optique des coupes des assemblages de disques céramiques de diamètre $D = 40$ mm et d'épaisseur $e = 10$ mm réalisés avec le verre REL64

Conclusion : Pour le verre REL64, les conditions optimales sont : $T = 660^{\circ}\text{C}$ $t = 15$ min, $m_{\text{fritte de verre}} = 1,557$ g et $\% m_s = 59,6$.

Discussion :

Les conditions optimales sont modifiées du fait d'un environnement thermique différent : changement d'épaisseur, passage de demi-disques à des disques entiers pour la céramique... Ceci montre qu'à chaque configuration d'échantillon correspond un champ électromagnétique donné, et qu'une optimisation des conditions de procédé est à prévoir.

Note : une analyse microstructurale de ces échantillons optimisés sera présentée dans le chapitre X dédié aux résultats des essais de flexion.

2.2. Réalisation d'assemblages en deux étapes

La progression de la technique de fabrication des assemblages a conduit comme nous l'avons déjà mentionné à émailler les disques des verres choisis, puis les assembler par micro-ondes. Dans le chapitre X, nous décrivons des essais mécaniques portant sur différents assemblages, en lien avec leur microstructure. Il s'agit ici d'en exposer leurs conditions d'élaboration et de vérifier leur qualité par observation macroscopique.

2.2.1. Assemblages réalisés avec des disques émaillés au « bar coater »

Des assemblages ont été réalisés avec les verres REL63 et REL64, à partir de disques dont le traitement thermique est défini au chapitre IX §1.2.

2.2.1.1. Traitement thermique dans un four micro-ondes multimode 2,45 GHz

Ces traitements ont porté sur des disques de diamètre $D = 60$ mm et d'épaisseur $e = 10$ mm, pour tester en parallèle une augmentation d'échelle (contrat NOUMEHA). La configuration du creuset est différente car la masse mise en œuvre permet un couplage suffisant pour éviter les pièces suscepteurs. Le creuset est présenté en figure IX.14. La cavité utilisée est cylindrique, multimode, équipée d'un générateur 2,45 GHz, tout à fait analogue en équipement (pyromètre et caméra) à celle utilisée précédemment. Les cycles thermiques permettant d'obtenir des assemblages corrects, pour lesquels le verre est réparti de manière continue entre les disques, sont :

- Rampes de montée et de descente en température : $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- Palier : pour le verre REL63 $T = 970^{\circ}\text{C}$ – $t = 20$ min et pour le verre REL64 $T = 770^{\circ}\text{C}$ – $t = 20$ min.

La qualité de l'interface est vérifiée après découpe et polissage, comme précédemment, et un exemple est donné figure IX.15.

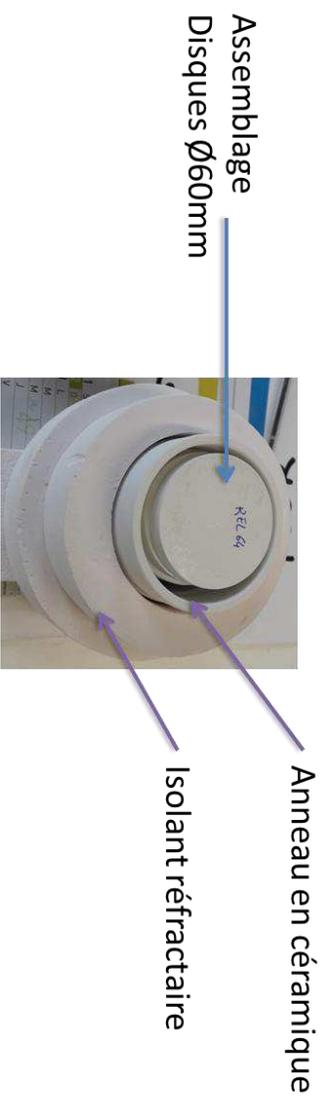


Figure IX.14. Configuration du creuset utilisé pour les assemblages de disques $D = 60 \text{ mm}$ en four multimode 2,45 GHz

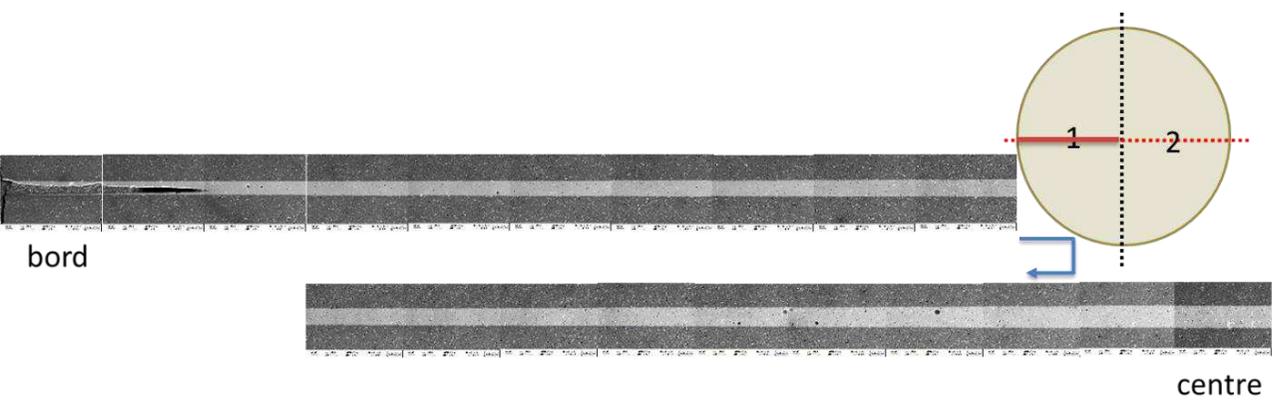


Figure IX.15. Coupe d'un assemblage (rayon) obtenu en four multimode 2,45 GHz

2.2.1.2. Traitement thermique à l'aide de la « presse micro-ondes »

La presse micro-ondes de notre laboratoire (figure IX. 16) est constituée d'un four sous air à résistance muni de deux rangées de générateurs micro-ondes pour une puissance totale incidente maximale de 12 kW. Elle a été utilisée pour élaborer des échantillons de diamètre $D = 40$ mm. Elle est équipée d'une caméra et d'un pyromètre externes ; un thermocouple permet le suivi de la température au niveau des résistances électriques.

Application de la pression : dans ce four, les échantillons sont placés sur un support et un piston en alumine permet l'application d'une pression uniaxiale. Pour ne pas endommager le système, cette pression est appliquée quand la fusion du verre est atteinte. La charge choisie représente une pression équivalente à 20 fois le poids du bouchon. Il est évident qu'elle a un effet positif sur l'assemblage : une fois le verre en fusion, l'application d'une pression facilite son étalement.

Cycle thermique hybride : comme d'une part, les matériaux couplent peu avec les micro-ondes à température ambiante, et d'autre part, l'échantillon n'est pas isolé thermiquement (pas de creuset), le four à résistance est utilisé tout au long du cycle. En général, une température de 500°C permet le couplage de l'assemblage. Les micro-ondes sont alors appliqués et le verre est ainsi porté à la fusion. Il s'agit donc d'un chauffage hybride tout au long du cycle, comme décrit au chapitre III §1.

Nous présentons en figure IX.16 les conditions de cycle pour les deux échantillons testés dans le cadre du projet NOUMEHA. Ces deux assemblages présentent une zone entre les pastilles continue, exempte de défauts (figure IX.17) ; ils seront donc testés en résistance à la flexion.



Pression équivalente à 20 fois le poids du bouchon du surconteneur
Verre REL63 : T conventionnel : 500°C, puis application de 3 kW
Verre REL64 : idem application de 2 kW

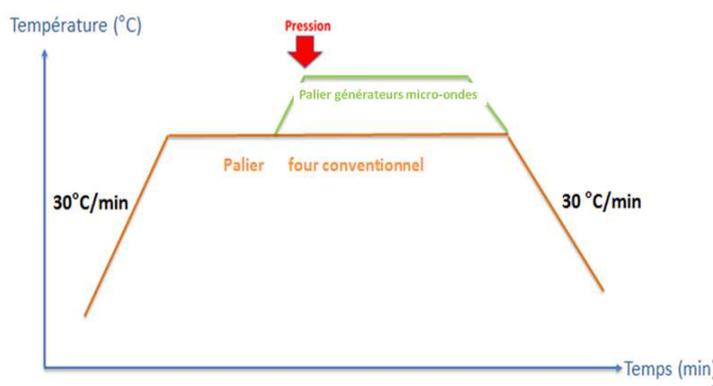


Figure IX.16. Presse micro-ondes et cycles appliqués

REL64 - 700°C (15')

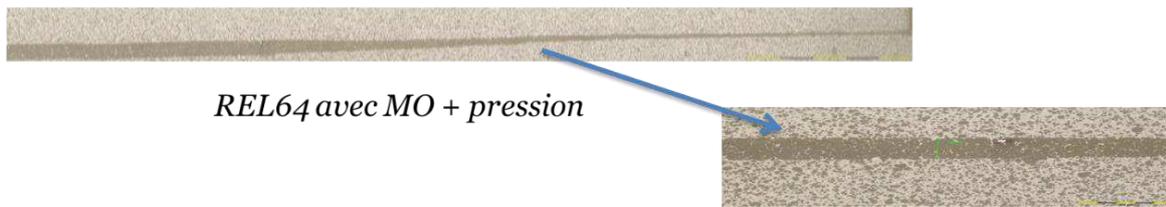


Figure IX.17. Coupe d'un assemblage de disques céramiques de diamètre $D = 40$ mm avec le verre REL64 réalisé dans la presse micro-ondes montrant une zone de scellement continue avec une épaisseur variant à cause du défaut de parallélisme des disques ; la figure montre une coupe sur un demi-diamètre et un zoom

2.2.1.3 Traitement thermique CRISMAT dans un monomode 915 MHz

Dans le cadre du projet NOUMEHA, l'effet de la fréquence sur l'assemblage de pièces a été étudié. Il a été montré qu'il est possible d'obtenir des assemblages de bonne tenue dans le dispositif du CRISMAT à l'université de Caen : une cavité monomode instrumentée et automatisée (programmation en température) est utilisée. La figure IX.18 montre ce dispositif et la configuration du creuset, dans lequel le champ électrique est perpendiculaire à la jonction entre les pastilles. L'avantage du monomode est le meilleur contrôle du champ en lien avec l'onde stationnaire dans la cavité, et celui de la fréquence, et, la possibilité de traiter des pièces de taille plus importante que dans une cavité de fréquence $f = 2,45$ GHz, en lien avec la longueur d'onde.

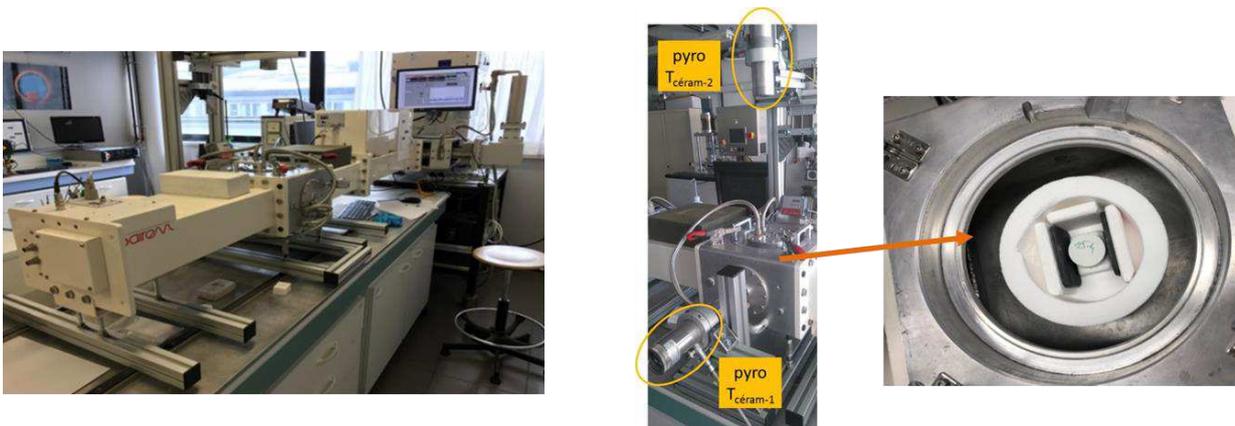


Figure IX.18. Dispositif de cuisson micro-ondes au CRISMAT : four monomode 915 MHz

Un assemblage avec du verre REL64 sera testé en rupture à la flexion. Les conditions de cuisson sont un palier à 750°C durant 15 min, avec des rampes de montée et descente en température de 20°C/min. Comme pour les échantillons précédents, la qualité de la zone de jonction entre les pastilles a été vérifiée.

2.2.2. Assemblages réalisés avec des disques émaillés par pulvérisation (Porcelaine Pierre Arquié)

2.2.2.1 Traitement thermique dans un four micro-ondes multimode 2,45 GHz

Des assemblages avec les verres A19 non cristallisé (NC), A19 cristallisé (C) et REL63 ont été réalisés par chauffage micro-ondes dans le four micro-ondes multimode 2,45 GHz. Les disques céramiques de diamètre $D = 40$ mm et d'épaisseur $e = 10$ mm ont été préalablement émaillés par pulvérisation (voir cycle de cuisson détaillé précédemment au chapitre VIII §5.1).

Les cycles de températures s'inspirent des résultats d'optimisation des assemblages réalisés précédemment pour les disques d'épaisseur $e = 10$ mm. Ils sont détaillés dans le tableau IX.6. Le verre A19C présente un temps de palier plus court que le verre A19NC : comme le verre A19C a subi un traitement de cristallisation, il faut éviter de refondre et de perdre les cristaux présents.

Verre	Vitesse de montée en température (en °C/min)	Température maximale (en °C)	Temps de palier (en min)	Vitesse de descente en température (en °C/min)
A19NC	30	770	15	15
A19C	30	770	5	15
REL63	30	790	15	15

Tableau IX.6. Cycles de températures pour les assemblages réalisés par micro-ondes

Comme pour l'optimisation des assemblages de disques de diamètre $D = 40$ mm et d'épaisseur $e = 10$ mm, deux plaques de SiC sont placées de part et d'autre de l'assemblage. L'émissivité du pyromètre monochromatique basses températures est réglée à 0,5 et le rapport des émissivités aux deux longueurs d'ondes du pyromètre bichromatique est réglé à 1. L'utilisation d'un PID par l'intermédiaire de Labview permet d'ajuster automatiquement la puissance incidente afin d'obtenir le cycle de température souhaité. La position des stubs est réglée auparavant afin d'obtenir la meilleure puissance absorbée. Elle est identique pour les assemblages des verres A19NC, A19C et REL63. Les assemblages sont ensuite découpés, polis puis observés au microscope optique (figures IX.19, IX.20 et IX.21).

10 cm



Figure IX.19. Observation en microscopie optique de l'interface de l'assemblage réalisé avec le verre A19NC



Figure IX.20. Observation en microscopie optique de l'interface de l'assemblage réalisé avec le verre A19C



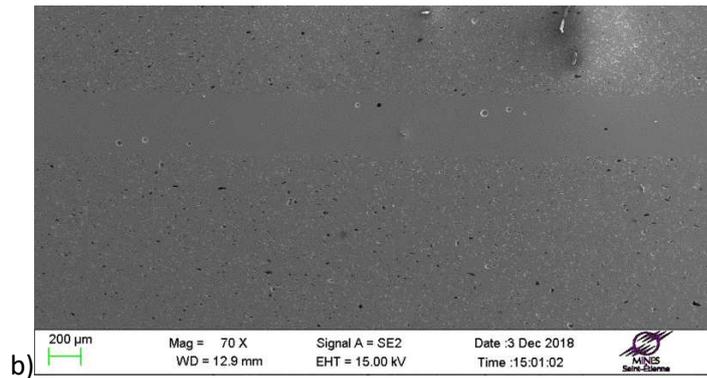


Figure IX.21. Observation en microscopies optique (a)) et électronique (b)) de l'interface de l'assemblage réalisé avec le verre REL63

Pour le verre A19NC, on peut remarquer la présence de beaucoup de bulles dans le verre avec des bulles de petites tailles vers la périphérie de l'assemblage et des bulles de grandes tailles vers le centre de l'assemblage.

Pour le verre A19C, il y a toujours la présence de bulles.

Un travail d'optimisation des cycles de températures sera nécessaire pour améliorer l'interface pour les assemblages avec les verres A19NC et A19C.

Pour le verre REL63, on note la présence de plusieurs bulles (mais beaucoup moins que dans les verres A19NC et A19C), vers la périphérie à droite de l'image. En comparant avec l'interface obtenue pour un assemblage dit « en une étape », on peut voir que l'assemblage en deux étapes permet d'obtenir une interface plus homogène avec notamment beaucoup moins de bulles.

Concernant les épaisseurs des interfaces des assemblages réalisés en deux étapes, elles sont comprises entre 300 μm et 400 μm.

2.2.2.2 Traitement thermique CRISMAT dans un four monomode 915 MHz

Les essais ont été réalisés de manière similaire à ceux décrits au chapitre IV §2.2.1.3. Dans ce mémoire, nous décrivons les essais mécaniques réalisés sur deux assemblages avec les verres REL63 et REL64, dont les températures de traitement sont respectivement 1000°C ($t_{\text{palier}} = 5$ min) et 800°C ($t_{\text{palier}} = 15$ min). La figure IX.22 montre l'exemple de l'échantillon scellé avec le verre REL64, dont le remplissage est complet.

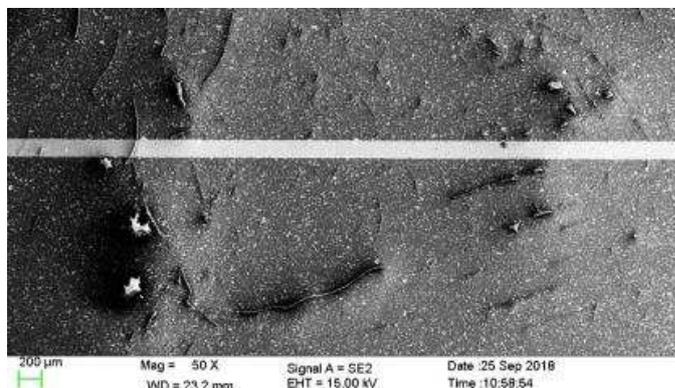


Figure IX.22. Observation en microscopie électronique de l'interface de l'assemblage réalisé avec le verre REL64 avec le four monomode 915 MHz

3. Conclusion

La principale conclusion de ce chapitre est qu'il est possible d'assembler des disques céramiques mises au point par l'Andra en utilisant différents dispositifs micro-ondes (générateurs de fréquence 2,45 GHz ou 915 MHz, cavité monomode ou multimode, avec ou sans pression). Les conditions du procédé ne sont donc pas pointues, ce qui est rassurant par rapport aux choix futurs pour un prototype industriel. De plus, l'ensemble de ce chapitre nous a permis de présenter les conditions optimales d'élaboration d'assemblages dont les propriétés mécaniques seront présentées dans le chapitre suivant.

Le changement de procédé d'assemblage en 1 étape à un procédé d'assemblage en 2 étapes a un effet très positif avec une interface plus homogène et présentant moins de bulles. Il y a également une amélioration de la tenue mécanique (résultats présentés dans le chapitre X).

Ce changement de procédé résout un problème industriel de l'assemblage du couvercle et du corps du conteneur céramique. Le procédé devient plus simple car l'émaillage préalable sera destiné à un professionnel céramiste et il ne restera plus qu'un traitement de cuisson pour assembler le conteneur.

Chapitre X : Relation procédé – microstructure – propriétés mécaniques des assemblages

Le cahier des charges de la fermeture du conteneur est sévère : étanchéité, résistance aux sollicitations mécaniques, aux irradiations γ , à la lixiviation... Parmi ces contraintes, nous nous sommes attachés à la tenue mécanique de l'assemblage, les autres aspects faisant l'objet de tâches du contrat NOUMEHA, en parallèle de cette thèse.

La tenue de l'assemblage va dépendre :

- de la tenue de l'interface verre/céramique : en effet, la cohésion peut être physique ou bien chimique plus ou moins forte en lien avec une interdiffusion entre les phases durant le cycle thermique. Des défauts de cohésion peuvent être critiques et conduire à la rupture.
- de la tenue du verre, si la cohésion verre/céramique est forte et que la rupture intervient dans le verre.

Rappelons ici quelques notions de mécanique de la rupture. Le comportement mécanique des matériaux fragiles a été décrit par Griffith [GRI1921] : la rupture intervient par la présence de microfissures (défauts) préexistants, ceci pour une valeur de seuil de contrainte au voisinage d'un défaut de taille critique. La relation de Griffith, décrite ci-dessous, relie la résistance à la rupture σ_f (MPa), la taille a (m) du défaut et le facteur critique d'intensité de contraintes K_{IC} (MPa.m^(-1/2)) :

$$K_{IC} \approx \sigma_f a^{(-1/2)}$$

Selon la théorie de Griffith, la rupture dans le verre dépendra donc du défaut critique, qui peut être dans ce cas une bulle de grande taille, ou un ensemble de bulles, ou bien une fissure... Ce défaut est en lien direct avec le procédé d'élaboration. Le module de rupture est lié aussi à la ténacité du matériau, qui dans le cas des verres dépend de leur composition chimique, jouant sur l'état d'organisation du verre, et aussi des phénomènes de renforcement possibles par la présence de cristaux.

A la lumière de ces réflexions, nous organisons ainsi le contenu de ce chapitre :

- Interface verre/céramique : des analyses d'interface seront présentées, pour mettre en évidence les interactions chimiques possibles de différents verres avec la céramique. Elles seront mises en relation avec des essais d'indentation pour suivre le chemin de fissure et ainsi estimer qualitativement la tenue des interfaces.
- Résistance à la flexion des assemblages : l'ensemble des chapitres précédents a montré les évolutions dans le procédé d'assemblage (dépôt du verre, procédé en une ou deux étapes). Ces facteurs permettent de jouer sur la taille du défaut critique. C'est pourquoi nous présenterons les modules de flexion d'assemblages réalisés selon différents procédés.

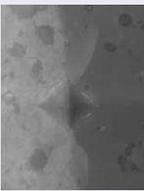
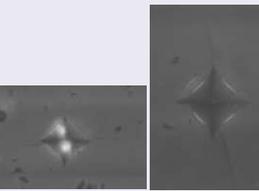
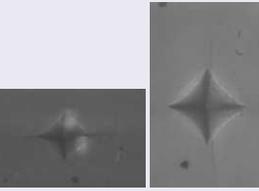
L'ensemble de ces résultats permettra de conclure sur la tenue mécanique des assemblages obtenus à l'échelle du laboratoire.

1. Etude des interfaces verre/céramique

Dans cette première partie destinée à explorer la cohésion des interfaces verre/céramique, nous nous attacherons aux assemblages réalisés avec les verres JM, REL63 et REL64 et le matériau céramique Andra. Les échantillons choisis ont été réalisés en une étape, avec dépôt à la pipette, dans le cadre de travaux antérieurs à la thèse (projet SCELLMO). Les conditions de cuisson sont indiquées dans le tableau X.1.

1.1. Essais d'indentation Vickers

Ces essais permettent de déterminer les duretés des matériaux d'une part, et, d'autre part, d'observer la fissuration. L'ensemble des résultats et des exemples de micrographies sont présentés dans le tableau X.1.

Echantillon n° Verre de scellement	Cycle thermique (température et temps de palier)	Dureté moyenne céramique (Vickers)	Dureté moyenne verre (Vickers)	Photo comportement fissuration interface céramique/verre (300g)	Photo comportement fissuration verre (500g)
22 Johnson Matthey	800°C 15 min	1050 +/- 50	600 +/- 30		
24 Johnson Matthey	800°C 15 min	-	590 +/- 30		
26 Johnson Matthey	770°C 15 min	-	580 +/- 30		
<p>Au niveau de l'interface céramique/verre : peu ou pas de fissures dans le verre (petites fissures) et des fissures de tailles moyennes à grandes dans le verre parallèlement à l'interface</p> <p>Au niveau du verre : fissures soit perpendiculairement à l'interface soit parallèlement à l'interface</p>					

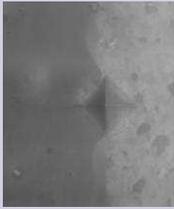
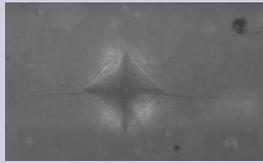
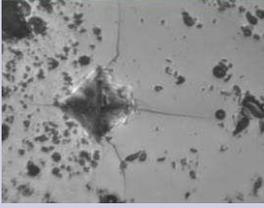
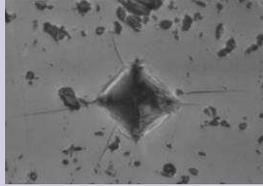
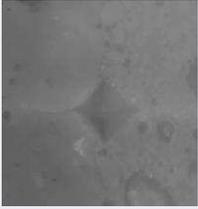
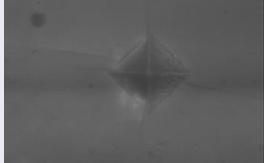
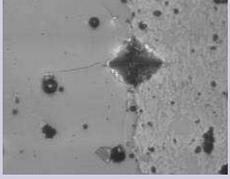
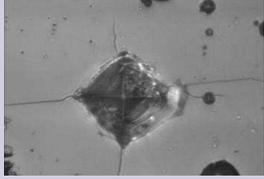
31 REL063	700°C 5 min	-	590 +/- 30		
36 REL063	750°C 5 min	-	660 +/- 30		
* (500g)					
<p>Au niveau de l'interface céramique/verre : Légère fissure dans la céramique et fissures dans le verre perpendiculairement à l'interface et le long dans l'interface dans le verre</p> <p>Au niveau du verre : fissures perpendiculairement à l'interface (moyenne tailles) et petites fissures parallèlement à l'interface</p>					
32 REL064	635°C 5 min	-	550 +/- 30		
34 REL064	680°C 5 min	-	540 +/- 30		
<p>Au niveau de l'interface céramique/verre : Fissures dans le verre perpendiculairement à l'interface et parallèlement le long de l'interface (de petites à moyennes tailles)</p> <p>Au niveau du verre : fissures perpendiculairement à l'interface (de petites à moyennes tailles) et petites fissures parallèlement à l'interface</p>					

Tableau X.1. Tableau récapitulatif des mesures de duretés et de l'observation des fissures pour les assemblages réalisés

1.1.1. Dureté des matériaux mis en œuvre

Le travail a consisté dans un premier temps à mesurer la dureté Vickers de la céramique et des verres sur la coupe d'un assemblage selon le protocole décrit au chapitre IV §6.1. Ces essais d'indentation permettent de montrer que la céramique présente une dureté de 1050 +/- 50 HV, ce qui correspond aux valeurs de céramiques aluminosilicatées (pour exemple, la mullite a une dureté de 1120 HV [SHA2000]). La dureté moyenne des verres JM, REL63 et REL64 est inférieure à celle de la céramique (ce qui est attendu). Si l'on compare la dureté des verres, on peut conclure que : JM ~ REL63 > REL64.

1.1.2. Observation des fissures obtenues sous charges

L'observation du comportement des fissures se fait sous une charge de 500 g_f dans le verre et à l'interface céramique/verre, permettant de créer des fissures aux angles de l'empreinte. Ces essais conduisent aux conclusions suivantes :

- les fissures n'ont pas les mêmes dimensions selon les directions parallèle (F//) et perpendiculaire (F_L) à l'interface, que ce soit à l'interface ou dans le verre (voir photos du tableau X.1 et figure X.1). Cette asymétrie ne permet pas de déduire à partir des formules présentées chapitre IV §6.1 la ténacité du matériau. Néanmoins, l'observation de la forme des fissures permet déjà de tirer des informations sur le comportement mécanique du verre.

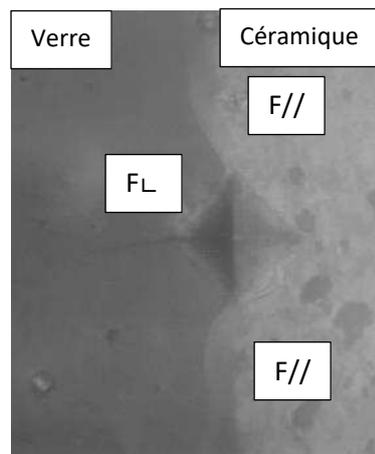


Figure X.1. Comportement de la fissuration à l'interface céramique/verre (échantillon 31, verre REL63 T = 700°C et t = 5 min)

- une série d'essais d'indentations a été menée en essayant de chevaucher précisément l'interface. Si l'interface n'est pas suffisamment cohésive, celle-ci s'ouvre au cours de l'application de l'indenteur. Les fissures alors formées suivant l'axe de l'interface devraient la suivre (figure X.2).

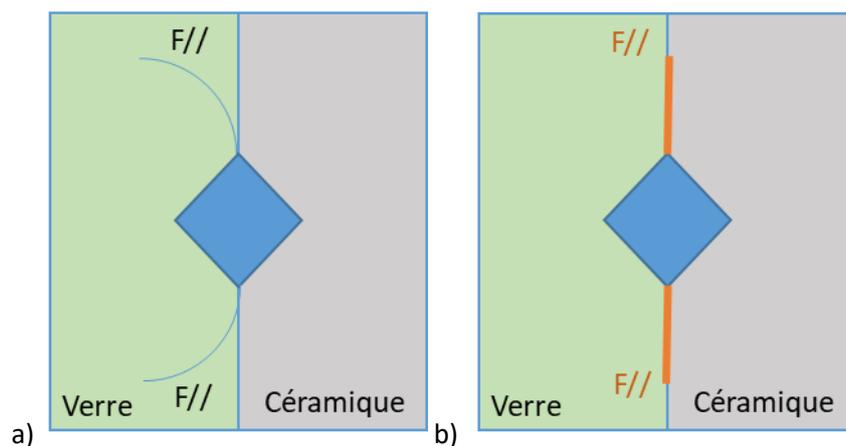


Figure X.2. Schémas représentant les comportements de la fissuration à l'interface céramique/verre : a) fissures F// qui se trouvent dans le verre parallèlement à l'interface céramique/verre => interface cohésive, b) fissures F// qui suit l'interface => interface fragile

Les observations (l'interface est le long d'un axe vertical sur les photos) montrent que :

- pour le verre JM, il n'y a que peu ou pas de fissures dans le verre. Des fissures de taille moyenne à grande se trouvent dans le verre parallèlement à l'interface céramique/verre, mais pas au niveau exact de l'interface. Ceci démontre une très bonne cohésion (cas a) de la figure X.2).
- pour le verre REL63, il y a des fissures dans le verre perpendiculairement à l'interface et des fissures de taille moyenne à grande qui se trouvent comme précédemment dans le verre parallèlement à l'interface céramique/verre. Comme le verre JM, une très bonne cohésion caractérise le verre REL63 (cas a) de la figure X.2).
- pour le verre REL64, des fissures apparaissent dans le verre perpendiculairement à l'interface. On observe également des fissures de taille moyenne le long de l'interface céramique/verre (tableau X.1. et figure X.3). Ces observations traduisent ainsi une moins bonne cohésion du verre (cas b) de la figure X.2).

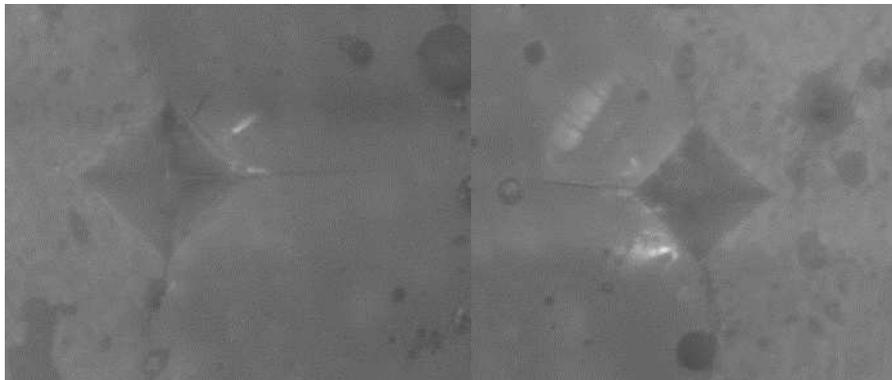


Figure X.3. Comportement de la fissuration à 300 g_f sur un assemblage de disques céramiques avec le verre REL64

- Une autre série d'essai d'indentation a été faite dans les différents verres. Quelque soit le verre de scellement utilisé, les fissures sont dissymétriques comme évoqué plus haut. Nous avons là un signe de la présence de contraintes internes dans les verres. Nous reviendrons sur ce point au cours de la synthèse de l'étude des interfaces. Auparavant, nous allons étudier les interactions chimiques possibles entre la céramique et les verres qui peuvent expliquer les résultats exposés ici.

1.2. Observations et profils de composition

L'objectif est de déterminer la relation entre les tests mécaniques faits par les essais d'indentation et l'interface verre/céramique observée au MEB. Pour cela, une sélection d'échantillons présentant des interfaces de bonne qualité sont observées c'est-à-dire les échantillons 24, 31 et 32. Ces derniers correspondent aux meilleures interfaces des essais du projet SCELLMO présentées dans le tableau X.2. Des observations au MEB/EDX de l'interface céramique/verre de scellement permettent de déterminer la présence ou l'absence de couches réactives ou de zones d'interdiffusion.

Echantillon n° Verre de scellement	Cycle thermique (température et temps de palier)
24 Johnson Matthey	800°C 15 min
31 REL63	700°C 5 min
32 REL64	635°C 5 min

Tableau X.2. Echantillons SCELLMO présentant les meilleures interfaces pour chaque verre

1.2.1. Verre JM

Les figures X.4 à X.6 sont issues d'observation au MEB, couplées à des analyses EDS, de coupes polies de l'assemblage.

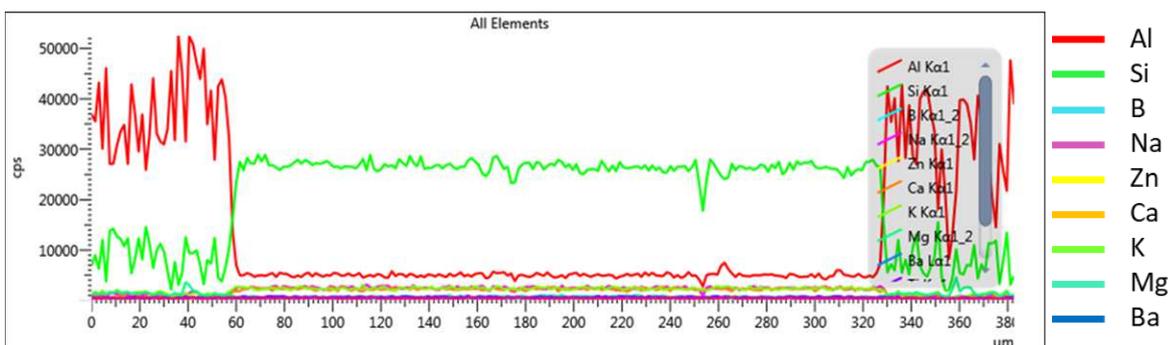
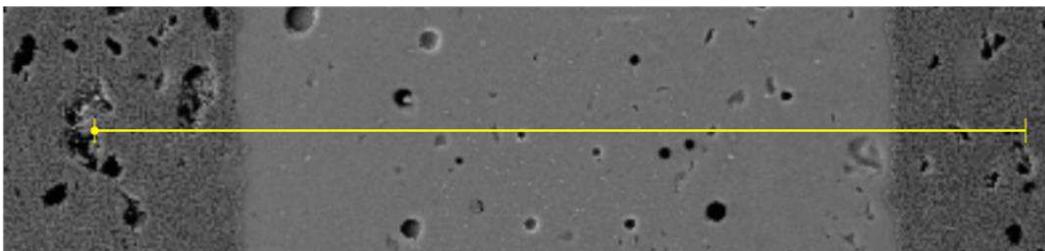


Figure X.4. Profil de composition de l'échantillon 24 (verre Johnson Matthey, $T = 800^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{palier}} = 15$ min) à l'interface céramique/verre/céramique

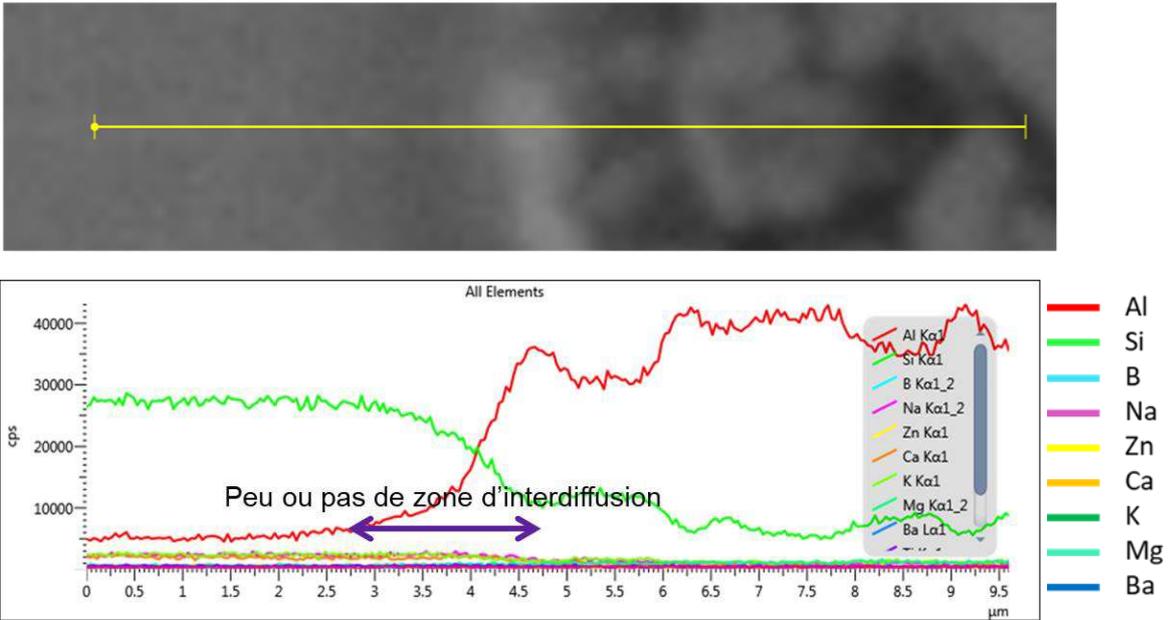


Figure X.5. Profil de composition de l'échantillon 24 (verre Johnson Matthey, $T = 800^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{palier}} = 15$ min) à l'interface verre/céramique

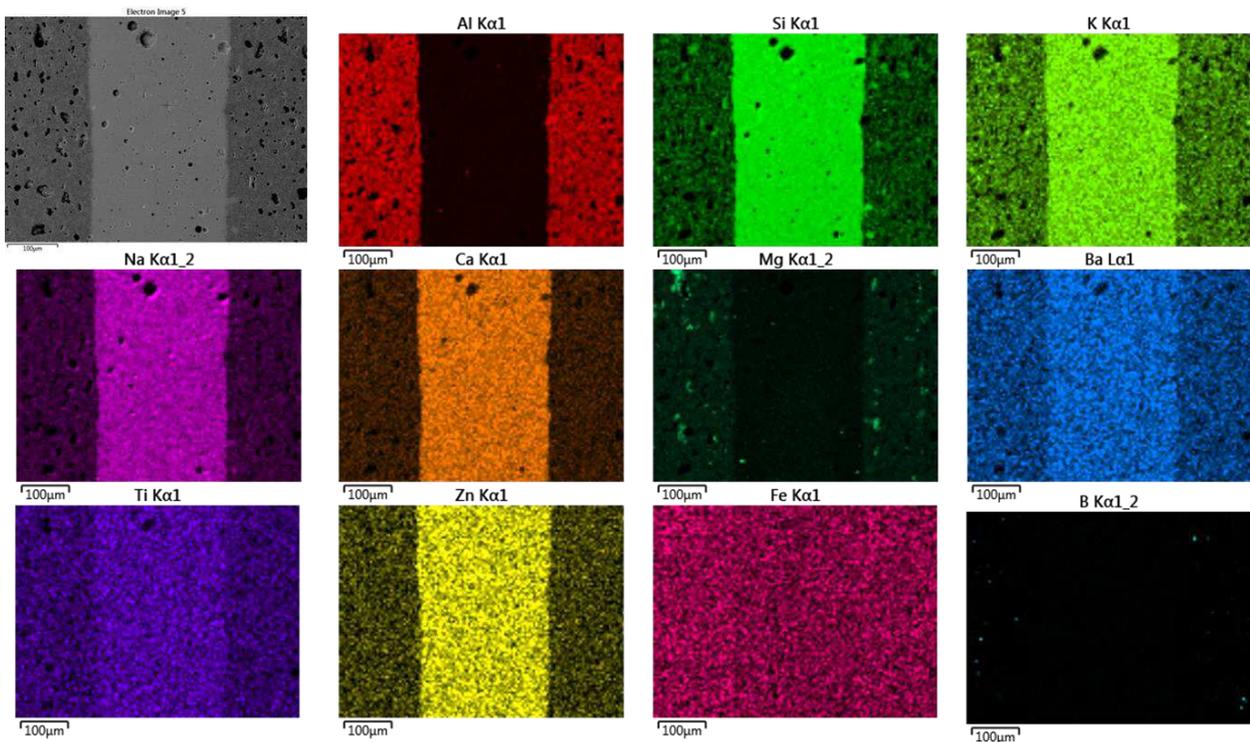


Figure X.6. Analyse EDX de l'échantillon 24 à l'interface céramique/verre/céramique

Ces observations de profils et les cartographies de concentration des éléments constitutifs du verre et de la céramique montrent qu'il n'y a pas de phase interfaciale, de couche réactive ou de zone d'interdiffusion (figures X.4, X.5 et X.6). En effet, la concentration de l'élément majeur du verre

(silicium) et celui de la céramique (aluminium) varient brutalement à l'interface, et aucune concentration d'un élément mineur n'est décelée à l'interface. On peut noter aussi que la composition est constante dans le verre.

1.2.2. Verre REL63

La figure X.7 présente là aussi une vue d'une coupe polie de l'interface et les profils de composition tracés selon la ligne verticale décrite sur l'observation MEB de la figure X.7. Si l'on ne considère que les éléments majeurs, on voit une diminution de l'alumine en passant de la céramique au verre et une augmentation conjointe de la silice, ce qui est en accord avec leur composition, comme pour le verre précédent. Le calcium est présent de manière significative dans le verre. Une augmentation brutale de la concentration en silice dans le verre pourrait être attribuée à un cristal de quartz.

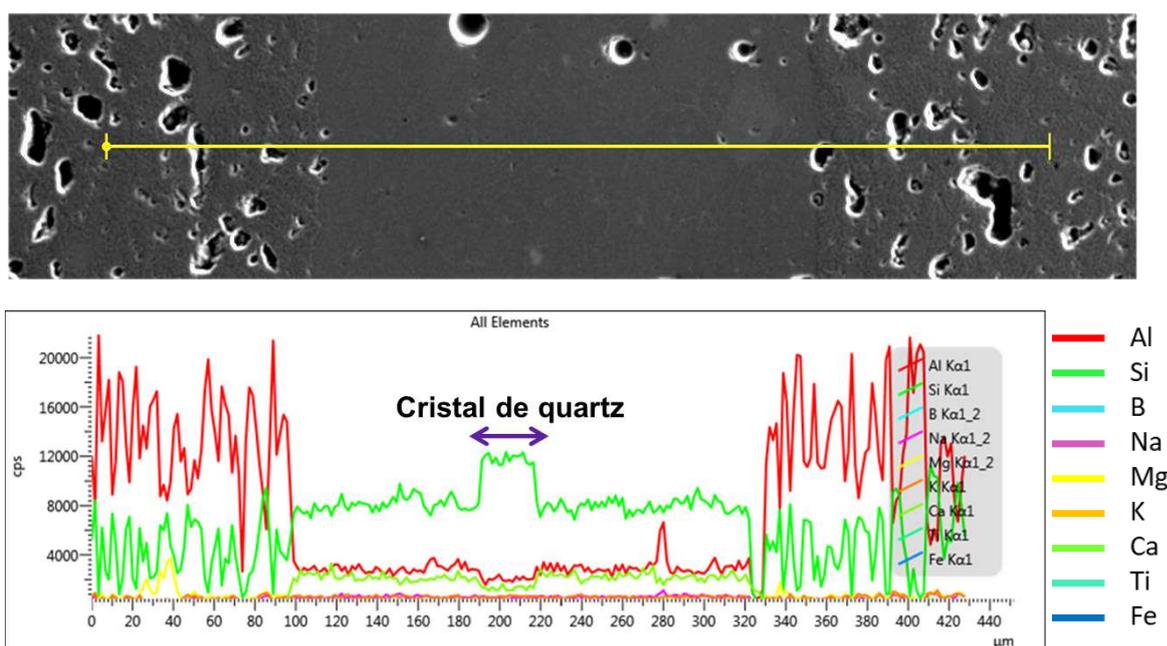


Figure X.7. Profil de composition de l'échantillon 31 (verre REL63, $T = 700^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{palier}} = 5 \text{ min}$) à l'interface céramique/verre/céramique

La figure X.8 montre un agrandissement de la zone interfaciale. Un chapelet de grains nanométriques est présent, peut-être en lien avec une légère augmentation du taux de calcium (palier d'une largeur de 2 μm) dans cette zone.

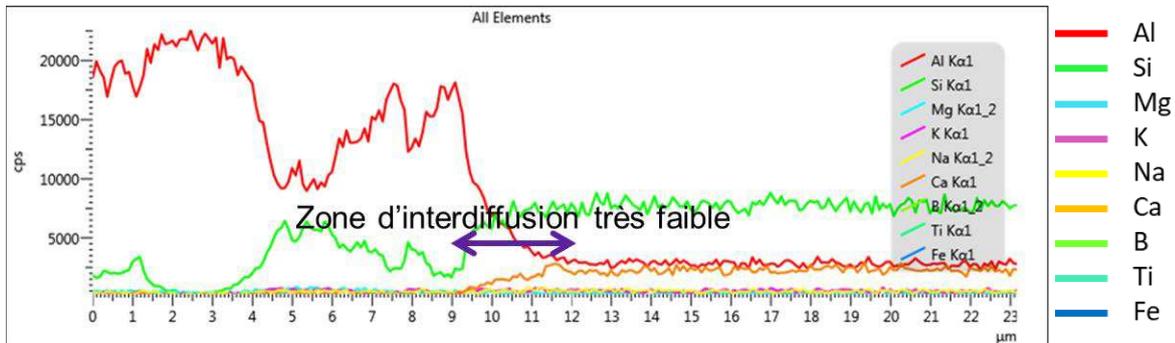
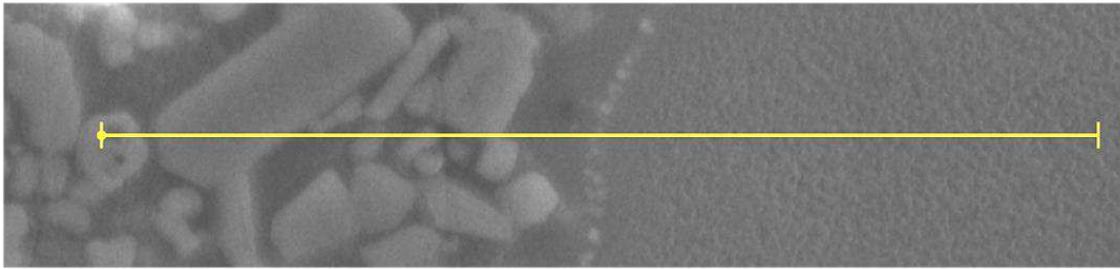


Figure X.8. Profil de composition de l'échantillon 31 (verre REL63, $T = 700^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{palier}} = 5 \text{ min}$) à l'interface céramique/verre

La figure X.9 présente des cartographies des éléments à l'interface pour l'échantillon 36 (verre REL63, $T = 750^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{palier}} = 5 \text{ min}$). Là encore, on a une diffusion du calcium à l'interface.

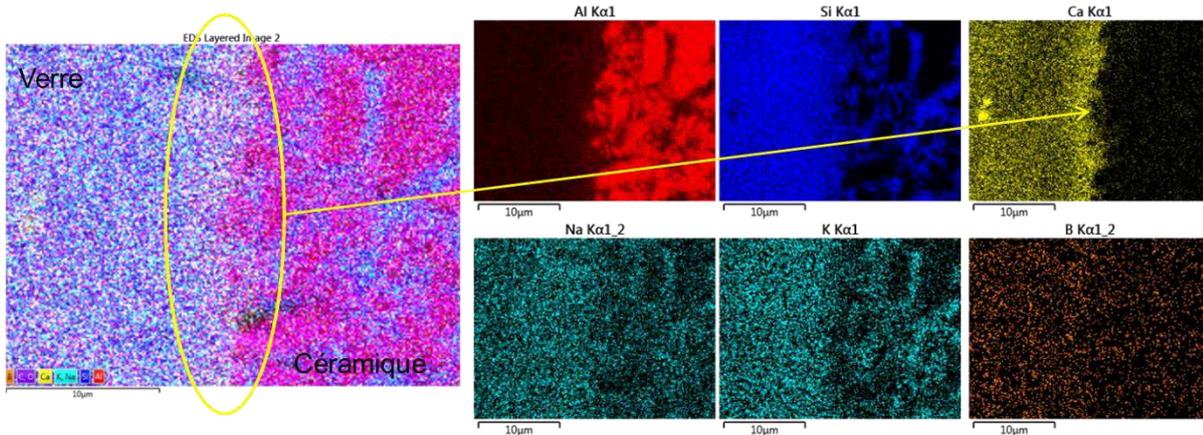


Figure X.9. Observations EDX de l'interface verre REL63/céramique de l'échantillon 36 ($T = 750^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{palier}} = 5 \text{ min}$)

Excepté cette remarque concernant la présence de calcium à l'interface, on ne peut pas affirmer qu'une interaction chimique importante entre la céramique et le verre REL63 s'est produite au cours du chauffage, pour une température de scellement autour de l'optimum.

1.2.3. Verre REL64

La même démarche a été entreprise pour le verre REL64. Les figures X.10 et X.11 présentent les résultats. Les éléments majeurs du verre zinc et bismuth sont bien visibles, et la composition du verre

est constante dans la zone de scellement. Un agrandissement de la zone interfaciale ne met pas en évidence de concentration en éléments. Comme dans les cas précédents, on pourra conclure à l'absence d'interaction chimique forte entre verre et céramique.

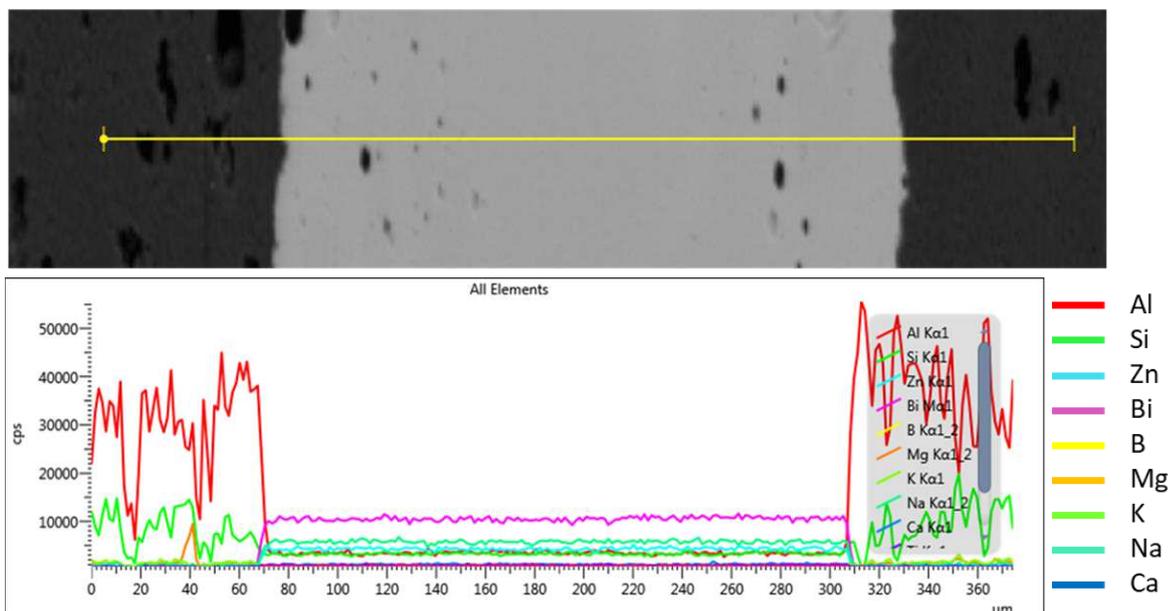


Figure X.10. Profil de composition de l'échantillon 32 (verre REL64, $T = 635^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{palier}} = 5 \text{ min}$) à l'interface céramique/verre/céramique

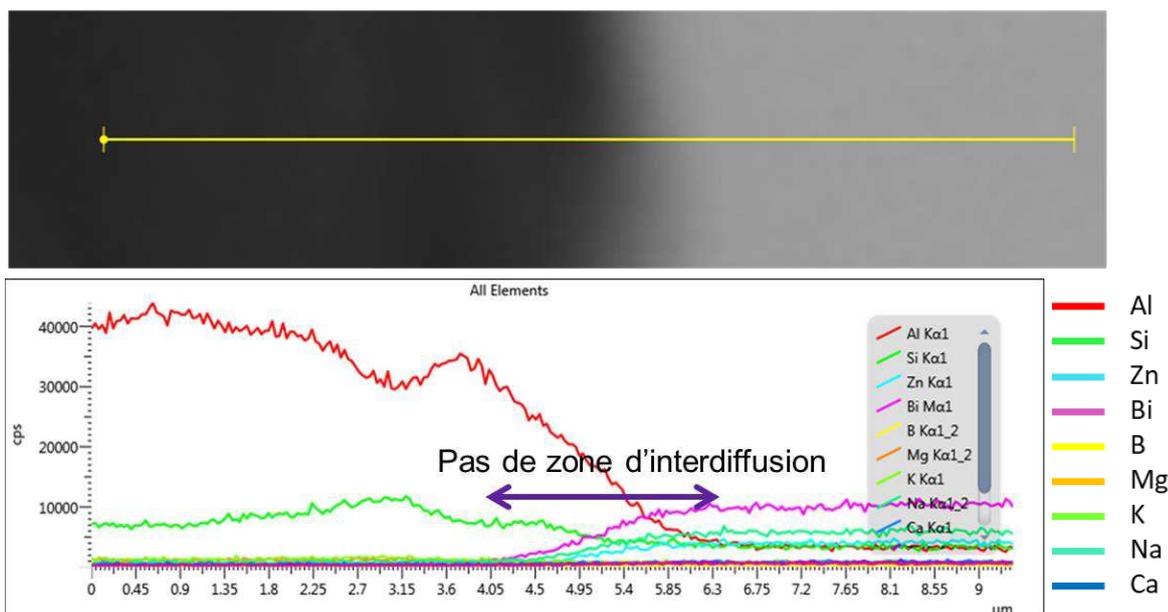


Figure X.11. Profil de composition de l'échantillon 32 (verre REL64, $T = 635^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{palier}} = 5 \text{ min}$) à l'interface céramique/verre

Un autre échantillon a été observé : il n'y a pas de zone d'interdiffusion et pas de concentration d'éléments mineurs, comme le montre la figure X.12 pour l'échantillon 34 (verre REL64, $T = 680^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{palier}} = 5 \text{ min}$). L'élément Mg est détecté non pas à l'interface céramique/verre mais dans la céramique. Cette concentration localisée est due à la présence d'un grain de spinelle.

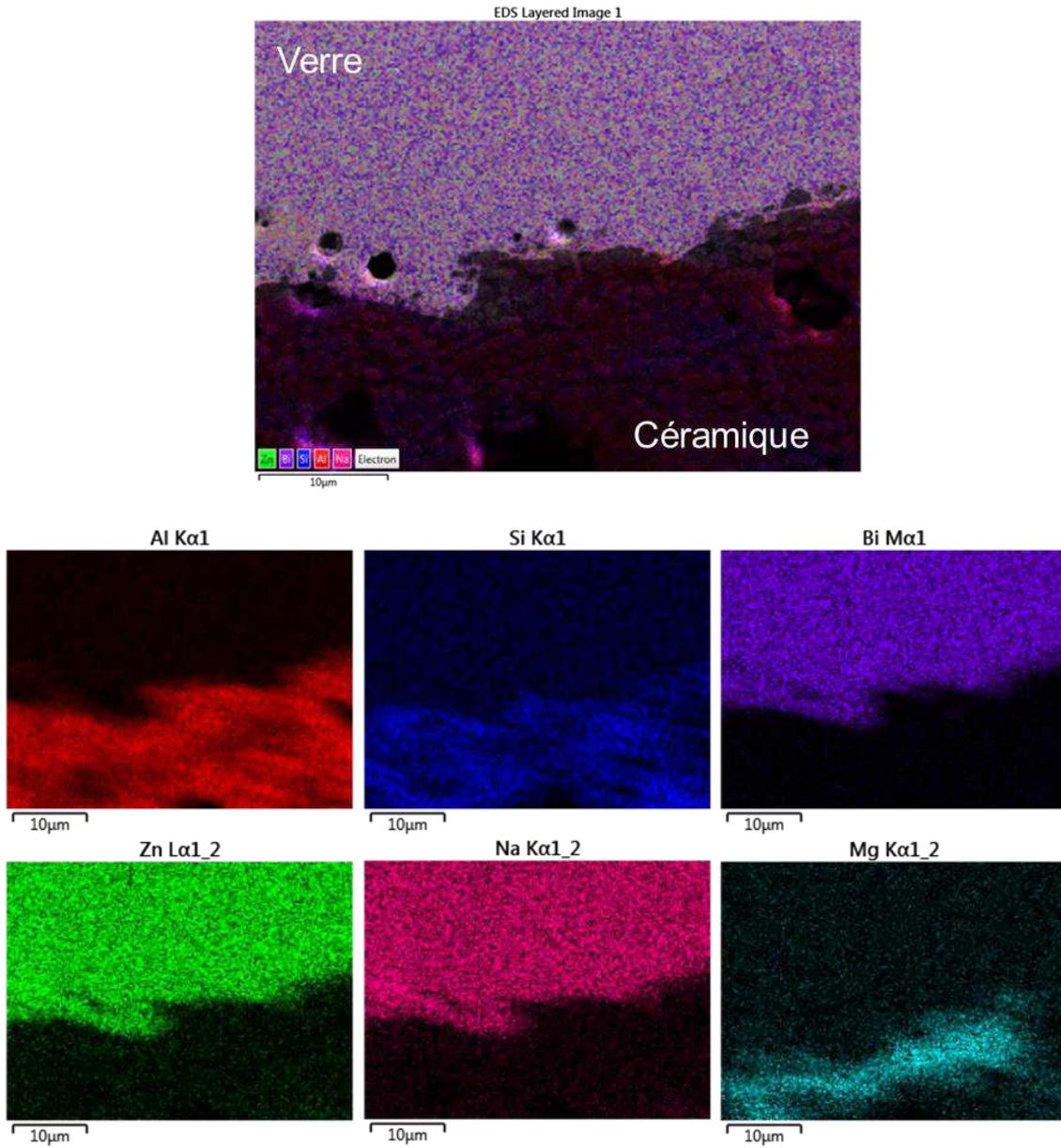


Figure X.12. Observations EDX de l'interface verre/céramique de l'échantillon 34 (verre REL64, $T = 680^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{palier}} = 5 \text{ min}$)

1.3. Interprétation des résultats et synthèse

Echantillon n° Verre de scellement	Cycle thermique (température et temps de palier)	F _L	F//	Fissure dans la céramique ?	Autre
24 Johnson Matthey	800°C 15 min	10 – 20	40 – 50	Oui (légère)	Fissure // se situe dans le verre
31 REL63	700°C 5 min	50	20 – 30	Oui (légère)	Fissure // se situe dans le verre
32 REL64	635°C 5 min	50	20 – 30	Non	Fissures // très proches de l'interface

Tableau X.4. Tableau récapitulatif de l'ensemble des essais d'indentation (charge 500 g_f) effectués sur les échantillons optimisés à l'interface **céramique/verre**

Le tableau X.4 reprend l'ensemble des essais d'indentation sous forte charge (500 g_f), effectués sur les échantillons optimisés de SCELLMO à l'interface céramique/verre. Dans tous les cas, les fissures sont beaucoup plus petites dans la céramique que dans les verres, ce qui est attendu. La moyenne des tailles des fissures mesurées dans les verres est indiquée : elle est différente entre le verre JM et le verre REL63, notamment pour F_L. Pourtant, la composition de ces deux verres est proche, de même pour leur coefficient de dilatation (respectivement 62 et 59.10⁻⁸ mK⁻¹ pour JM et REL63). Cela peut être dû à la présence de calcium à l'interface céramique/verre pour le verre REL63, qui rend peut-être cette interface plus cohésive. La différence de taille des fissures entre les fissures perpendiculaires à l'interface céramique/verre F_L et celles parallèles à l'interface céramique verre F// indiquerait la présence de contraintes de traction (F_L > F//) dans les verres REL63 et REL64 et non dans le verre JM. La taille des fissures est identique pour les verres REL63 et REL64.

Pour analyser les contraintes dans les verres, nous avons mesuré les fissures au milieu de la zone interfaciale.

Echantillon n° Verre de scellement	Cycle thermique (température et temps de palier)	F _L	F//	Commentaire
24 Johnson Matthey	800°C 15 min	20 – 25	20 – 30	Soit on a des fissures ⊥ soit des fissures // mais jamais les deux à la fois
31 REL63	700°C 5 min	20 – 40	10 – 20	Fissures ⊥ et // les deux à la fois dans chaque cas
32 REL64	635°C 5 min	50 – 70	15 – 30	Fissures ⊥ et // les deux à la fois dans chaque cas

Tableau X.5. Tableau récapitulatif de l'ensemble des essais de « ténacité » effectués sur les échantillons optimisés **dans le verre**

Le tableau X.5 présente l'ensemble des essais :

- cas du verre JM : les tailles des fissures dans les deux directions sont identiques, il n'y a pas de contraintes dans le verre JM.
- cas des verres REL63 et REL64 : pour le verre REL63, les fissures perpendiculaires à l'interface sont de tailles plus élevées que celles dans l'autre direction, signe de contraintes de traction dans le verre. Pour le verre REL64, les observations sont similaires, avec globalement une taille de fissure plus importante, signe d'une plus grande fragilité et/ou de contraintes thermiques plus élevées. La présence de ces contraintes traduit un léger désaccord dilatométrique verre/céramique. Ce point n'est pas en accord avec les coefficients de dilatation (données fournisseur) très proches pour la céramique et les verres (selon un critère de choix de ces verres, chapitre IV). Ceci appelle à de nouvelles mesures de coefficient de dilatation pour vérifier la possibilité de contraintes résiduelles dans les verres. Les contraintes internes suspectées n'influenceront probablement pas les essais de flexion, car le mode d'ouverture γ est perpendiculaire à ces fissures, mais il faudra approfondir ces réflexions dans le cadre d'une étude plus large sur les contraintes subies par le conteneur céramique en lien avec la déformation des galeries.

Pour conclure, la ténacité des verres peut être classée qualitativement de la manière suivante : REL64 < REL63 < JM (des données quantitatives seront fournies plus loin au chapitre X §2.1).

2. Essais de rupture en flexion

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre IX, les essais ont été portés sur des assemblages élaborés selon les différents procédés d'élaboration qui ont jalonné le projet :

- procédé dit en une étape : le verre est déposé sous forme de barbotine sur une pièce en céramique, puis une autre pièce est mise en place, et l'assemblage subit un traitement thermique par micro-ondes; la cuisson des assemblages a été menée dans le four multimode 2,45 GHz, à partir d'un dépôt simple à la pipette.
- procédé en deux étapes : le verre est déposé sur chaque pièce en céramique, qui sont traitées thermiquement en four conventionnel, puis deux pièces ainsi émaillées sont assemblées par chauffage micro-ondes. Dans ce cas, deux procédés de dépôts ont été testés : les procédés de dépôt égaux au bar coater, ainsi que les procédés de dépôt par pulvérisation.

Note : Les essais décrits ici sont issus du projet NOUMEHA, mené en parallèle du présent projet de thèse et auquel j'ai contribué pour les phases d'élaboration des assemblages, de mise au point des essais de flexion, ainsi que l'observation des faciès de rupture.

Des barrettes de flexion (3 x 4 x 20 mm) ont été usinées à partir des assemblages préparés. Une cellule de flexion 4 points a été fabriquée pour tester les échantillons ; sa conception et le protocole des essais sont détaillés au chapitre VI §6.1.

2.1. Résistance à la rupture en flexion d'assemblages réalisés en une étape

La cuisson des assemblages a été menée selon les cycles suivants, adaptés à la géométrie des échantillons et au protocole de mesure de température : pour le verre REL63, $T_{\max} = 790^{\circ}\text{C}$ et $t_{\text{palier}} = 15$ min et pour le verre REL64, $T_{\max} = 660^{\circ}\text{C}$ et $t_{\text{palier}} = 15$ min (température procédés). Ces protocoles sont détaillés au chapitre VI §6.2.

Type d'échantillon	σ_f en MPa (nbre barrettes)
Céramique	175 +/- 3,8 (12)
Assemblage avec du verre REL63	15,7 +/- 0,6 (6)
Assemblage avec du verre REL64-84	26,7 +/- 5,2 (6)

Tableau X.6. Récapitulatif de l'ensemble des tests de flexion quatre points effectués sur la céramique et les assemblages dits « en une étape »

Le nombre de barrettes testées est indiqué entre parenthèses. Les valeurs obtenues pour le matériau céramique sont voisines de celles issus d'essais normalisés sur éprouvettes plus volumineuses (cf. chapitre IV § 1.2 : $\sigma_f = 136$ MPa +/- 3%).

Analyse MEB des faciès de rupture de matériaux :

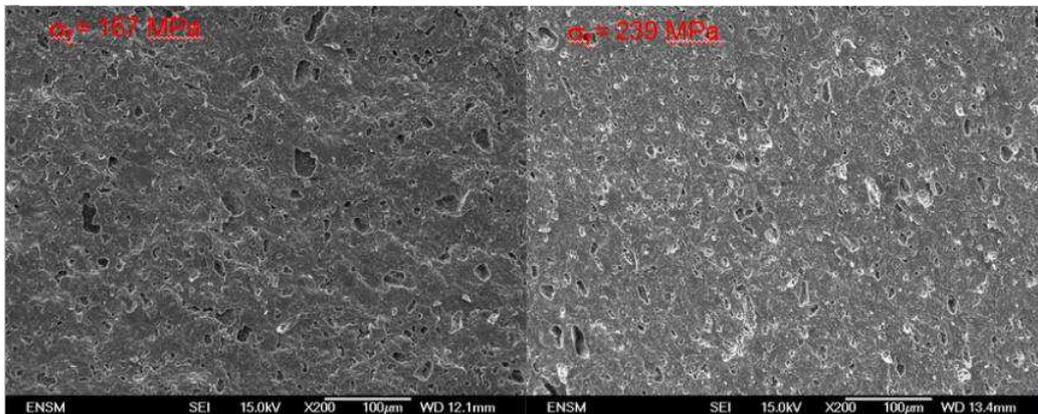


Figure X.13. Observations MEB du faciès de rupture d'un échantillon de céramique à bas module de rupture (à gauche) et à plus haut module de rupture (à droite)

L'échantillon de céramique présente des cristaux visibles sur la fracture (figure X.13), ainsi qu'une fine porosité. On peut noter que l'échantillon présentant le plus bas module contient des pores qui semblent de taille plus élevée. Il est normal de trouver une certaine dispersion de taille de défauts dans ces céramiques industrielles frittées en phase liquide.

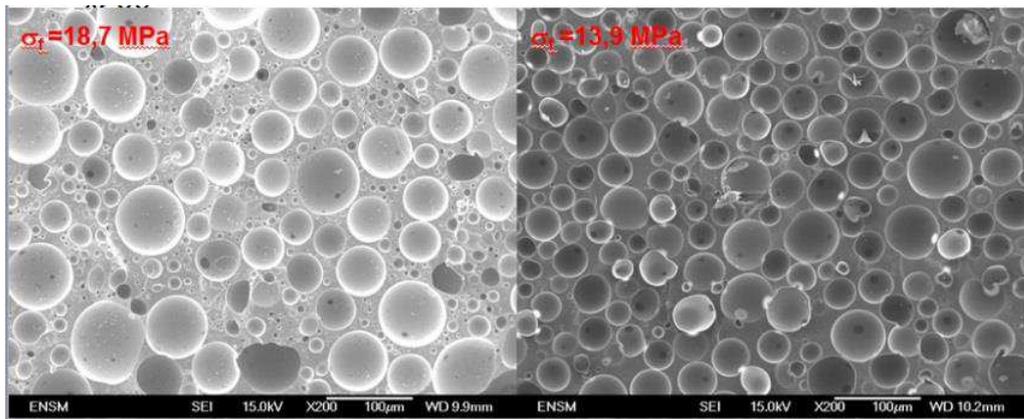


Figure X.14. Observations MEB du faciès de rupture d'un échantillon assemblé avec du verre REL64 (à gauche) et avec du verre REL63 (à droite)

L'observation des faciès de rupture des assemblages (figure X.14) montrent pour ce procédé en une étape la présence de nombreuses bulles dans les verres. Celles-ci peuvent atteindre des tailles élevées (plus de 50 µm) ; elles sont plus grosses pour le verre REL64, avec une distribution très large.

La rupture a toujours lieu dans le verre, ce qui confirme que les interfaces verre-céramique sont très cohésives, comme l'ont montré les essais d'indentation sur les interfaces (cf. chapitre X §1). Les valeurs sont plus élevées pour le verre REL64, malgré la présence de défauts de taille plus importante que ceux observés dans le verre REL63.

L'analyse des résultats précédents peut être faite en considérant deux points, comme nous l'avons rappelé plus haut (théorie de Griffith) : les ténacités, fonction de la nature du verre, et le défaut critique, que l'on peut considérer être ici constitué d'une bulle ou d'un amas de bulles. Guillaume Jamet, au cours de son stage de master chez PPA [JAM2018] a effectué des mesures de ténacité, dont nous mentionnons les résultats dans le tableau X.7 : le verre REL64 présente une ténacité plus faible que celle du verre REL63. La résistance à la rupture des assemblages avec le verre REL64 étant plus élevée que celle des assemblages issus du verre REL63, on peut en conclure que c'est la distribution en taille et le nombre de défauts (ici des bulles) qui gouvernent la rupture.

Verre de scellement utilisé	Ténacité K_{1c} (MPa.m ^{-1/2})
REL63	1,55
REL64	1,12

Tableau X.7. Mesure de ténacités (modèle de Palmqvist) [PHU2018]

Les efforts faits sur le procédé, ayant abouti notamment à celui d'assemblage dit « en deux étapes », décrit au chapitre précédent, devrait conduire à une amélioration de la tenue mécanique : c'est ce qui va être montré dans le paragraphe suivant.

Conclusion : les assemblages (rappelons qu'ils sont issus d'une fabrication en une étape et présentent de nombreux défauts de type bulles) présentent des modules de rupture plus faibles

que celui de la céramique ; les assemblages rompent dans la zone vitreuse, signe d'une forte cohésion céramique / verre.

2.2. Résistance à la rupture en flexion d'assemblages réalisés en deux étapes

2.2.1. Dépôts réalisés au laboratoire (égalisation au bar coater)

Les résultats présentés dans ce paragraphe concernent les tests de flexion effectués sur des assemblages en deux étapes, avec étalement du verre au bar coater. Le tableau X.8 présente les matériaux testés et les résistances à la flexion obtenues pour le verre REL63 ; la valeur obtenue pour le procédé en une étape est rappelée dans la première ligne du tableau. Le changement de procédé conduit à un accroissement du module de rupture. Les coupes des assemblages montrent qu'ils présentent au sein des verres de nombreuses bulles, mais leur taille n'est pas la même (plus élevée dans un cas, plus petite dans l'autre) et leur nombre est plus faible. L'évolution la plus marquante concerne l'échantillon assemblé sous pression, qui présente une valeur de module double de celui de l'échantillon fait en une étape, ce qui représente un progrès significatif.

Assemblages REL 63	σ_f (MPa)
Assemblage avec du REL 63 En une étape	15,7 +/- 0,6 (6 barrettes)
Deux étapes Dia 60 Multimode 2,45	21,5 +/- 2,0 (5 barrettes)
Deux étapes Dia 40 Mulimode 2,45 +pression	33,5 +/- 3,5 (6 barrettes)

Tableau X.8. Assemblages réalisés en deux étapes après dépôt égalisé au bar-coater : cas du verre REL63 (cf chapitre IX §2.2.1)

Des assemblages faits en utilisant le verre REL64 ont fait l'objet du même travail et les résultats sont présentés au tableau X.9. Là aussi, un accroissement du module de rupture est observé, et dans ce cas, il est spectaculaire : le module est multiplié par 3 et près de 5 selon les cas. Il est même possible d'observer sur la rupture en certains endroits le matériau céramique, signe que la rupture se produit à l'interface verre/céramique. Le verre REL64 présente nettement moins de bulles si le procédé est en deux étapes ; la taille du défaut critique est alors nettement diminuée, ce qui explique les résultats obtenus et confirme que cette voie est prometteuse.

Assemblages REL64	σ_f (Mpa)
Assemblage avec du REL 64 En une étape	26,7 +/- 5,2 (6 barrettes)
En deux étapes Diamètre 40 Monomode 915Mhz	76 +/- 17 (7 barrettes)
En deux étapes Diamètre 40 Presse multimode 2,45 GHz + pression	115 +/- 34 (9 barrettes)

Tableau X.9. Assemblages réalisés en deux étapes après dépôt égalisé au bar-coater : cas du verre REL64 (cf chapitre IX §2.2.1)

2.2.2. Emallage réalisé chez Porcelaine Pierre Arquié

La dernière étape des recherches pour améliorer la qualité des assemblages a consisté à émailler par pulvérisation de barbotine des disques. Après essais en four multimode ou monomode, une sélection d'échantillons élaborés avec les verres REL63 et REL64 ont été testés (tableaux X.10 et 11).

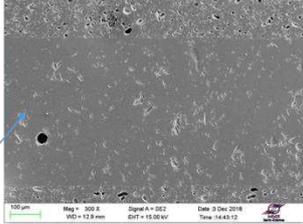
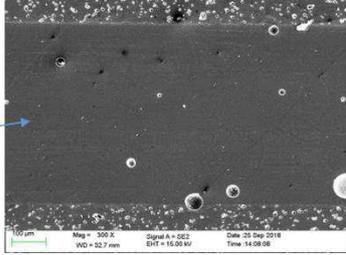
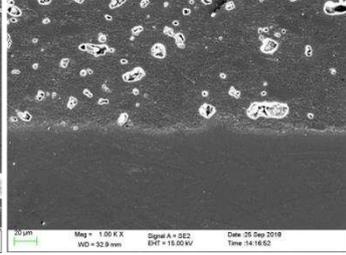
Assemblage Réalisé avec le verre REL63	σ_f (Mpa)	
Émaillage PPA Puis assemblage micro-ondes multimodes 2,45 GHz	110 +/- 29 (8 barrettes)	
Émaillage PPA Puis assemblage micro-ondes monomode 915 MHz	147 +/- 26 (5 barrettes)	 

Tableau X.10. Assemblages réalisés en deux étapes après émaillage « PPA » : cas du verre REL63 (cf chapitre IX §2.2.2)

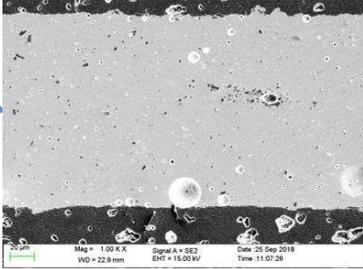
Assemblage Réalisé avec le verre REL64	σ_f (Mpa)	
Émaillage PPA Puis assemblage micro-ondes monomode 915 MHz	116 +/- 21 (5 barrettes)	

Tableau X.11. Assemblage réalisé en deux étapes après émaillage « PPA » : cas du verre REL64 (cf chapitre IX §2.2.2)

Les résultats obtenus pour cette dernière étape d'amélioration du procédé conduit à des résultats de modules de rupture plus élevés. Dans le cas de l'échantillon élaboré avec le verre REL63, ces valeurs atteignent pour un assemblage 80 % de celle de la céramique en moyenne, et d'ailleurs, une barrette a rompu dans la céramique et non dans le verre, signe que le défaut critique se situait dans ce matériau. On atteint ici des interfaces ne contenant que quelques petites bulles éparses, signe d'un procédé émaillage + cuisson micro-ondes performant. L'interface demeure très cohésive. Les essais menés n'ont qu'une faible valeur statistique, mais nous pouvons remarquer qu'en moyenne le module de rupture est plus élevé pour les assemblages réalisés avec le verre REL63, ce qui est en accord avec sa plus grande ténacité que le verre REL64.

3. Conclusion

Ce dernier chapitre est consacré aux propriétés mécaniques des assemblages réalisés selon les évolutions du procédé décrites au chapitre précédent. Les essais mécaniques sont des essais de

flexion imposant un mode d'ouverture de la fissure dans le verre de soudure. La rupture peut donc être gouvernée soit par la tenue de l'interface verre/céramique, soit par la fragilité et les défauts du verre.

Nous avons donc dans un premier temps examiné la tenue de l'interface. Pour cela, nous avons « détourné » une technique de mesure de ténacité : en effet, l'indentation sous forte charge, qui permet la génération de fissures aux sommets de l'empreinte, peut conduire au calcul du facteur critique d'intensité de contrainte. Dans notre cas, les fissures obtenues sont dissymétriques, et ne permettent donc pas cette mesure. Par contre, l'observation des directions et tailles des fissures obtenues à l'interface verre/céramique nous permettent d'affirmer que celles-ci sont cohésives pour les verres JM et REL63, et un peu moins pour le verre REL64. Les empreintes effectuées dans la zone de verre permettent de mettre en évidence pour les verres REL63 et REL64 des contraintes dites « thermiques » de traction, dont l'origine la plus probable est un désaccord dilatométrique avec la céramique. Ce point est étonnant, si l'on se base sur les données des fournisseurs qui montrent que ces coefficients sont proches pour tous les matériaux utilisés. Ces contraintes de traction ne devraient pas influencer sur la rupture en flexion, car la direction de la contrainte lors des essais est perpendiculaire à la direction de ces contraintes.

L'étude des interfaces verre/céramique montre globalement leur bonne cohésion pour les verres étudiés. La rupture dans le cadre de nos essais de flexion est donc conditionnée par la qualité des verres, à savoir une ténacité élevée et l'absence ou la faible taille des défauts internes. La ténacité des verres est modeste, en lien avec la structure vitreuse ; le procédé, qui conditionne les défauts dans ces matériaux fragiles, est donc un facteur majeur pour la tenue mécanique des assemblages.

Un défaut rédhibitoire pour la tenue de l'assemblage est le mauvais remplissage de la zone intercéramique par le verre : remplissage partiel, présence de larges plages où le verre n'est pas collé à la céramique... Nous avons montré que le passage d'un procédé dit « en une étape », à un procédé en deux étapes, qui consiste à assembler par micro-ondes des pièces préalablement émaillées conduit à une amélioration sans conteste de ce point.

Ce passage permet aussi la diminution des bulles dans le verre, en termes de nombre et de taille, et conduit à un accroissement net de la résistance à la rupture (valeurs multipliées par un facteur 2 à 3).

Un effet additionnel favorable peut être obtenu par l'application d'une pression sur l'assemblage, toujours en lien avec l'évolution des bulles présentes dans le verre.

En amont, la mise au point d'un émaillage par pulvérisation, en conditions industrielles, suivi d'une cuisson conventionnelle permet d'obtenir des pastilles émaillées de qualité : épaisseur constante du dépôt, quasi absence de bulles. Dans ce cas, les valeurs de résistance à la rupture sont encore plus élevées. Elles peuvent être proches de celle de la céramique, et la rupture dans ce cas peut se produire proche de l'interface, voire dans la céramique. Le verre est exempt de pores dans ce cas.

Les essais montrent que la fréquence du générateur micro-ondes utilisé pour l'assemblage est peu influant sur le résultat final.

Les deux verres testés pour ces essais REL63 et REL64 ont des ténacités différentes : pour le procédé optimisé, donc à taille de défaut critique identique (quasi absence de bulles dans les verres), la

résistance à la rupture suit la résistance à la propagation de fissures : le module de rupture est plus élevé dans le cas du verre REL63 dont la ténacité est supérieure à celle du verre REL64.

Conclusion

L'étude présentée dans ce mémoire a été menée dans le cadre d'une collaboration avec l'Andra. Elle s'inscrit dans la démarche de développement de solutions alternatives à celles retenues aujourd'hui pour le stockage géologique des déchets HA-MAVL et plus particulièrement dans le cadre des études sur le potentiel des matériaux non métalliques pour l'alvéole HA.

Cigéo, le projet français de stockage profond des déchets radioactifs, sera développé progressivement et de façon incrémentale jusqu'à sa fermeture à l'horizon 2150. Ce schéma d'exploitation doit permettre aux générations futures d'intégrer les optimisations rendues possibles par les progrès techniques et scientifiques futures. Une des voies d'optimisation identifiée par l'Andra est l'utilisation de matériaux non métalliques pour l'alvéole de stockage des déchets de haute activité. La solution de référence actuelle pour le conditionnement des colis de déchets HA est un conteneur en acier faiblement allié. La corrosion en conditions anoxiques de ces conteneurs est susceptible de générer de l'hydrogène dans le stockage.

Dans l'objectif d'optimiser le concept de l'alvéole HA ; l'Andra envisage de développer une solution alternative en utilisant un surconteneur en céramique alumino-silicatée. Les recherches menées depuis 2007 avec la société Porcelaine Pierre Arquié ont démontré la faisabilité d'un colis de stockage échelle ½ et d'épaisseur 4 cm. Un des verrous technologiques pour ces nouveaux conditionnements reste la fermeture d'un tel système. Les études actuelles à l'Andra se concentrent sur le développement d'une technologie de scellement adaptée à l'application, avec des contraintes associées au déchet vitrifié et à l'étanchéité à l'eau du conteneur de stockage de déchets HA. Afin de préserver les propriétés de confinement de la matrice verre des déchets (température maximum admissible 450 °C), le procédé de scellement développé devra répondre à deux contraintes majeures :

- une température maximale en surface du conteneur céramique de 600-700 °C ;
- une technologie de chauffage localisé à la zone de fermeture.

Le scellement *via* un verre fondu par traitement thermique micro-ondes est prometteur pour répondre à ce cahier des charges très spécifique et fait l'objet d'une thématique d'études spécifique depuis 2014 dans laquelle s'inscrivent ces travaux de thèse ainsi que le projet Nouméha (projet mené en parallèle de cette thèse en collaboration avec le laboratoire Crismat de l'ENSI Caen (cuisson micro-ondes) et la cristallerie Saint-Paul (verre à façon pour le soudage)).

La céramique, mise au point par la société Porcelaine Pierre Arquié, est une céramique alumino-silicatée, dont nous avons vérifié la constance de composition dans les différents lots produits. Ce matériau riche en alumine, composée d'environ 23% de silice, est donc fritté en phase liquide et contient des cristaux (mullite, spinelle, indialite) et une phase vitreuse. Les verres de scellement ont été choisis au cours des projets réalisés avant la présente étude, et en parallèle de celle-ci ; nous avons contribué à leurs caractérisations. Le panel à notre disposition était constitué de verres disponibles commercialement ou fait à façon par la Cristallerie Saint-Paul. Les critères de sélection des verres de scellement sont nombreux et liés à la fois au matériau à sceller et aux contraintes de l'application : température de fusion inférieure à 800°C, coefficient de dilatation thermique proche

de la céramique, résistance mécanique supérieure à 100 MPa, tenue à la lixiviation et à la radiolyse. Le projet SCELLMO a permis de sélectionner trois verres compatibles avec l'application qui sont en partie utilisés dans cette thèse. A noter qu'un des verres sera abandonné au cours de l'étude, faute d'approvisionnement. De nouveaux verres seront également sélectionnés au cours de cette étude.

Le premier objectif de la thèse, en amont de l'application, a été de comparer et comprendre le chauffage par micro-ondes des matériaux mis en œuvre. Nous avons montré l'influence de la taille des échantillons de céramique sur leur chauffage par micro-ondes. Si le couplage aux micro-ondes est fonction du volume de la pièce, la propagation de la chaleur l'est aussi. Mais nous avons montré que la surface développée favorise de façon très significative les pertes thermiques. Ce résultat montre notamment la nécessité dans le cadre de l'étude d'un prototype de chauffage, de la modélisation des champs électromagnétique et thermique au sein de la pièce à chauffer. Un autre volet a été de comparer le couplage des verres sélectionnés. En effet, une donnée physique, la tangente de perte (rapport entre les parties imaginaire et réelle de la permittivité complexe), est en lien direct avec ce phénomène. Il est très difficile, comme le montre la pauvreté de la littérature à ce propos, de mesurer cette grandeur aux fréquences et températures utilisées dans cette étude. C'est pourquoi, nous avons entrepris une étude comparative, basée sur la mesure du cycle thermique de la pièce résultant d'un cycle de puissance rigoureusement répété sur différents verres (concrètement des pièces céramiques de forme et taille identiques émaillées, placés dans un environnement reproduit à l'identique pour chaque expérience). Le dispositif expérimental a été étalonné pour une mesure correcte de la température, et a permis une comparaison en matière de couplage aux micro-ondes. Un verre alumino-boro-silicaté présente un chauffage sous champ micro-ondes modéré. La présence de certains ions comme le zinc, le bismuth et le lithium est plus favorable au couplage. Si l'on fait un parallèle avec les oxydes cristallisés de ces ions, on constate dans la littérature que se sont des phases très « couplantes ». Un autre point de vue pour éclairer nos résultats est d'avancer que la présence d'ions de fort rayon, ayant un rôle plutôt de modificateurs de réseau dans un verre est favorable au couplage. Des auteurs ont montré que les constantes diélectriques évoluaient dans un sens favorable en présence de ces ions. La raison pourrait être la génération de verres de structure lâche, propice à la polarisation et aux pertes par mouvement des dipôles, l'un des mécanismes de chauffage par micro-ondes rencontré couramment pour les matériaux diélectriques.

Nous avons ensuite montré qu'il est possible d'ajouter des phases dites susceptible, ayant un effet favorable sur le chauffage du verre dès la température ambiante. La zircone et le carbure de silicium ont été testés avec succès. Un résultat original est que la structure cristallographique du SiC semble influencer sur son couplage, la variété rhomboédrique semble la plus favorable. Pour ouvrir la voie de l'utilisation de verres recristallisés, des essais ont été menés et ont montré le bon couplage de verres recristallisables, notamment contenant du lithium. Les traitements de cristallisation sont à parfaire pour mettre en évidence le rôle des cristaux sur le chauffage micro-ondes.

Ce premier volet de l'étude, répondant à un manque dans les recherches sur le chauffage des phases vitreuses par micro-ondes, a permis de mettre en évidence l'influence très importante de la composition d'un verre sur son chauffage par micro-ondes, et montre la possibilité de moduler ce phénomène par des ajouts de poudres de suscepteurs internes. Ainsi, pour l'application, nous pouvons offrir des possibilités de choix de matériaux, en lien avec les futurs choix de configuration de chauffage micro-ondes.

Le second objectif de la thèse s'inscrit dans une démarche classique: déterminer des relations élaboration/macro-microstructure / propriétés des assemblages réalisés au laboratoire dans le but d'optimiser les assemblages réalisés.

Du point de vue des propriétés, nous nous sommes limités à un seul aspect en lien avec l'application : la tenue mécanique, caractérisée ici par la résistance à la flexion quatre-points de barrettes découpées dans les assemblages, de telle sorte que la zone de verre entre pastilles soit soumise à une contrainte de flexion.

L'établissement de ces relations, est en lien avec l'application visée, car c'est l'amélioration du procédé d'assemblage qui produira celle de leur tenue mécanique. Ainsi, nous avons contribué aux avancées du procédé par différents aspects :

- en amont, la mise au point du procédé de fabrication des assemblages céramique/verre/céramique a été améliorée par différents moyens de dépôt des verres testés (dépôt égalisé par bar coater, spin coating...), même si au final la pulvérisation d'une barbotine aqueuse (procédé industriel), sera retenue..
- le procédé d'assemblage a évolué : au lieu d'enduire une pièce par une barbotine, de déposer dessus la seconde pièce, et de traiter ensuite sous champ MO l'ensemble pour effectuer le soudage par fusion du verre, un autre dispositif a été mis au point. Deux pastilles sont émaillées séparément, et après cuisson conventionnelle de ces pièces, elles sont assemblées par un traitement sous micro-ondes. La mise au point de ce procédé a conduit à étudier des cycles de puissance adaptés. Le critère de qualité est à la fois macroscopique (vérifier le remplissage complet de la zone entre pastilles, et l'absence de fissures et de zones non scellées) et microscopique (un verre au moment de sa fusion a tendance à piéger des gaz, ce qui provoque au refroidissement des bulles : les cycles de cuisson ont été adaptés pour minimiser ces phénomènes). D'un point de vue applicatif, il faut souligner ici l'avantage du procédé mis au point au cours de la thèse, qui permet d'éviter l'émaillage en milieu nucléarisé, et qui autorise des formes de joints complexes.

Au fur et à mesure des améliorations du procédé, et donc de la microstructure des jonctions, nous avons vérifié en parallèle l'accroissement de la résistance à la flexion des assemblages attendue. Mais la tenue mécanique des assemblages n'est pas seulement conditionnée par le défaut critique au sein du verre de soudure. La tenue des interfaces verre/céramique, qui est fonction du mécanisme de soudure (physique, chimique) conditionne aussi cette tenue. Les contraintes d'origine thermique, en lien avec un désaccord dilatométrique éventuel est aussi un facteur influent. Enfin, la ténacité des verres, fonction de leur composition, joue aussi un rôle sur la résistance mécanique.

Ces différents aspects ont été résolus par des mesures et des observations microstructurales à différentes échelles. Nous avons notamment entrepris l'étude des possibles interactions chimiques entre les verres étudiés et la céramique alumino-silicatée, et la cohésion des interfaces. A une échelle de l'ordre de quelques microns, en lien avec l'analyse EDX utilisée, nous pouvons conclure que les verres alumino-boro-silicatés ne réagissent pas avec la céramique, seul le verre contenant du zinc peut conduire à la formation de phase spinelle à l'interface si la température de soudure est élevée. Des empreintes de dureté, réalisées pour générer des fissures précisément sur l'interface, ont montré que ces fissures sont déviées dans les verres, signe d'une bonne cohésion de l'interface. Des empreintes faites dans les verres ont montré quelques contraintes thermiques, ce point devra être approfondi dans le cadre de l'application, car la direction de ces contraintes peut influencer sur la

résistance à certaines sollicitations mécaniques. Les résistances à la flexion quatre points sont bien en rapport avec les améliorations de procédé : utiliser des pièces pré-émaillées pour effectuer l'assemblage permet d'atteindre une microstructure très pauvre en défaut, et en parallèle une résistance se rapprochant de celle de la céramique.

L'ensemble de ce travail permet donc en amont d'apporter des éléments sur la mesure, la comparaison et la compréhension du couplage de verre de différentes compositions, contenant éventuellement des suscepteurs internes ou des cristaux. De manière synthétique, on a montré que l'interaction micro-ondes/verre est favorisée par la présence d'ions de gros rayon, conférant une structure propice à la polarisation et les pertes par mouvement de dipôle. Si l'influence de cristaux est une étude à approfondir avant de conclure, on a montré que dans ces verres, l'ajout de phase suscepteur est possible et apporte un couplage significatif. Pour l'application, nous pouvons, à l'issue de ce travail, offrir un panel de possibilités de verres de scellement, dont le choix sera finalisé en considérant l'ensemble du cahier des charges, notamment des points qui n'ont pas été abordés dans ce travail (résistance à la radiolyse sous humidité par exemple).

De plus, en parallèle du projet Noumeha, ce projet de thèse a contribué à l'amélioration du procédé d'assemblage, par les phases amont de mise en œuvre des verres, et par le traitement micro-ondes (configuration et cycles de puissance imposés...). Les améliorations du point de vue de la résistance à la rupture sont très significatives, et nous avons montré que ce gap est en lien direct avec la disparition de macro-micro défauts dans l'assemblage.

Dans le cadre de l'application, bien d'autres aspects sont encore à aborder, mais la consolidation de certains points permet d'envisager la phase prototype pour aller plus loin dans la mise au point du procédé. Notre étude a aussi consolidé l'intérêt de la modélisation des champs électromagnétique et thermomécanique, indispensable pour les étapes suivantes du projet de conteneur céramique au sein de Cigéo.

Bibliographie

- [AHM2001] A. Ahmed, E. Siores, Microwave joining of 48% alumina-32% zirconia-20% silica ceramics, *Journal of Materials Processing Technology*, 2001
- [AND2012] Andra, Bilan des études et recherches sur l'entreposage, Déchets radioactifs de haute activité et de moyenne activité à vie longue, Décembre 2012
- [AND2013] Andra, Summary report of the preliminary study for ceramic HLW overpacks (2007-2012), C. Baroux et C. Martin, rapport interne Andra, ref. CG.PP.ASCM.A3.0023, HAVL-Argile, 7/01/2013
- [AND2015a] Andra, Les essentiels, Inventaire national des matières et déchets radioactifs, édition 2015
- [AND2015b] Andra, Rapport interne projet Scellmo, 2015
- [AND2016] Andra, Rapport interne CRITT, 2016
- [AND2017a] Andra, Plaquette de présentation, L'Andra, Tout savoir sur la gestion des déchets radioactifs, Juin 2017
- [AND2017b] Andra, Plaquette de présentation, Projet Cigéo, 2017
- [AND2017c] Andra, Rapport interne CRITT, Analyses DRX de verres recristallisables (SCCELLVI), 2017
- [AND2018a] Andra, Les essentiels, Inventaire national des matières et déchets radioactifs, édition 2018
- [AND2018b] Andra, Rapport interne CRITT, Caractérisation de pastilles émaillées par MEB-EDS, 2018
- [ARA1999] S.Aravindan, R.Krishnamurthy, Joining of ceramic composites by microwave heating, *Materials Letters*, Volume 38, Issue 4, February 1999, Pages 245-249
- [ASL2010] Z. Aslanoglu, H.S. Soykan, Z. Erdem, E. Senturk, Effects of boron oxide addition on dielectric properties of low loss steatite ceramics, *Ceramics – Silikáty* 54 (4) 310-314 (2010)
- [ASTM2016] ASTM Volume 15.01 Refractories, Activated Carbon; *Advanced Ceramics*, 2016
- [AYA1991] K. G. Ayappa, H. T. Davis, E. A. Davis, J. Gordon, Analysis of microwave heating of materials with temperature-dependent properties, *AIChE Journal*, Volume 37, Issue 3, 1991
- [BAN2013] Amit Bansal, Apurbba Kumar Sharma, Shantanu Das, Metallurgical and mechanical characterization of mild steel-mild steel joint formed by microwave hybrid heating process, *Sadhana*, August 2013, Volume 38, Issue 4, pp 679–686
- [BIR1998] A. Birnboim, D. Gershon, J. Calame, A. Birman, Y. Carmel, J. Rodgers, Comparative study of microwave sintering of zinc oxide at 2,45, 30, and 83 GHz. *Journal of American Ceramic Society*, volume 81 (6), 1998
- [BTG2017] BTG Labs Archives, Technical report, 2017

- [CAM2005] L.A. Campañone, N.E. Zaritzky, Mathematical analysis of microwave heating process, Journal of Food Engineering, Volume 69, Issue 3, August 2005, Pages 359-368
- [CHA2012] S. Chandrasekaran, Srinivasan Ramanathan, Tanmay Basak, Microwave material processing—a review, Journal Review: Fluid Mechanics and Transport Phenomena, AIChE Journal Volume 58, Issue 2, 2012
- [CHI2006] W.Y. Ching, Yong-Nian Xu, Paul Rulis, Lizhi Ouyang, The electronic structure and spectroscopic properties of 3C, 2H, 4H, 6H, 15R and 21R polymorphs of SiC, Materials Science and Engineering A 422 (2006) 147–156
- [CHO1969] Wolfgang J. Choyke, Lyle Patrick, Optical properties of 4H, 6H, 15R, 21R, cubic SiC, , Westinghouse Research Laboratories, Final Report, 1969
- [CLA1996] David E. Clark, Willard H. Sutton, Microwave processing of materials, Annual Reviews Materials Science, Vol. 26, 1996, pages 299 – 331
- [CLA2000] David E. Clark, Diane C. Folz, Jon K. West, Processing materials with microwave energy, Materials Science and Engineering: A, Volume 287, Issue 2, 15 August 2000, Pages 153 - 158
- [DEL2005] G. E. Delregno, V. R. Mohan, S. Saha, Method of microwave processing ceramics and microwave hybrid heating system for same, US patent application no. WO2005027575 A3; 2005
- [FAN2008] Wei Fan, Jiachen Liua, Xin He, Wei Wan, Chang Liu, Effects of Substitution SiC for SiO₂ on Microwave Heating of ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂ System Composites, Key Engineering Materials, Vols. 368-372, 2008, p. 768-770
- [FLI2000] A. W. Fliflet, R. W. Bruce, R. P. Fischer, A study of millimetre wave sintering of fine-grained alumina compacts, IEEE Trans Plasma Sci, volume 28(3), 2000
- [FUK1990] H. Fukushima, T. Yamanaka, M. Matsui, Microwave heating of ceramics and its application to joining, Journal of Materials Research, 1990
- [GAB1998] Camelia Gabriel, Sami Gabriel, Edward H. Grant, Edward H. Grant, Ben S. J. Halstead, D. Michael P. Mingos, Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating, Chemical Society Reviews, Issue 3, 1998
- [GAO2003] H. Gao, Effect of adhesive composition on bond strength of green joined CePO₄-ZrO₂ ceramics, Scripta Materialia, Vol. 49, 2003
- [GAR2016] Beatriz Garcia-Baños, Jose M. Catalá-Civera, Felipe L. Peñaranda-Foix, Pedro Plaza-González, Gabriel Llorens-Vallés, In Situ Monitoring of Microwave Processing of Materials at High Temperatures through Dielectric Properties Measurement, Materials (Basel), 2016 May; 9(5): 349
- [GRI1921] A. A. Griffith, The phenomena of rupture and flow in solide, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, série A, vol. 221, 1921, p. 163 – 198
- [GUP2005] M. Gupta, W. L. E. Wong, Enhancing overall mechanical performance of metallic materials using two-directional microwave assisted rapid sintering, Scripta Materialia, Volume 52, Issue 6, March 2005, Pages 479-483

- [GUP2007] M. Gupta, E. Wong Wai Leong, *Microwaves and metals*, John Wiley and Sons, 2007
- [JAM2018] Guillaume Jamet, *Rapport interne Andra de stage*, 2018
- [JAN1992] Mark A. Janney, Clyde L. Calhoun, Hal D. Kimrey, *Microwave Sintering of Solid Oxide Fuel Cell Materials: I, Zirconia-8 mol% Ytria*, *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 75, Issue 2, 1992
- [JAS2012] D. Jasawant Cosme, *Quels sont les phénomènes en jeu dans un assemblage ?*, *Techniques de l'ingénieur*, 0765, 2012
- [JOL2012] P. Jollivet, P. Frugier, G. Parisot, J. P. Mestre, E. Brackx, S. Gin, S. Schumacher, *Effect of a clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68*, *Journal of Nuclear Materials*, 420, 2012, Pages 347-361
- [KUB2005] E. Kubel, *Advancement in microwave heating technology*, *Industrial heating*, vol. 62, 2005, p. 43 – 53
- [KUC1991] J. Kuczynski, E. Papirer, *Energie de surface et propriétés acido-basiques de surface des oxydes de zinc et de magnésium*, *European Polymer Journal*, 1991
- [LEO2010] Cristina Leonelli, Timothy J. Mason, *Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry*, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Volume 49, Issue 9, September 2010, Pages 885-900
- [LIA1985] S.Y. Liao, *Microwave Device and Circuits*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, p. 75–105, 1985
- [LIA1990] K. Liang, G. Orange, G. Fantozzi, *Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials*, 1990
- [LIN2009] Y.-J. Lin, S.-H. Tu, *Joining of mullite ceramics with yttrium aluminosilicate glass interlayers*, *Ceramics International*, Vol. 35, p. 1311 – 1315, 2009
- [LIN2017] Guo Lin, Tu HU, Chenhui Liu, Libo Zhang, Jinhui Peng, Li Yang, *Dielectric characterizations and microwave heating behavior of zinc compound in microwave field*, *Arab J Sci Eng*, 2017
- [MAC2016] Rodolphe Macaigne, Sylvain Marinel, Dominique Goeuriot, Christophe Meunier, Sébastien Saunier, Guillaume Riquet, *Microwave sintering of pure and TiO₂ doped MgAl₂O₄ ceramic using calibrated, contactless in-situ dilatometry*, *Ceramics International*, Volume 42, Issue 15, 15 November 2016, Pages 16997-17003
- [MAN2015] Ashis Kumar Mandal, Ranjan Sen, *Microwave absorption of barium borosilicate, zinc borate, Fe-doped alumina-phosphate glasses and its raw materials*, *Technologies* 2015, 3, 111-125
- [MAN2016] Ashis K. Mandal, Ranjan Sen, « *An overview on microwave processing of material: a special emphasis on glass melting* », *Materials and Manufacturing Processes*, 2016
- [MEE1985] T.T. Meek, R.D. Blake, *Ceramic-glass-ceramic seal by Microwave heating*, Patent No. 4,529,857, 1985

- [MER1998] Roger Meredith, Engineers' handbook of industrial Microwave heating, p.29, 1998
- [MET1983] A.C. Metaxas, R.J. Meredith, Industrial microwave heating, IEE power engineering series, no. 4., 1983
- [MEU2017] Christophe Meunier, Fei Zuo, Nathalie Peillon, In situ study on microwave sintering of ZTA ceramic: Effect of ZrO₂ content on densification, hardness, and toughness, Journal of the American Ceramic Society, Volume 100, Issue 3, 2017, Pages 929-936
- [MIS2016] Radha Raman Mishra, Apurbba Kumar Sharma, Microwave–material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing, Composites: Part A 81, 2016, Pages 78–97
- [MOU2003] A. J. Moulson, J. M. Herbert, Electroceramics : materials, properties, applications, Second Edition, John Wiley & Sons, 2003
- [OMR2017] M. Omran, T. Fabritius, E.-P. Heikkinen, G. Chen, Dielectric properties and carbothermic reduction of zinc oxide and zinc ferrite by microwave heating, R. Soc. open sci. 4: 170710, 2017
- [PAL1989] D. Palaith, R. Silbergliitt, Microwave joining of ceramics, American Ceramic Bulletin, Vol. 68, 1989, p. 1601 – 1606
- [PAR1991] S.S. Park, T.T. Meek, Characterisation of ZrO₂–Al₂O₃ composites sintered in a 2,45 GHz electromagnetic field, Journal of Materials Science, Vol. 26, 1991, p. 6309 – 6313
- [PAT1970] Lyle Patrick, W.J. Choyke, Static dielectric constant of SiC, Physical Review B, Volume 2, n°6, September 1970
- [PHU2018] Gia Phuoc Tran, Rapport interne Andra de stage, 2018
- [POZ2001] David M. Pozar, Microwave Engineering, Third Edition, John Wiley & Sons, 2009, p. 1 – 49
- [RAT2006] P. Rattanadecho, The simulation of microwave heating of wood using a rectangular wave guide: Influence of frequency and sample size, Chemical Engineering Science, Volume 61, Issue 14, July 2006, Pages 4798-4811
- [RAY2007] Propriétés physiques et électroniques du carbure de silicium (SiC), Christophe RAYNAUDRAY, Technique de l'ingénieur, 2007
- [SAH2009] N. Sahu, Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review, Indian J. Phys. 83 (4), 2009, Pages 493 - 502
- [SAL1999] Craig Saltiel, Ashim K. Datta, Heat and Mass Transfer in Microwave Processing, Advances in Heat Transfer, Volume 33, 1999, Pages 1-94
- [SHA1994] A.K. Sharma, M. S. Srinath, P. Kumar, Microwave joining of metallic materials, Indian patent application no. 1994/Del/20092009, 1994
- [SHA2000] James F. Shackelford, William Alexander, CRC Materials Science and Engineering Handbook, Third Edition, 2000, p.474

- [SIN2015] Satnam Singh, Dheeraj Gupta, Vivek Jain, Apurbba K. Sharma, Microwave Processing of Materials and Applications in Manufacturing Industries: A Review, Materials and Manufacturing Processes, Volume 30, Issue 1, 2015
- [SPA1964] M. Sparks, R. Loudon, C. Kittel, Ferromagnetic relaxation, Theory of the relaxation of the uniform precession and the degenerate spectrum in insulators at low temperatures, Physical Review, 1961
- [SPO1995] Mark S. Spatz, Daniel J. Skamser, D. Lynn Johnson, Thermal Stability of Ceramic Materials in Microwave Heating, Journal of the American Ceramic Society, Volume 78, Issue 4, 1995
- [SRI2011a] P. Srinivasa Rao, Ch Rajyasree, A. Ramesh Babu, P. Prabhu Teja, D. Krishna Rao, Effect of Bi_2O_3 proportion on physical, structural and electrical properties of zinc bismuth phosphate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 2011
- [SRI2011b] M. S. Srinath, Apurbba Kumar Sharma, Pradeep Kumar, Investigation on microstructural and mechanical properties of microwave processed dissimilar joints, Journal of Manufacturing Processes, Volume 13, Issue 2, August 2011, Pages 141-146
- [SRI2011c] M. S. Srinath, A. K. Sharma, P. Kumar, A novel route for joining of austenitic stainless steel (SS-316) using microwave energy, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 2011
- [STU2010] G. S. J. Sturm, G. D. Stefanidis, M. D. Verweij, T. D. T. Van Gerven, A. I. Stankiewicz, Design principles of microwave applicators for small-scale process equipment, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Volume 49, Issue 9, September 2010, Pages 912-922
- [SUT1992] Willard H. Sutton, Microwave Processing of Ceramics - An Overview, Materials Research Society, Volume 269 (Symposium L – Microwave Processing of Materials III), 1992
- [TAK2005] Y. Takeuchi, T. Abe, T. Kageyama, H. Sakai, RF dielectric properties of SiC ceramics and their application to design of HOM absorbers, Proceedings of 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, Tennessee
- [TEZ2017] F. Tezel, Synthesis, surface tension, optical and dielectric properties of bismuth oxide thin film, Materials Science-Poland, 2017
- [THO1999] E. T. Thostenson, T.-W. Chou, Microwave processing: fundamentals and applications, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 30, Issue 9, September 1999, Pages 1055-1071
- [TRA2013] Yvette Tran, Polymères aux Interfaces Planes, Journées de Chimie, ESPCI ParisTech, Mai 2013
- [WAN2008] W. Wang, J. Liu, Z. Li, W. Fan, Microwave joining of $95\text{Al}_2\text{O}_3$ using interlayer containing SiC, Key Engineering Materials, Vols. 368-372, 2008
- [WES1972] W.B. Westphal, A. Sils, Dielectric constant and loss data, MIT, Technical Report AFML-TR-72-39, April 1972

- [WOO1994] R. A. Woode, E. N. Ivanov, M. E. Tobar, D. G. Blair, Measurement of dielectric loss tangent of alumina at microwave frequencies and room temperature, *Electronics Letters*, Vol. 30, December 1994
- [XIA2018] Long Xia, Yanan Yang, Xinyu Zhang, Jian Zhang, Bo Zhong, Tao Zhang, Huatao Wang, Guangwu Wen, Crystal structure and wave-transparent properties of lithium aluminum silicate glass-ceramics, *Ceramics International*, April 2018
- [XIE1995] Z. Xie, Y. Huang, J. Wu, L. Zheng, Microwave debinding of a ceramic injection moulded body, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 14, 1995, p. 794 – 795
- [YAN2001] H. W. Yang, S. Gunasekaran, Temperature Profiles in a Cylindrical Model Food During Pulsed Microwave Heating, *Journal of Food Science*, Volume 66, Issue 7, 2006
- [ZAR1982] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Edition Masson, 1982
- [ZHA2003] H. Zhang, A.K. Datta, Microwave Power Absorption in Single - and Multiple - Item Foods, *Food and Bioproducts Processing*, Volume 81, Issue 3, September 2003, Pages 257-265
- [ZHO1995] L. Zhou, V.M. Puri, R.C. Anantheswaran, G. Yeh, Finite element modeling of heat and mass transfer in food materials during microwave heating — Model development and validation, *Journal of Food Engineering*, Volume 25, Issue 4, 1995, Pages 509-529
- [ZYM2011] Daniel Zymelka, Sébastien Saunier, Jérôme Molimard, Dominique Goeuriot, Contactless Monitoring of Shrinkage and Temperature Distribution during Hybrid Microwave Sintering, *Advanced Engineering Materials*, Volume 13, Issue 9, 2011
- [ZYM2012] Daniel Zymelka, *Suivi par méthode optique du frittage micro-ondes d'oxydes céramiques*, Thèse, EMSE, 2012

Annexes

Protocole de polissage des échantillons :

- Utiliser le disque de 40 μm avec les paramètres suivants : $t = 2 \text{ min}$; $P = 6 \text{ daN}$ ⁽¹⁾ pour 3 échantillons et $R = 150 \text{ rpm}$ tout en lubrifiant le disque avec de l'eau.
⁽¹⁾ : le tableau des correspondances des pressions appliquées selon le nombre d'échantillons placés donne une consigne de $6 \text{ daN}/3$ (nombre d'échantillons) = 2 daN , ce qui correspond à une pression de 255 g/cm^3 sur chaque échantillon. Ce dernier nombre correspond à une pression de 12 daN pour 6 échantillons, et donc pour trois seulement ceci correspond à la moitié.
- Puis utiliser le disque de $45\mu\text{m}$ avec une suspension adaptée Buehler Metadi Supreme Polycristalline Diamond Suspension $45 \mu\text{m}$ violet avec les mêmes paramètres que la première étape mais sans utiliser d'eau.
- On nettoie les échantillons et le porte-échantillon (sans les détacher) à l'eau puis on les met dans le bac à ultrason pendant trois minutes pour éliminer les particules diamantées qui peuvent être à la surface de l'échantillon.
- On poursuit le polissage avec les disques spécial céramiques et les suspensions adaptées Buehler Metadi Supreme Polycristalline Diamond Suspension (sans utiliser d'eau) dans l'ordre chronologique suivant ($30 \mu\text{m}$, $15 \mu\text{m}$, $9 \mu\text{m}$, $6 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$) avec les paramètres suivants (Mode 2V, 300 rpm , $t = 5 \text{ min}$ et $P = 6 \text{ daN}$).
Remarque : n'utilisez que $1 - 2 \text{ mL}$ de solution diamantée par polissage de 4 min soit $0,5 \text{ mL}$ toutes les 50 s . Ajouter du lubrifiant si nécessaire (si le disque est sec).
- Nettoyer à chaque fois le porte-échantillon et les échantillons (sans les enlever) à l'eau, les sécher avec le soufflet puis les observer à l'aide du microscope optique. Si il n'y a pas de rayures, poursuivre le polissage avec les disques suivants sinon reprendre avec le même disque.
- Pour finir, la finition du polissage des échantillons enrobés s'effectue avec le disque Cameo. Le disque est tout d'abord imprégner d'eau puis on utilise une solution ferrique. La solution ferrique est composée de $1/3$ de silice colloïdale (Buehler Masterpolish 2), de $1/3$ d'oxyde ferrique (Buehler Master Met 2) et de $1/3$ d'eau. 50 mL de solution est suffisant. Les paramètres de polissage sont les suivants : $t = 10 \text{ min}$, $P = 5 \text{ daN}$, mode VV et 120 rpm .
- Verser la solution jusqu'à la dernière minute puis à la dernière minute jusqu'à la fin du polissage, ne verser que de l'eau.
- Laver les échantillons et le porte-échantillons.
- Nettoyer à l'aide d'un chiffon humide la surface des échantillons puis séchez à l'aide du sèche-cheveux.

Les tableaux A.1. à A.6. présentés ci-dessous montrent les essais réalisés au spin coating.

Essai	Mode	Quantité depot (mL)	Vitesse de rotation (tr/min)	Mverre déposée après rotation (en g)	Observations
1	Statique	2.5	500	0.553	Au centre dépôt plus important et quelques trous
2	Statique	2.5	700	0.283	Au centre dépôt plus important et quelques trous
3	Statique	2.5	650	0.408	Au centre dépôt plus important et quelques trous
4	Dynamique	2.5	650	0.293	Au centre dépôt plus important moins marqué qu'en statique et quelques trous
5	Dynamique	3	800	0.175	Défaut au centre avec dépôt plus important et quelques trous

Tableau A.1. Essais réalisés pour le verre REL063 (%Ms = 70%)

Essai	Mode	Quantité depot (mL)	Vitesse de rotation (tr/min)	Mverre déposée après rotation (en g)	Observations
1	Statique	2.5	650	0.095	Tout petit trou au centre, effet un peu gondolé au centre dépôt plus important qu'au bord (mais moins marqué que dans le cas %Ms = 70%)
2	Statique	2.5	500	0.141	Tout petit trou au centre, effet un peu gondolé au centre dépôt plus important qu'au bord (mais moins marqué que dans le cas %Ms = 70%)
3	Statique	3	500	0.165	Tout petit trou au centre, effet un peu gondolé au centre dépôt plus important qu'au bord (mais moins marqué que dans le cas %Ms = 70%)
4	Statique	4.5	600	0.123	La solution a trop débordé de son support ; Tout petit trou au centre, effet un peu gondolé au centre dépôt plus important qu'au bord (mais moins marqué que dans le cas %Ms = 70%)
5	Statique	4	480	0.208	La solution a débordé un peu de son support ; Tout petit trou au centre, effet un peu gondolé au centre dépôt plus important qu'au bord (mais moins marqué que dans le cas %Ms = 70%)

Tableau A.2. Essais réalisés pour le verre REL063 (%Ms = 65%)

Essai	Mode	Quantité depot (mL)	Vitesse de rotation (tr/min)	Mverre déposée après rotation (en g)	Observations
1	Statique	2.5	600	0.097	Quantité de dépôt trop important, trop débordé ; dépôt uniforme
2	Statique	2	300	0.208	Quantité de dépôt trop important, trop débordé ; dépôt uniforme ; vitesse de rotation trop faible, bords semblent plus épais
3	Statique	2	300	Deuxième dépôt après 2	Cela ne marche pas du tout
4	Statique	1.5	300	0.217	Quantité de dépôt trop important, trop débordé
5	Dynamique	1.25	200	0.330	Au centre zone où le dépôt n'est pas uniforme
6	Statique	1.25	200	0.432	Vitesse trop faible, dépôt moins homogène ; bords plus épais car vitesse trop faible ne permet pas d'évacuer la matière

Tableau A.3. Essais réalisés pour le verre REL064 (%Ms = 70%)

Essai	Mode	Quantité depot (mL)	Vitesse de rotation (tr/min)	Mverre déposée après rotation (en g)	Observations
1	Statique	1.5	600	0.349	Au centre zone où la matière n'est pas homogène ; présence d'une légère bosse au centre
2	Statique	2.25	700	0.280	Plus du tout de zone non homogène au centre ; présence d'une légère bosse au centre
3	Statique	3	800	0.242	
4	Statique	3.25	650	0.330	
5	Dynamique	4	650	0.332	Zone non homogène au centre

Tableau A.4. Essais réalisés pour le verre REL064 (%Ms = 80%)

Essai	Mode	Quantité depot (mL)	Vitesse de rotation (tr/min)	Mverre déposée après rotation (en g)	Observations
1	Statique	1.5	600	0.136	Au centre, on a une très légère bosse beaucoup moins prononcé que pour %Ms=80%, sinon surface parfaite
2	Statique	2.5	700	0.120	Idem que essai 1, le dépôt a débordé un peu
3	Statique	2	300	0.407	Volume de dépôt la mieux adaptée, vitesse trop lente car bords semblent plus épais qu'au centre
4	Statique	2	450	0.217	Vitesse un tout petit peu trop lente, les bords ont un petit peu de mal à s'évacuer
5	Statique	2	500	0.197	Conditions optimaux, vitesse adaptée
6	Statique	2	600	0.160	Conditions optimaux, vitesse un peu mieux adaptée

Tableau A.5. Essais réalisés pour le verre REL064 (%Ms = 75%)

Essai	Mode	Quantité depot (mL)	Vitesse de rotation (tr/min)	Mverre déposée après rotation (en g)	Observations
1	Statique	3	500	0.126	Effet un petit peu gondolé légèrement au centre sinon dépôt parfait
2	Statique	3	450	0.177	Effet un petit peu gondolé légèrement au centre idem que essai 1, dépôt uniforme mais bords semblent plus épais
3	Statique	3	550	0.119	Idem que essai 1, pas de bords plus épais
4	Statique	3	300	0.340	Bords plus épais, effet gondolé au centre plus prononcé, dépôt un peu moins homogène qu'essais 1, 2 et 3

Tableau A.6. Essais réalisés pour le verre JM (%Ms = 65%)



SOCIETE FRANCAISE DE CERAMIQUE
CENTRE TECHNIQUE INDUSTRIEL DE LA CERAMIQUE

ASSOCIATION SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE RECONNUE D'UTILITE PUBLIQUE PAR DECRET DU 2 JANVIER 1930

6-8, RUE DE LA REUNION - LES ULIS - 91955 COURTABOEUF CEDEX - TEL : 01 56 56 70 00 - FAX : 01 64 46 20 28

E-mail : soc.fr.ceram@ceramique.fr - http : //www.ceramique.fr

V/Réf. Cde n° 2861L001339

N/Réf. 4762

Date de réception : 17/09/18

Date de réalisation des essais : 02/10/18

ECOLE DES MINES DE ST ETIENNE

Dominique GOEURIOT

Laboratoire Georges Friedel UMR5307

42023 ST ETIENNE Cedex

RAPPORT D'ESSAI N° XC1801889

Nature de l'essai : DOSAGE D'OXYGENE

N° SFC

25344

25345

Désignation de l'échantillon

3815 – SiC A10

3813 – SiC B10

Préparation des échantillons : Broyage vibro-broyeur WC + tamisage 100 µm

Sans préparation

Autres :

Appareillage :

Analyseur oxygène par IGF-NDIR

Courtaboeuf, le 2 octobre 2018

L'Ingénieur Responsable
Olivia LELLOUCHE

La Responsable du Service
Caractérisations

S. AUCLERC

Ce rapport comporte 2 pages

1/2

RESULTATS

Echantillons	Oxygène			
	Prise d'essai n° 1	Prise d'essai n° 2	Prise d'essai n° 3	Moyenne
25344	0.86	0.85	0.83	0.85
25345	1.1	1.1	1.1	1.1

Résultats exprimés en g pour 100 g

~ Fin de rapport d'essai ~

Echantillon n° Verre de scellement	Cycle thermique (température et temps de palier)	Dureté moyenne céramique (Vickers)	Dureté moyenne interface (Vickers)	Dureté moyenne verre (Vickers)
15 Solargill 5884	800°C -	1140 +/- 60	850 +/- 40	600 +/- 30
20 Solargill 5884	770°C 15 min	1050 +/- 50	800 +/- 40	630 +/- 30
25 Solargill 5884	800°C 15 min	-	830 +/- 40	580 +/- 30
22 Johnson Matthey	800°C 15 min	1050 +/- 50	820 +/- 40	600 +/- 30
24 Johnson Matthey	800°C 15 min	-	820 +/- 40	590 +/- 30
26 Johnson Matthey	770°C 15 min	-	790 +/- 40	580 +/- 30
32 REL064	635°C 5 min	-	700 +/- 40	550 +/- 30
34 REL064	680°C 5 min	-	570 +/- 30	540 +/- 30
31 REL063	700°C 5 min	-	760 +/- 40	590 +/- 30

36	750°C	-	-	660
RELO63	5 min			+/- 30

Tableau A.7. Dureté des échantillons d'assemblage de verres de scellement

Analyse du comportement des matériaux face à la fissuration

Dans le verre

Echantillon n° Verre de scellement	Cycle thermique (température et temps de palier)	F _L	F//	Commentaire
15 Solargill 5884	800°C -	20 – 50	5 – 15	½ présence de fissure dans la direction //
20 Solargill 5884	770°C 15 min	20 – 80	10 – 15	½ présence de fissure dans la direction //
25 Solargill 5884	800°C 15 min	35 - 70	5 - 15	Soit présence d'1 fissure // soit de 2 (mais jamais aucune des deux)
22 Johnson Matthey	800°C 15 min	20 – 25	30 – 60	Soit on a des fissures L soit des fissures // mais jamais les deux à la fois
24 Johnson Matthey	800°C 15 min	20 – 25	20 – 30	Soit on a des fissures L soit des fissures // mais jamais les deux à la fois
26 Johnson Matthey	770°C 15 min	15 – 25	15 – 25	Soit on a des fissures L soit des fissures // mais jamais les deux à la fois

32 REL64	635°C 5 min	50 – 70	15 – 30	Fissures ⊥ et // les deux à la fois dans chaque cas
34 REL64	680°C 5 min	50 – 70	20 – 40	Fissures ⊥ et // les deux à la fois dans chaque cas
31 REL63	700°C 5 min	20 – 40	10 – 20	Fissures ⊥ et // les deux à la fois dans chaque cas
36 REL63	750°C 5 min	25 – 40	10 – 15	Soit présence d'1 fissure // soit de 2 (mais jamais aucune des deux)

Tableau A.8. Comportement des verres face à la fissuration

A l'interface céramique/verre

Echantillon n° Verre de scellement	Cycle thermique (température et temps de palier)	F _⊥	F _{//}	Fissure dans la céramique ?	Autre
15 Solargill 5884	800°C -	35 – 45	20 – 30	Non	Fissure // se situe dans le verre
20 Solargill 5884	770°C 15 min	20	20	Non	Idem
25 Solargill 5884	800°C 15 min	45	20 – 35	Oui (petite)	Idem
22 Johnson Matthey	800°C 15 min	20	50	Non	Idem
24 Johnson Matthey	800°C 15 min	10 – 20	40 – 50	Oui (légère)	Idem
26 Johnson Matthey	770°C 15 min	20 – 35	30 – 40	Oui (petite)	Idem

32 REL64	635°C 5 min	50	20 – 30	Non	Fissures // très proches de l'interface
34 REL64	680°C 5 min	70	0	Oui (Petite)	Fissure // se situe dans le verre
31 REL63	700°C 5 min	50	20 – 30	Oui (légère)	Idem
36 REL63	750°C 5 min	30	30	Oui	Idem

Tableau A.9. Comportement de l'interface céramique/verre face à la fissuration

Status Alternate Quality Mark: Star Environment: Temperature (Non-ambient) Temp: 549.85 °C
 Chemical Formula: Mg₂Al₄Si₅O₁₈ Empirical Formula: Al₄Mg₂O₁₈Si₅ Weight %: Al18.45 Mg8.31 O49.23 Si24.01
 Atomic %: Al13.79 Mg6.90 O62.07 Si17.24 Compound Name: Magnesium Aluminum Silicate
 Alternate Name: cordierite, heated, hexagonal Entry Date: 09/01/1998 Last Modification Date: 09/01/2011
 Last Modifications: Reflections

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak I/Ic: 2.12 I/Ic - CW ND: 0.36

Crystal System: Hexagonal SPGR: P6/mcc (192)
 Author's Cell [a: 9.7936(2) Å c: 9.3385(2) Å Volume: 775.70 Å³ Z: 2.00 MolVol: 387.85 c/a: 0.954]
 Calculated Density: 2.504 g/cm³ Structural Density: 2.5 g/cm³ SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 30) R-factor: 0.05

Space Group: P6/mcc (192) Molecular Weight: 584.95 g/mol
 Crystal Data [XtlCell a: 9.794 Å XtlCell b: 9.794 Å XtlCell c: 9.339 Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 90.00°
 XtlCell γ: 120.00° XtlCell Vol: 775.70 Å³ XtlCell Z: 2.00 c/a: 0.954 a/b: 1.000 c/b: 0.954]
 Reduced Cell [RedCell a: 9.339 Å RedCell b: 9.794 Å RedCell c: 9.794 Å RedCell α: 120.00°
 RedCell β: 90.00° RedCell γ: 90.00° RedCell Vol: 775.70 Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Common Phase, Inorganic, Mineral Related Pearson Symbol: hP58.00 ANX: A2B3C6X18

Cross-Ref PDF #s: 00-048-1600 (Primary), 01-077-9856 (Alternate), 01-082-1540 (Alternate), 01-082-1884 (Primary),
 01-084-1219 (Alternate), 01-084-1220 (Alternate), 01-084-1221 (Alternate), 01-089-1485 (Alternate),
 01-089-1486 (Alternate), 04-002-2716 (Alternate), 04-008-7865 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997).
Structure	10.1111/j.1151-2916.1987.tb04954.x	"Structural aspects of the lattice thermal expansion of hexagonal cordierite". Predecki, P., Haas, J., Faber, J., Hitterman, R.L. J. Am. Ceram. Soc. 70, 175 (1987).

ANX: A2B3C6X18. Analysis: Al₄Mg₂O₁₈Si₅. Formula from original source: Mg₂Al₄Si₅O₁₈. ICSD
 Database Comments: Collection Code: 202177. Calculated Pattern Original Remarks: Mean T-O:1.720, 1.648. Temperature of
 Data Collection: 823 K. Wyckoff Sequence: m 12 f c(P6/MCC). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (194) - Mg₂Al₄Si₅O₁₈ - 01-084-1222 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
10.42142	8.481510	999	1	0	0		54.01334	1.696300	47	5	0	0	
18.10074	4.896800	207	1	1	0		54.24436	1.689620	119	2	2	4	
18.99083	4.669250	75	0	0	2		55.40069	1.657060	10	3	1	4	
20.93033	4.240750	3	2	0	0		55.65973	1.649960	10	3	2	3	
21.70899	4.090370	322	1	0	2		56.31634	1.632270	13	3	3	0	
26.35220	3.379240	341	1	1	2		57.02026	1.613780	10	2	1	5	
27.80658	3.205710	3	2	1	0		57.44514	1.602850	22	4	2	0	
28.40749	3.139250	405	2	0	2		57.91896	1.590860	48	4	1	3	
29.43432	3.032030	538	2	1	1		58.77885	1.569620	5	4	0	4	
31.62096	2.827170	4	3	0	0		59.32697	1.556420	11	0	0	6	
33.89120	2.642800	145	2	1	2		59.98841	1.540830	14	3	3	2	
36.67399	2.448400	36	2	2	0		60.42009	1.530850	2	1	0	6	
37.14545	2.418400	15	3	0	2		60.75018	1.523320	1	5	1	0	
38.22830	2.352350	2	3	1	0		61.07385	1.516020	1	4	2	2	
38.52986	2.334630	60	0	0	4		61.63986	1.503450	3	5	1	1	
39.47126	2.281090	9	3	1	1		62.04002	1.494710	37	3	2	4	
40.02294	2.250910	2	1	0	4		62.57130	1.483290	16	1	1	6	
40.35370	2.233220	13	2	1	3		63.63086	1.461120	17m	2	0	6	
41.61564	2.168370	30	2	2	2		63.63086	1.461120	17m	3	1	5	
42.60286	2.120380	3	4	0	0		64.26620	1.448200	33	5	1	2	
42.87883	2.107370	28	1	1	4		65.44027	1.425030	5	4	2	3	
43.01959	2.100800	61	3	1	2		66.03762	1.413580	8	6	0	0	
44.25019	2.045190	10	2	0	4		66.75500	1.400120	21	2	1	6	
46.64050	1.945790	30	3	2	0		67.06769	1.394350	2	4	3	0	
47.02868	1.930630	25	4	0	2		67.91176	1.379060	1	4	3	1	
47.70355	1.904880	8	3	2	1		68.29174	1.372310	4	5	0	4	
48.17863	1.887200	10	2	1	4		68.52137	1.368270	1	5	1	3	
48.46434	1.876740	75	3	1	3		69.10515	1.358130	14	5	2	0	
49.18769	1.850820	27	4	1	0		69.40813	1.352940	53	6	0	2	
50.21017	1.815500	28	4	1	1		69.73357	1.347420	4	3	2	5	
50.66753	1.800180	37	3	0	4		69.93746	1.343990	26	5	2	1	
53.19066	1.720580	10	4	1	2		70.31233	1.337740	1	3	3	4	

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
71.31338	1.321400	34	4	2	4		98.53979	1.016480	1	5	3	5	
71.73605	1.314650	16	4	1	5		99.09086	1.012300	2m	7	1	4	
71.80924	1.313490	17	2	2	6		99.09086	1.012300	2m	7	2	2	
72.40903	1.304080	13	5	2	2		99.30650	1.010680	1	6	3	3	
72.80114	1.298020	11	3	1	6		100.26150	1.003610	1	5	1	7	
73.10191	1.293420	4	6	1	0		100.61990	1.001000	4	3	2	8	
73.91498	1.281190	1	6	1	1		101.49002	0.994760	1m	6	1	6	
74.28171	1.275770	2	5	1	4		101.49002	0.994760	1m	6	2	5	
74.50354	1.272520	21	4	3	3		101.78360	0.992685	1	8	1	0	
75.74706	1.254690	9	4	0	6		102.57202	0.987187	3m	2	1	9	
76.45613	1.244810	8	5	2	3		102.57202	0.987187	3m	8	1	1	
77.42234	1.231670	23	2	1	7		103.16197	0.983143	2	7	2	3	
77.98386	1.224200	1	4	4	0		103.72178	0.979360	1	5	5	0	
78.58460	1.216340	1m	3	2	6		104.69670	0.972896	1	6	4	0	
78.58460	1.216340	1m	4	2	5		104.98965	0.970984	1m	6	3	4	
78.94880	1.211640	7	7	0	0		104.98965	0.970984	1m	8	1	2	
79.13937	1.209200	1	6	0	4		105.50436	0.967658	1	6	4	1	
80.09987	1.197100	15	4	3	4		105.87077	0.965316	3	8	0	4	
80.31698	1.194410	4	6	1	3		106.36030	0.962220	10m	4	4	6	
80.57699	1.191210	1	4	1	6		106.36030	0.962220	10m	5	0	8	
81.15491	1.184180	16	4	4	2		106.95595	0.958503	1	5	5	2	
81.46370	1.180470	1	5	1	5		107.34787	0.956087	1	5	3	6	
81.82494	1.176170	3	6	2	0		108.06573	0.951722	6m	5	2	7	
82.01372	1.173940	17m	5	2	4		108.06573	0.951722	6m	6	4	2	
82.01372	1.173940	17m	5	3	2		108.46943	0.949301	11m	3	1	9	
82.58085	1.167310	14m	0	0	8		108.46943	0.949301	11m	7	3	1	
82.58085	1.167310	14m	6	2	1		108.84183	0.947089	4	7	2	4	
83.53292	1.156410	2	1	0	8		109.06741	0.945759	3	8	1	3	
84.39156	1.146820	1	5	0	6		109.43645	0.943599	6	4	2	8	
84.96489	1.140540	7	6	2	2		110.27000	0.938792	5m	5	4	5	
85.43155	1.135500	2	1	1	8		110.27000	0.938792	5m	6	2	6	
85.81648	1.131390	4	6	1	4		110.95413	0.934920	2	7	3	2	
86.03081	1.129120	1	5	3	3		112.16225	0.928240	2m	1	0	10	
86.28831	1.126410	6m	2	0	8		112.16225	0.928240	2m	6	4	3	
86.28831	1.126410	6m	3	3	6		112.29888	0.927497	1	6	3	5	
86.57641	1.123400	1	7	1	0		112.68552	0.925408	2	8	2	0	
87.16521	1.117320	3m	4	2	6		112.99261	0.923763	1	9	0	2	
87.16521	1.117320	3m	4	3	5		113.53309	0.920898	2	8	2	1	
87.35700	1.115360	5	7	1	1		114.21877	0.917318	1	1	1	10	
88.86932	1.100250	1m	3	2	7		114.55843	0.915567	1	3	2	9	
88.86932	1.100250	1m	6	2	3		114.95661	0.913533	1	8	1	4	
89.05665	1.098420	6	5	2	5		115.25934	0.912000	4m	2	0	10	
90.07164	1.088660	6	5	1	6		115.25934	0.912000	4m	7	3	3	
90.54567	1.084190	3	4	4	4		115.47657	0.910907	1	7	1	6	
90.75538	1.082230	2	4	1	7		116.11030	0.907752	5	8	2	2	
91.13816	1.078680	6m	3	0	8		116.65472	0.905081	3	4	1	9	
91.13816	1.078680	6m	5	4	1		117.06001	0.903116	1	5	5	4	
91.49087	1.075440	3	5	3	4		117.69269	0.900088	1	6	0	8	
92.83850	1.063330	1	6	1	5		118.12655	0.898039	3	6	4	4	
93.03035	1.061640	4	6	3	1		118.43796	0.896582	2m	2	1	10	
93.19572	1.060190	9	8	0	0		118.43796	0.896582	2m	5	3	7	
93.47905	1.057720	5	5	4	2		118.76543	0.895062	1	4	3	8	
93.59780	1.056690	6	7	1	3		119.74392	0.890594	3	5	4	6	
93.94578	1.053690	5	2	2	8		120.07588	0.889103	5	6	5	0	
94.80215	1.046420	8m	3	1	8		120.53982	0.887040	1m	3	0	10	
94.80215	1.046420	8m	6	0	6		120.53982	0.887040	1m	8	2	3	
95.37559	1.041640	1	6	3	2		120.94522	0.885257	4m	5	2	8	
95.75202	1.038540	1	4	3	6		120.94522	0.885257	4m	6	5	1	
96.04103	1.036180	1	7	2	0		121.39317	0.883308	1	7	3	4	
96.32598	1.033870	1	8	0	2		121.63848	0.882250	1	6	2	7	
96.82559	1.029860	1	7	2	1		121.94600	0.880933	1	6	3	6	
97.39642	1.025340	6m	4	2	7		122.28547	0.879491	1	7	4	0	
97.39642	1.025340	6m	5	4	3		123.06660	0.876220	2m	8	0	6	
97.65549	1.023310	3m	4	0	8		123.06660	0.876220	2m	8	1	5	
97.65549	1.023310	3m	5	2	6		123.75032	0.873410	1	9	1	2	

Status Primary Quality Mark: Star Environment: Ambient Temp: 24.85 °C (Assigned by ICDD editor)
 Chemical Formula: Al (Al1.272 Si0.728 O4.864) Empirical Formula: Al2.272 O4.864 Si0.728
 Weight %: Al38.42 O48.77 Si12.81 Atomic %: Al28.89 O61.85 Si9.26 Compound Name: Aluminum Silicate
 Mineral Name: Mullite, syn Alternate Name: aluminum alumosilicate Entry Date: 09/01/1998
 Last Modification Date: 09/01/2016 Last Modifications: Quality

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak I/Ic: 0.85 I/Ic - CW ND: 0.22

Crystal System: Orthorhombic SPGR: Pbam (55)
 Author's Cell [a: 7.553(1) Å b: 7.686(1) Å c: 2.8864(7) Å Volume: 167.56 Å³ Z: 2.00 MolVol: 83.78
 c/a: 0.382 a/b: 0.983 c/b: 0.376] Calculated Density: 3.163 g/cm³ Structural Density: 3.16 g/cm³
 SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 32) R-factor: 0.027

Space Group: Pbam (55) Molecular Weight: 159.57 g/mol
 Crystal Data [XtlCell a: 7.553 Å XtlCell b: 7.686 Å XtlCell c: 2.886 Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 90.00°
 XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 167.56 Å³ XtlCell Z: 2.00 c/a: 0.382 a/b: 0.983 c/b: 0.375]
 Reduced Cell [RedCell a: 2.886 Å RedCell b: 7.553 Å RedCell c: 7.686 Å RedCell α: 90.00°
 RedCell β: 90.00° RedCell γ: 90.00° RedCell Vol: 167.56 Å³]

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	3	-x,-y,z	5	x+1/2,-y+1/2,-z	7	-x+1/2,y+1/2,-z
2	-x,-y,-z	4	x,y,-z	6	-x+1/2,y+1/2,z	8	x+1/2,-y+1/2,z

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Al	1	2a		0.0	0.0	0.0	1.0		
Al	2	4h		0.2379	0.2943	0.5	0.137		
Al	3	4h		0.3515	0.1589	0.5	0.499		
Si	4	4h		0.3515	0.1589	0.5	0.364		
O	5	4g		0.3735	0.2799	0.0	1.0		
O	6	4h		0.1421	0.0779	0.5	1.0		
O	7	2d		0.0	0.5	0.5	0.59		
O	8	4h		0.0493	0.4482	0.5	0.137		

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Inorganic, Mineral Related (Mineral, Synthetic) Mineral Classification: Sillimanite (Group), Class Member
 Pearson Symbol: oP15.73 ANX: A3X5

Cross-Ref PDF #'s: 04-014-4567 (Related Phase)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++ (2004).
Structure		"Structure refinement of 3:2-mullite ((Al ₂ O ₃) ₃ (Si O ₂) ₂)". Saalfeld, H., Guse, W. Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 1981, 145 (1981).

Database Comments: ANX: A3X5. Analysis: Al2.272 O4.864 Si0.728. Formula from original source: Al (Al1.272 Si0.728 O4.864).
 ICSD Collection Code: 100805. Calculated Pattern Original Remarks: R(isotropic)=0.048. Wyckoff Sequence: h4 g d a(PBAM). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (186) - Al (Al1.272 Si0.728 O4.864) - 01-083-1881 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Ka1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
16.44110	5.387180	484	1	1	0		47.26570	1.921500	10	0	4	0	
23.12505	3.843000	1	0	2	0		48.15014	1.888250	67	4	0	0	
23.53803	3.776500	31	2	0	0		48.86793	1.862180	8	1	4	0	
25.99283	3.425140	660	1	2	0		49.00617	1.857250	2	1	3	1	
26.27140	3.389450	999	2	1	0		49.43810	1.842030	96	3	1	1	
30.95564	2.886400	188	0	0	1		49.67727	1.833720	15	4	1	0	
33.23341	2.693590	385	2	2	0		50.80200	1.795730	16	3	3	0	
35.24652	2.544220	499	1	1	1		53.45916	1.712570	68	2	4	0	
37.02137	2.426220	134	1	3	0		53.84278	1.701270	81	3	2	1	
37.56122	2.392580	12	3	1	0		54.06745	1.694730	116	4	2	0	
38.99370	2.307920	9	0	2	1		57.57709	1.599490	155	0	4	1	
39.25281	2.293280	170	2	0	1		58.34881	1.580160	59	4	0	1	
40.85090	2.207180	604	1	2	1		58.97817	1.564790	15	1	4	1	
42.60750	2.120160	198	2	3	0		59.69120	1.547790	11	4	1	1	
42.90875	2.105970	32	3	2	0		60.68808	1.524730	391	3	3	1	
46.05166	1.969290	7	2	2	1		61.50965	1.506320	5	1	5	0	

01-083-1881

Sep 4, 2018 3:20 PM (utilisateur)

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
62.62063	1.482240	3	5	1	0		107.03093	0.958039	7	0	6	2	
63.06600	1.472840	4	2	4	1		107.84251	0.953071	7	1	8	0	
63.61529	1.461440	75	4	2	1		108.28167	0.950424	6m	1	6	2	
64.51573	1.443200	181	0	0	2		108.28167	0.950424	6m	3	7	1	
65.50543	1.423770	36	2	5	0		108.57699	0.948660	19m	4	7	0	
66.44543	1.405890	61	5	2	0		108.57699	0.948660	19m	6	0	2	
67.08458	1.394040	10	1	1	2		108.83219	0.947146	11	1	1	3	
69.57633	1.350080	15m	0	2	2		109.34627	0.944125	12	8	0	0	
69.57633	1.350080	15m	3	4	1		109.79572	0.941515	11m	6	1	2	
69.77033	1.346800	39m	2	0	2		109.79572	0.941515	11m	7	4	0	
69.77033	1.346800	39m	4	4	0		110.02807	0.940177	4	7	3	1	
70.45320	1.335410	115	1	5	1		110.57071	0.937082	4	8	1	0	
70.78512	1.329960	45	1	2	2		111.41449	0.932351	6	2	0	3	
70.91515	1.327840	63	2	1	2		111.64203	0.931092	5	2	8	0	
71.49118	1.318550	31	5	1	1		112.09181	0.928624	3	2	6	2	
71.90475	1.311980	16	3	5	0		112.52331	0.926282	14m	1	2	3	
72.59157	1.301250	9	5	3	0		112.52331	0.926282	14m	2	1	3	
73.92777	1.281000	13	0	6	0		113.17027	0.922817	14	6	5	1	
74.20628	1.276880	116	2	5	1		113.51125	0.921013	5	6	2	2	
74.53163	1.272110	44	2	2	2		113.87504	0.919105	5	4	5	2	
75.09696	1.263930	112m	1	6	0		114.27811	0.917011	1m	5	4	2	
75.09696	1.263930	112m	5	2	1		114.27811	0.917011	1m	8	2	0	
75.45425	1.258830	31	6	0	0		115.34307	0.911578	7	0	8	1	
76.64008	1.242280	19	6	1	0		116.45289	0.906067	1	2	2	3	
76.78106	1.240350	29	1	3	2		116.66909	0.905011	2	1	8	1	
77.11647	1.235790	9	3	1	2		117.35756	0.901686	2	4	7	1	
78.26766	1.220470	20	4	4	1		118.16383	0.897864	8m	3	8	0	
78.83448	1.213110	5	2	6	0		118.16383	0.897864	8m	6	6	0	
80.16511	1.196290	8	6	2	0		118.69195	0.895402	1	3	6	2	
80.42888	1.193030	22m	2	3	2		118.88763	0.894498	1m	1	3	3	
80.42888	1.193030	22m	4	5	0		118.88763	0.894498	1m	7	4	1	
80.63657	1.190480	8	3	2	2		119.28848	0.892660	3	3	1	3	
80.98212	1.186270	27	5	3	1		119.59057	0.891287	5	8	1	1	
82.27522	1.170870	1	0	6	1		119.95823	0.889630	5	6	3	2	
83.75838	1.153870	4m	0	4	2		120.28615	0.888165	5	5	7	0	
83.75838	1.153870	4m	6	0	1		120.74644	0.886129	1m	2	8	1	
84.40787	1.146640	11	4	0	2		120.74644	0.886129	1m	8	3	0	
84.85740	1.141710	1m	1	4	2		121.42925	0.883152	1	7	5	0	
84.85740	1.141710	1m	3	6	0		123.33064	0.875129	4	3	2	3	
85.56316	1.134090	4	4	1	2		123.64614	0.873835	1	8	2	1	
85.96459	1.129820	6	6	3	0		125.08749	0.868055	3	1	7	2	
86.43064	1.124920	5	3	3	2		126.29574	0.863373	1	5	5	2	
87.06481	1.118350	11	2	6	1		127.10727	0.860310	12	0	4	3	
88.37425	1.105130	7	6	2	1		127.52326	0.858765	2	7	1	2	
88.52978	1.103590	20	2	4	2		127.93208	0.857263	7m	3	8	1	
88.70731	1.101840	11	4	5	1		127.93208	0.857263	7m	4	0	3	
89.02075	1.098770	36m	4	2	2		128.20094	0.856284	5	4	8	0	
89.02075	1.098770	36m	5	4	1		128.73413	0.854363	3m	1	4	3	
90.29149	1.086580	4	1	7	0		128.73413	0.854363	3m	4	6	2	
91.27277	1.077440	1	5	5	0		129.58564	0.851351	4	2	7	2	
92.25519	1.068520	2	7	1	0		130.53438	0.848075	38m	1	9	0	
93.02694	1.061670	2	3	6	1		130.53438	0.848075	38m	3	3	3	
93.20830	1.060080	3	4	6	0		131.59639	0.844506	23	7	5	1	
93.87012	1.054340	4	2	7	0		132.01662	0.843122	2	7	2	2	
94.13265	1.052090	1	6	3	1		133.35471	0.838820	1	2	4	3	
94.49372	1.049020	1	3	4	2		134.03346	0.836698	7	4	2	3	
94.78072	1.046600	1	4	3	2		134.82823	0.834264	3	9	1	0	
95.32004	1.042100	2	1	5	2		135.25879	0.832968	3	2	9	0	
95.71665	1.038830	1	7	2	0		137.14943	0.827462	2	6	7	0	
96.30742	1.034020	1	5	1	2		137.83670	0.825534	32m	3	7	2	
98.48353	1.016910	20	1	7	1		137.83670	0.825534	32m	7	6	0	
98.92394	1.013560	17	2	5	2		139.92897	0.819900	5	9	2	0	
99.47637	1.009410	4	5	5	1		140.33425	0.818849	14	7	3	2	
99.79398	1.007050	38	5	2	2		142.21604	0.814137	5m	1	9	1	
99.87513	1.006450	38	3	7	0		142.21604	0.814137	5m	3	4	3	
100.47396	1.002060	12	7	1	1		142.66588	0.813051	11m	4	3	3	
101.44367	0.995089	19m	4	6	1		142.66588	0.813051	11m	8	4	1	
101.44367	0.995089	19m	7	3	0		143.60039	0.810844	20m	1	5	3	
102.11812	0.990339	13	2	7	1		143.60039	0.810844	20m	5	8	0	
102.27925	0.989216	21	6	4	1		144.51833	0.808740	2m	3	9	0	
102.94155	0.984647	20	4	4	2		144.51833	0.808740	2m	5	6	2	
104.07439	0.977004	1m	5	6	0		145.28802	0.807024	6m	5	1	3	
104.07439	0.977004	1m	7	2	1		145.28802	0.807024	6m	6	5	2	
104.53855	0.973934	2	6	5	0		146.45650	0.804502	6	8	5	0	
105.01872	0.970795	9	3	5	2		147.93218	0.801458	3	9	1	1	
105.69732	0.966422	5	5	3	2		148.50971	0.800309	7	2	9	1	
106.37414	0.962133	2	0	0	3		149.96117	0.797525	1	9	3	0	

Status Alternate Quality Mark: Indexed Environment: Ambient Temp: 24.85 °C Phase: α
 Chemical Formula: Al₂O₃ Empirical Formula: Al₂O₃ Weight %: Al52.93 O47.07 Atomic %: Al40.00 O60.00
 Compound Name: Aluminum Oxide Mineral Name: Corundum, syn
 Alternate Name: corundum (Cr-doped), syn, α -Al₂O₃, ruby, synf Entry Date: 09/01/2005
 Last Modification Date: 09/01/2011 Last Modifications: Reflections

Radiation: CuK α 1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak I/Ic: 0.92 I/Ic - CW ND: 0.92

Crystal System: Rhombohedral SPGR: R-3c (167)
 Author's Cell [a: 4.766649 Å c: 13.002258 Å Volume: 255.84 Å³ Z: 6.00 MolVol: 42.64 c/a: 2.728]
 Calculated Density: 3.971 g/cm³ Structural Density: 3.97 g/cm³ SS/FOM: F(30) = 999.9

Space Group: R-3c (167) Molecular Weight: 101.96 g/mol
 Crystal Data [XtlCell a: 4.767 Å XtlCell b: 4.767 Å XtlCell c: 13.002 Å XtlCell α : 90.00° XtlCell β : 90.00°
 XtlCell γ : 120.00° XtlCell Vol: 255.84 Å³ XtlCell Z: 6.00 c/a: 2.728 a/b: 1.000 c/b: 2.728]
 Reduced Cell [RedCell a: 4.767 Å RedCell b: 4.767 Å RedCell c: 5.134 Å RedCell α : 62.34°
 RedCell β : 62.34° RedCell γ : 60.00° RedCell Vol: 85.28 Å³]

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	4	y,-x+y,-z	7	-y,-x,z+1/2	10	-x,-x+y,-z+1/2
2	-x,-y,-z	5	-x+y,-x,z	8	y,x,-z+1/2	11	-x+y,y,z+1/2
3	-y,x-y,z	6	x-y,x,-z	9	x,x-y,z+1/2	12	x-y,-y,-z+1/2

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Al	1	12c	3.	0.0	0.0	0.352	1.0		6-a
O	2	18e	.2	0.306	0.0	0.25	1.0		4-a

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Cement and Hydration Product, Common Phase, Forensic, Inorganic, Metal & Alloy, Mineral Related (gem, Mineral, Synthetic), Pharmaceutical (Excipient), Superconducting Material

Mineral Classification: Corundum (Supergroup), corundum (Group) Pearson Symbol: hR10.00

Prototype Structure [Formula Order]: Al₂O₃ Prototype Structure [Alpha Order]: Al₂O₃

LPF Prototype Structure [Formula Order]: Al₂O₃,hR30,167 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Al₂O₃,hR30,167

ANX: A2X3

00-001-1243 (Deleted), 00-002-1227 (Deleted), 00-002-1373 (Deleted), 00-003-1033 (Deleted), 00-005-0712 (Alternate), 00-010-0173 (Primary), 00-011-0661 (Deleted), 00-042-1468 (Deleted), 00-043-1484 (Deleted), 00-046-1212 (Primary), 01-070-5679 (Alternate), 01-070-7049 (Alternate), 01-070-7050 (Alternate), 01-070-7346 (Alternate), 01-071-1683 (Alternate), 01-071-1684 (Alternate), 01-071-6478 (Alternate), 01-073-1512 (Alternate), 01-073-5928 (Alternate), 01-073-6190 (Alternate), 01-074-0323 (Alternate), 01-074-1081 (Alternate), 01-075-1862 (Alternate), 01-075-1863 (Alternate), 01-076-8186 (Alternate), 01-077-2135 (Alternate), 01-082-1399 (Alternate), 01-088-0826 (Alternate), 01-089-3072 (Alternate), 01-089-7715 (Alternate), 01-089-7716 (Alternate), 01-089-7717 (Alternate), 04-002-3621 (Alternate), 04-002-5941 (Alternate), 04-002-8135 (Alternate), 04-003-2497 (Alternate), 04-003-5819 (Alternate), 04-004-2852 (Primary), 04-004-5100 (Alternate), 04-004-5285 (Alternate), 04-004-5286 (Alternate), 04-004-5287 (Alternate), 04-004-5288 (Alternate), 04-004-5289 (Alternate), 04-004-5290 (Alternate), 04-004-5291 (Alternate), 04-004-5292 (Alternate), 04-004-5434 (Alternate), 04-004-8977 (Alternate), 04-005-4213 (Alternate), 04-005-4311 (Alternate), 04-005-4498 (Alternate), 04-005-4499 (Alternate), 04-005-4500 (Alternate), 04-005-4501 (Alternate), 04-005-4502 (Alternate), 04-005-4503 (Alternate), 04-005-4505 (Alternate), 04-006-0815 (Alternate), 04-006-2060 (Alternate), 04-006-3495 (Alternate), 04-006-9359 (Alternate), 04-006-9730 (Alternate), 04-007-1400 (Alternate), 04-007-4873 (Alternate), 04-007-5143 (Alternate), 04-007-9625 (Alternate), 04-007-9764 (Alternate), 04-007-9768 (Alternate), 04-007-9769 (Alternate), 04-007-9906 (Alternate), 04-008-3293 (Alternate), 04-010-6476 (Alternate), 04-010-6477 (Alternate), 04-012-1370 (Alternate), 04-012-1371 (Alternate), 04-012-1372 (Alternate), 04-012-1373 (Alternate), 04-013-1687 (Alternate), 04-014-1368 (Alternate), 04-014-8419 (Alternate), 04-015-7243 (Alternate), 04-015-8608 (Alternate), 04-015-8609 (Alternate), 04-015-8610 (Alternate), 04-015-8611 (Alternate), 04-015-8642 (Alternate), 04-015-8993 (Alternate), 04-015-8994 (Alternate), 04-015-8995 (Alternate), 04-015-8996 (Alternate)

Former PDF Numbers: 01-071-1123, 01-075-0782

References:

Type	DOI	Reference
------	-----	-----------

Primary Reference		Calculated from LPF using POWD-12++.
-------------------	--	--------------------------------------

Type	DOI	Reference
Structure	10.1063/1.325494	"High-pressure single-crystal structure determinations for ruby up to 90 kbar using an automatic diffractometer". D'Amour H., Schiferl D., Denner W., Schulz H., Holzapfel W.B. J. Appl. Phys. 49, 4411 (1978).

Database Comments: ANX: A2X3. General Comments: Birch-Murnaghan EOS: K0 = 2544 (20) kbar K'0 = 4.275. In Situ Condition: Atmosphere: A 4:1 methanol:ethanol mixture. Thin sheet of crystal was placed in Inconel 750x gasket of diamond-anvil cell. A 4:1 methanol:ethanol mixture was used as pressure-transmitting medium. Pressure was measured by fluorescence of sample. LPF Collection Code: 541593. Note: Reported rhombohedral cell has been transformed to hexagonal. Temperature of Data Collection: 298 K. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factor reported/abstracted. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (57) - Al2 O3 - 04-005-4497 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Ka1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
25.53980	3.484860	682	0	1	2		98.17877	1.019250	15	0	4	2	
35.10943	2.553840	999	1	0	4		100.91674	0.998856	80	2	1	10	
37.71266	2.383320	462	1	1	0		102.69022	0.986372	2	1	1	12	
41.64237	2.167040	4	0	0	6		103.09105	0.983626	14	4	0	4	
43.28809	2.088390	965	1	1	3		104.43149	0.974639	1	1	3	7	
46.10217	1.967250	14	2	0	2		109.27612	0.944535	3	3	2	1	
52.47235	1.742430	454	0	2	4		109.68125	0.942177	2	1	2	11	
57.42556	1.603350	878	1	1	6		110.76356	0.935992	21	3	1	8	
59.63391	1.549140	22	2	1	1		113.84116	0.919282	14	2	2	9	
61.02262	1.517170	30	1	2	2		115.81137	0.909234	67	3	2	4	
61.24065	1.512290	63	0	1	8		116.44942	0.906084	23	0	1	14	
66.40702	1.406610	319	2	1	4		117.54050	0.900812	37	4	1	0	
68.08289	1.376010	479	3	0	0		119.90633	0.889863	2	2	3	5	
70.30207	1.337910	10	1	2	5		121.70529	0.881963	22	1	4	3	
74.20356	1.276920	11	2	0	8		124.29287	0.871215	13	0	4	8	
76.79497	1.240160	129	1	0	10		127.38760	0.859267	72	1	3	10	
77.14235	1.235440	70	1	1	9		129.60567	0.851281	28	0	3	12	
80.29351	1.194700	7	2	1	7		130.86792	0.846943	28	2	0	14	
80.54031	1.191660	48	2	2	0		131.83932	0.843704	2	3	2	7	
83.07474	1.161620	5	0	3	6		132.35410	0.842022	2	2	1	13	
84.19280	1.149020	38	2	2	3		135.64868	0.831808	103	1	4	6	
84.96857	1.140500	2	1	3	1		138.99111	0.822382	1	3	1	11	
86.17882	1.127560	28	3	1	2		140.56398	0.818259	3	2	3	8	
86.37040	1.125550	20	1	2	8		142.02127	0.814612	13	1	1	15	
88.88056	1.100140	52	0	2	10		144.69778	0.808336	39	4	0	10	
90.61723	1.083520	14	0	0	12		147.82344	0.801677	1	2	2	12	
91.00726	1.079890	59	1	3	4		148.56462	0.800201	26	0	5	4	
94.63221	1.047850	3	3	1	5		149.68095	0.798051	44	1	2	14	
95.06743	1.044200	116	2	2	6								

Status Primary Quality Mark: Indexed Environment: Ambient Temp: 24.85 °C (Assigned by ICDD editor)
 Phase: 27T phase. Chemical Formula: Si C Empirical Formula: C Si Weight %: C29.95 Si70.05
 Atomic %: C50.00 Si50.00 Compound Name: Silicon Carbon Mineral Name: Moissanite-27H, syn
 Entry Date: 09/01/2005 Last Modification Date: 09/01/2011 Last Modifications: Reflections

Radiation: CuK α 1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak I/Ic: 0.89 I/Ic - CW ND: 0.69

Crystal System: Hexagonal SPGR: P3m1 (156)

Author's Cell [a: 3.079 Å c: 67.996 Å Volume: 558.26 Å³ Z: 27.00 MolVol: 20.68 c/a: 22.084]

Calculated Density: 3.22 g/cm³ Structural Density: 3.22 g/cm³ Color: Black bluish SS/FOM: F(30) = 999.9

Space Group: P3m1 (156) Molecular Weight: 40.10 g/mol

Crystal Data [XtlCell a: 3.079 Å XtlCell b: 3.079 Å XtlCell c: 67.996 Å XtlCell α : 90.00° XtlCell β : 90.00°

XtlCell γ : 120.00° XtlCell Vol: 558.26 Å³ XtlCell Z: 27.00 c/a: 22.084 a/b: 1.000 c/b: 22.084]

Reduced Cell [RedCell a: 3.079 Å RedCell b: 3.079 Å RedCell c: 67.996 Å RedCell α : 90.00°

RedCell β : 90.00° RedCell γ : 120.00° RedCell Vol: 558.26 Å³]

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator		
1	x,y,z	2	-y,x-y,z	3	-x+y,-x,z	4	-y,-x,z	5	x,x-y,z	6	-x+y,y,z

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Si	1	1a	3m.	0.0	0.0	0.0	1.0		4-a
Si	2	1a	3m.	0.0	0.0	0.07407	1.0		4-a
Si	3	1a	3m.	0.0	0.0	0.22222	1.0		4-a
Si	4	1a	3m.	0.0	0.0	0.33333	1.0		4-a
Si	5	1a	3m.	0.0	0.0	0.44444	1.0		4-a
Si	6	1a	3m.	0.0	0.0	0.55555	1.0		4-a
Si	7	1a	3m.	0.0	0.0	0.66666	1.0		4-a
Si	8	1a	3m.	0.0	0.0	0.77777	1.0		4-a
Si	9	1a	3m.	0.0	0.0	0.92592	1.0		4-a
Si	10	1c	3m.	0.66666	0.33333	0.11111	1.0		4-a
Si	11	1c	3m.	0.66666	0.33333	0.18518	1.0		4-a
Si	12	1c	3m.	0.66666	0.33333	0.25925	1.0		4-a
Si	13	1c	3m.	0.66666	0.33333	0.4074	1.0		4-a
Si	14	1c	3m.	0.66666	0.33333	0.48148	1.0		4-a
Si	15	1c	3m.	0.66666	0.33333	0.62963	1.0		4-a
Si	16	1c	3m.	0.66666	0.33333	0.7037	1.0		4-a
Si	17	1c	3m.	0.66666	0.33333	0.85185	1.0		4-a
Si	18	1c	3m.	0.66666	0.33333	0.96296	1.0		4-a
Si	19	1b	3m.	0.33333	0.66666	0.03703	1.0		4-a
Si	20	1b	3m.	0.33333	0.66666	0.14814	1.0		4-a
Si	21	1b	3m.	0.33333	0.66666	0.29629	1.0		4-a
Si	22	1b	3m.	0.33333	0.66666	0.37037	1.0		4-a
Si	23	1b	3m.	0.33333	0.66666	0.51851	1.0		4-a
Si	24	1b	3m.	0.33333	0.66666	0.59259	1.0		4-a
Si	25	1b	3m.	0.33333	0.66666	0.74074	1.0		4-a
Si	26	1b	3m.	0.33333	0.66666	0.81481	1.0		4-a
Si	27	1b	3m.	0.33333	0.66666	0.88888	1.0		4-a
C	28	1a	3m.	0.0	0.0	0.02777	1.0		4-a
C	29	1a	3m.	0.0	0.0	0.10185	1.0		4-a
C	30	1a	3m.	0.0	0.0	0.25	1.0		4-a
C	31	1a	3m.	0.0	0.0	0.36111	1.0		4-a
C	32	1a	3m.	0.0	0.0	0.47222	1.0		4-a
C	33	1a	3m.	0.0	0.0	0.58333	1.0		4-a
C	34	1a	3m.	0.0	0.0	0.69444	1.0		4-a
C	35	1a	3m.	0.0	0.0	0.80555	1.0		4-a
C	36	1a	3m.	0.0	0.0	0.9537	1.0		4-a
C	37	1c	3m.	0.66666	0.33333	0.13888	1.0		4-a
C	38	1c	3m.	0.66666	0.33333	0.21296	1.0		4-a
C	39	1c	3m.	0.66666	0.33333	0.28703	1.0		4-a
C	40	1c	3m.	0.66666	0.33333	0.43518	1.0		4-a
C	41	1c	3m.	0.66666	0.33333	0.50925	1.0		4-a
C	42	1c	3m.	0.66666	0.33333	0.6574	1.0		4-a
C	43	1c	3m.	0.66666	0.33333	0.73148	1.0		4-a
C	44	1c	3m.	0.66666	0.33333	0.87963	1.0		4-a
C	45	1c	3m.	0.66666	0.33333	0.99074	1.0		4-a
C	46	1b	3m.	0.33333	0.66666	0.06481	1.0		4-a
C	47	1b	3m.	0.33333	0.66666	0.17592	1.0		4-a
C	48	1b	3m.	0.33333	0.66666	0.32407	1.0		4-a
C	49	1b	3m.	0.33333	0.66666	0.39814	1.0		4-a
C	50	1b	3m.	0.33333	0.66666	0.54629	1.0		4-a
C	51	1b	3m.	0.33333	0.66666	0.62037	1.0		4-a
C	52	1b	3m.	0.33333	0.66666	0.76851	1.0		4-a
C	53	1b	3m.	0.33333	0.66666	0.84259	1.0		4-a
C	54	1b	3m.	0.33333	0.66666	0.91666	1.0		4-a

04-007-1598

Aug 28, 2018 3:36 PM (utilisateur)

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric

Subfiles: Inorganic, Metal & Alloy, Mineral Related (Mineral, Synthetic) Pearson Symbol: hP54.00

Prototype Structure [Formula Order]: Si C Prototype Structure [Alpha Order]: C Si

LPF Prototype Structure [Formula Order]: Si C,hP54,156 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: C Si,hP54,156

ANX: AX

Former PDF Numbers: 01-089-3843

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from LPF using POWD-12++.
Structure		"A study of a silicon-carbide crystal containing a new polytype, 27 H". Mitchell R.S., Barakat N., El Shazly E.M. Z. Kristallogr., Kristalgeom., Kristallphys., Kristallchem. 111, 63 (1958).

Database Comments: ANX: AX. LPF Collection Code: 1251336. Polymorphism: 27T phase. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factor reported/abstracted.

d-Spacings (121) - Si C - 04-007-1598 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
1.29816	67.996000	1	0	0	1		60.04556	1.539500	617m	1	1	0	
2.59648	33.998000	1	0	0	2		61.20121	1.513170	13	0	1	37	
3.89514	22.665300	1	0	0	3		62.45230	1.485830	1	1	0	38	
5.19429	16.999000	1	0	0	4		63.72247	1.459240	26	0	1	39	
6.49412	13.599200	1	0	0	5		65.01088	1.433400	140	1	0	40	
7.79476	11.332700	1	0	0	6		66.31811	1.408280	124	0	1	41	
9.09646	9.713710	1	0	0	7		67.64432	1.383860	18	0	1	42	
10.39930	8.499500	1	0	0	8		68.98973	1.360120	1m	0	0	50	
11.70350	7.555110	1	0	0	9		68.98973	1.360120	1m	0	1	43	
13.00922	6.799600	1	0	0	10		70.35398	1.337050	6	0	1	44	
14.31665	6.181450	1	0	0	11		70.83413	1.329160	25	0	2	4	
15.62594	5.666330	1	0	0	12		70.97421	1.326880	10m	0	2	5	
16.93729	5.230460	1	0	0	13		70.97421	1.326880	10m	1	1	26	
18.25086	4.856860	1	0	0	14		71.14521	1.324110	8	0	2	6	
19.56687	4.533070	1	0	0	15		71.34699	1.320860	22	0	2	7	
20.88551	4.249750	1	0	0	16		71.57950	1.317140	39	0	2	8	
22.20696	3.999760	1	0	0	17		71.80797	1.313510	439m	1	1	27	
23.53133	3.777560	1	0	0	18		71.80797	1.313510	439m	2	0	9	
24.85895	3.578740	1	0	0	19		72.13679	1.308330	11m	0	0	52	
26.18999	3.399800	1	0	0	20		72.13679	1.308330	11m	0	2	10	
27.52466	3.237900	1	0	0	21		72.81481	1.297810	10	0	2	12	
28.86304	3.090730	1	0	0	22		73.19925	1.291940	51m	0	1	46	
30.20552	2.956350	1	0	0	23		73.19925	1.291940	51m	0	2	13	
31.55224	2.833170	1	0	0	24		73.61417	1.285680	40	0	2	14	
33.68728	2.658330	44	0	1	2		74.05795	1.279070	7	0	2	15	
33.81962	2.648230	65	0	1	3		74.56523	1.271620	11	0	1	47	
34.00414	2.634280	335	0	1	4		75.03430	1.264830	2	0	2	17	
34.24002	2.616670	110	0	1	5		75.42890	1.259190	29m	0	0	54	
34.52652	2.595610	66	0	1	6		75.42890	1.259190	29m	1	1	31	
34.86237	2.571370	232	0	1	7		75.56641	1.257240	23	0	2	18	
35.24638	2.544230	304	0	1	8		76.12776	1.249360	9	0	2	19	
35.62036	2.518370	999m	0	0	27		76.71744	1.241220	6	0	2	20	
35.62036	2.518370	999m	0	1	9		77.33669	1.232820	2	0	2	21	
36.15375	2.482430	53	0	1	10		77.47532	1.230960	3	0	1	49	
36.67384	2.448410	5	0	1	11		77.98386	1.224200	2	0	2	22	
37.23659	2.412690	85	0	1	12		78.65946	1.215370	8m	0	0	56	
37.83986	2.375600	416	0	1	13		78.65946	1.215370	8m	0	2	23	
38.48257	2.337390	342	0	1	14		78.96282	1.211460	7	1	0	50	
39.16286	2.298340	48	0	1	15		79.36327	1.206350	1	0	2	24	
39.87922	2.258690	2	0	1	16		80.09585	1.197150	1	0	2	25	
40.63017	2.218660	14	0	1	17		80.47195	1.192500	1	1	0	51	
41.41441	2.178440	139	0	1	18		80.85616	1.187800	1	0	2	26	
42.23031	2.138220	58	0	1	19		82.00438	1.174050	1	0	1	52	
43.07686	2.098140	40	0	1	20		82.46121	1.168700	1	0	2	28	
43.95248	2.058350	10	0	1	21		83.30619	1.158980	1	0	2	29	
44.85613	2.018960	16	0	1	22		83.56124	1.156090	1	0	1	53	
45.78688	1.980060	51	1	0	23		84.17928	1.149170	2	0	2	30	
46.74330	1.941750	8	0	1	24		85.08008	1.139290	11	0	2	31	
47.72484	1.904080	5	0	1	25		86.00904	1.129350	4m	0	2	32	
48.73050	1.867110	2	0	1	26		86.00904	1.129350	4m	1	1	41	
50.81109	1.795430	2	1	0	28		86.74976	1.121600	1	1	0	55	
51.88421	1.760790	6	1	0	29		86.96662	1.119360	2	0	2	33	
52.97881	1.726960	9	0	1	30		87.95329	1.109330	10	0	2	34	
54.09438	1.693950	60	0	1	31		88.38332	1.105040	1	1	0	56	
55.23024	1.661770	19	0	1	32		88.96850	1.099280	14	0	2	35	
56.38557	1.630430	12	1	0	33		90.01267	1.089220	33	0	2	36	
57.56096	1.599900	49	1	0	34		91.08618	1.079160	3	0	2	37	
58.75543	1.570190	68	1	0	35		91.73663	1.073200	4	0	1	58	
60.04556	1.539500	617m	0	1	36		92.18943	1.069110	1	0	2	38	

04-007-1598

Aug 28, 2018 3:36 PM (utilisateur)

<u>2θ (°)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>*</u>	<u>2θ (°)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>*</u>
93.32279	1.059080	7	0	2	39		95.21399	1.042980	1	1	0	60	
94.48782	1.049070	37	0	2	40								

Status Alternate Quality Mark: Blank Environment: Ambient Temp: 24.85 °C (Assigned by ICDD editor)
Phase: 87R phase. Chemical Formula: Si C Empirical Formula: C Si Weight %: C29.95 Si70.05
Atomic %: C50.00 Si50.00 Compound Name: Silicon Carbon Mineral Name: Moissanite-87R Entry Date: 09/01/2005
Last Modification Date: 09/01/2011 Last Modifications: Reflections

Radiation: CuK α 1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak I/Ic: 0.89 I/Ic - CW ND: 0.69

Crystal System: Rhombohedral SPGR: R3m (160)
Author's Cell [a: 3.079 Å c: 219.099 Å Volume: 1798.83 Å³ Z: 87.00 MolVol: 20.68 c/a: 71.159]
Calculated Density: 3.22 g/cm³ Structural Density: 3.22 g/cm³ Color: Dark blue SS/FOM: F(30) = 240.0(0.0029, 43)

Space Group: R3m (160) Molecular Weight: 40.10 g/mol
Crystal Data [XtlCell a: 3.079 Å XtlCell b: 3.079 Å XtlCell c: 219.099 Å XtlCell α : 90.00° XtlCell β : 90.00°
XtlCell γ : 120.00° XtlCell Vol: 1798.83 Å³ XtlCell Z: 87.00 c/a: 71.159 a/b: 1.000 c/b: 71.159]
Reduced Cell [RedCell a: 3.079 Å RedCell b: 3.079 Å RedCell c: 73.054 Å RedCell α : 88.79°
RedCell β : 88.79° RedCell γ : 60.00° RedCell Vol: 599.60 Å³]

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator		
1	x,y,z	2	-y,-x,-z	3	-x+y,-x,z	4	-y,-x,z	5	x,x-y,z	6	-x+y,y,z

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Si	1	3a	3m	0.0	0.0	0.0	1.0		4-a
Si	2	3a	3m	0.0	0.0	0.02298	1.0		4-a
Si	3	3a	3m	0.0	0.0	0.06896	1.0		4-a
Si	4	3a	3m	0.0	0.0	0.09195	1.0		4-a
Si	5	3a	3m	0.0	0.0	0.13793	1.0		4-a
Si	6	3a	3m	0.0	0.0	0.16092	1.0		4-a
Si	7	3a	3m	0.0	0.0	0.20689	1.0		4-a
Si	8	3a	3m	0.0	0.0	0.22988	1.0		4-a
Si	9	3a	3m	0.0	0.0	0.27586	1.0		4-a
Si	10	3a	3m	0.0	0.0	0.29885	1.0		4-a
Si	11	3a	3m	0.0	0.0	0.34482	1.0		4-a
Si	12	3a	3m	0.0	0.0	0.37931	1.0		4-a
Si	13	3a	3m	0.0	0.0	0.41379	1.0		4-a
Si	14	3a	3m	0.0	0.0	0.44827	1.0		4-a
Si	15	3a	3m	0.0	0.0	0.48275	1.0		4-a
Si	16	3a	3m	0.0	0.0	0.51724	1.0		4-a
Si	17	3a	3m	0.0	0.0	0.55172	1.0		4-a
Si	18	3a	3m	0.0	0.0	0.5862	1.0		4-a
Si	19	3a	3m	0.0	0.0	0.62069	1.0		4-a
Si	20	3a	3m	0.0	0.0	0.65517	1.0		4-a
Si	21	3a	3m	0.0	0.0	0.70114	1.0		4-a
Si	22	3a	3m	0.0	0.0	0.72413	1.0		4-a
Si	23	3a	3m	0.0	0.0	0.77011	1.0		4-a
Si	24	3a	3m	0.0	0.0	0.7931	1.0		4-a
Si	25	3a	3m	0.0	0.0	0.83908	1.0		4-a
Si	26	3a	3m	0.0	0.0	0.86206	1.0		4-a
Si	27	3a	3m	0.0	0.0	0.90804	1.0		4-a
Si	28	3a	3m	0.0	0.0	0.93103	1.0		4-a
Si	29	3a	3m	0.0	0.0	0.97701	1.0		4-a
C	30	3a	3m	0.0	0.0	0.00862	1.0		4-a
C	31	3a	3m	0.0	0.0	0.0316	1.0		4-a
C	32	3a	3m	0.0	0.0	0.07758	1.0		4-a
C	33	3a	3m	0.0	0.0	0.10057	1.0		4-a
C	34	3a	3m	0.0	0.0	0.14655	1.0		4-a
C	35	3a	3m	0.0	0.0	0.16954	1.0		4-a
C	36	3a	3m	0.0	0.0	0.21551	1.0		4-a
C	37	3a	3m	0.0	0.0	0.2385	1.0		4-a
C	38	3a	3m	0.0	0.0	0.28448	1.0		4-a
C	39	3a	3m	0.0	0.0	0.30747	1.0		4-a
C	40	3a	3m	0.0	0.0	0.35344	1.0		4-a
C	41	3a	3m	0.0	0.0	0.38793	1.0		4-a
C	42	3a	3m	0.0	0.0	0.42241	1.0		4-a
C	43	3a	3m	0.0	0.0	0.45689	1.0		4-a
C	44	3a	3m	0.0	0.0	0.49137	1.0		4-a
C	45	3a	3m	0.0	0.0	0.52586	1.0		4-a
C	46	3a	3m	0.0	0.0	0.56034	1.0		4-a
C	47	3a	3m	0.0	0.0	0.59482	1.0		4-a
C	48	3a	3m	0.0	0.0	0.62931	1.0		4-a
C	49	3a	3m	0.0	0.0	0.66379	1.0		4-a
C	50	3a	3m	0.0	0.0	0.70977	1.0		4-a
C	51	3a	3m	0.0	0.0	0.73275	1.0		4-a
C	52	3a	3m	0.0	0.0	0.77873	1.0		4-a
C	53	3a	3m	0.0	0.0	0.80172	1.0		4-a
C	54	3a	3m	0.0	0.0	0.8477	1.0		4-a
C	55	3a	3m	0.0	0.0	0.87069	1.0		4-a

04-007-1592

Aug 28, 2018 3:34 PM (utilisateur)

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
C	56	3a	3m	0.0	0.0	0.91666	1.0		4-a
C	57	3a	3m	0.0	0.0	0.93965	1.0		4-a
C	58	3a	3m	0.0	0.0	0.98563	1.0		4-a

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric - Pyro / Piezo (p), Piezo (2nd Harm.)

Subfiles: Inorganic, Metal & Alloy, Mineral Related (Mineral, Natural) Pearson Symbol: hR58.00

Prototype Structure [Formula Order]: Si C Prototype Structure [Alpha Order]: C Si

LPF Prototype Structure [Formula Order]: Si C,hR174,160 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: C Si,hR174,160

ANX: NO

Cross-Ref PDF #'s: 01-089-2226 (Alternate), 04-007-1605 (Primary) Former PDF Numbers: 01-076-6601

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference Structure		Calculated from LPF using POWD-12++. "STUDIES ON SILICON CARBIDE". Ramsdell L.S. Am. Mineral. 32, 64 (1947).

ANX: NO. LPF Collection Code: 1251329. Polymorphism: 87R phase. Sample Source or Locality: Specimen unknown. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factor reported/abstracted. Significant Warning: LPF Editor Comment: according to Structure Reports 11,226 cell parameters are expressed in kX instead of angstrom as indicated. Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (196) - Si C - 04-007-1592 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Ka1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
1.20862	73.033000	1	0	0	3		40.92372	2.203420	26	0	1	56	
2.41738	36.516500	1	0	0	6		41.41421	2.178450	128	1	0	58	
3.62641	24.344300	1	0	0	9		41.66410	2.165960	94	0	1	59	
4.83584	18.258200	1	0	0	12		42.17306	2.140990	1	1	0	61	
6.04580	14.606600	1	0	0	15		42.43183	2.128530	7	0	1	62	
7.25642	12.172200	1	0	0	18		42.95820	2.103660	1	1	0	64	
8.46788	10.433300	1	0	0	21		43.22569	2.091260	4	0	1	65	
9.68030	9.129120	1	0	0	24		43.76883	2.066560	1	1	0	67	
10.89379	8.114780	1	0	0	27		44.04456	2.054260	5	0	1	68	
12.10851	7.303300	1	0	0	30		44.60412	2.029780	2	1	0	70	
13.32460	6.639360	1	0	0	33		44.88777	2.017610	24	0	1	71	
14.54219	6.086080	1	0	0	36		45.46277	1.993420	46	1	0	73	
15.76144	5.617920	1	0	0	39		45.75416	1.981400	18	0	1	74	
16.98249	5.216640	1	0	0	42		46.34440	1.957530	1	1	0	76	
18.20546	4.868870	1	0	0	45		46.64329	1.945680	2	0	1	77	
19.43057	4.564560	1	0	0	48		47.24796	1.922180	1	1	0	79	
20.65788	4.296060	1	0	0	51		47.55376	1.910530	1	0	1	80	
21.88762	4.057390	1	0	0	54		48.17266	1.887420	1	1	0	82	
23.11992	3.843840	1	0	0	57		48.48551	1.875970	1	0	1	83	
24.35492	3.651650	1	0	0	60		49.11808	1.853280	1	1	0	85	
25.59282	3.477760	1	0	0	63		49.43752	1.842050	1	0	1	86	
26.83375	3.319680	1	0	0	66		50.08334	1.819800	1	1	0	88	
28.07786	3.175350	1	0	0	69		50.40943	1.808790	1	0	1	89	
29.32543	3.043040	1	0	0	72		51.06798	1.787000	1	1	0	91	
30.57651	2.921320	1	0	0	75		51.40043	1.776220	1	0	1	92	
33.62203	2.663340	9m	0	1	5		52.07139	1.754900	1	1	0	94	
33.62203	2.663340	9m	1	0	4		52.40987	1.744360	1	0	1	95	
34.07973	2.628610	335m	0	1	14		53.09315	1.723510	2	1	0	97	
34.07973	2.628610	335m	1	0	13		53.43794	1.713200	1	0	1	98	
34.23112	2.617330	177	1	0	16		60.04556	1.539500	568m	1	1	0	
34.49459	2.597940	35	1	0	19		60.04556	1.539500	568m	1	1	6	
34.80106	2.575760	26	1	0	22		62.50237	1.484760	1	1	1	39	
35.14936	2.551030	47	1	0	25		62.88989	1.476540	1	1	1	42	
35.53869	2.523970	580	1	0	28		63.30423	1.467870	1	1	1	45	
35.62022	2.518380	999m	0	0	87		63.74542	1.458770	1	1	1	48	
35.62022	2.518380	999m	0	1	29		64.21356	1.449260	1	1	1	51	
35.96774	2.494840	111	1	0	31		64.70828	1.439370	1	1	1	54	
36.43531	2.463890	21	1	0	34		65.22866	1.429140	1	1	1	57	
36.59954	2.453210	5	0	1	35		65.77533	1.418580	1	1	1	60	
36.94027	2.431360	12m	0	0	90		66.34683	1.407740	1	1	1	63	
36.94027	2.431360	12m	1	0	37		66.94375	1.396630	1	1	1	66	
37.11666	2.420210	5	0	1	38		67.56619	1.385270	1	1	1	69	
37.48127	2.397500	17	1	0	40		68.21255	1.373710	1	1	1	72	
37.66936	2.385960	15	0	1	41		70.87891	1.328430	28m	0	2	16	
38.05706	2.362540	354	1	0	43		70.87891	1.328430	28m	2	0	14	
38.25652	2.350680	334	0	1	44		71.12603	1.324420	5m	0	2	19	
38.66639	2.326700	12	1	0	46		71.12603	1.324420	5m	2	0	20	
38.87681	2.314590	11	0	1	47		71.30965	1.321460	5	0	2	22	
39.30813	2.290180	2	1	0	49		71.80797	1.313510	424m	1	1	87	
39.52884	2.277900	5m	0	0	96		71.80797	1.313510	424m	2	0	29	
39.52884	2.277900	5m	0	1	50		72.31141	1.305600	5	0	2	34	
39.98071	2.253190	1	1	0	52		72.62781	1.300690	2m	0	2	37	
40.21167	2.240780	6	0	1	53		72.62781	1.300690	2m	1	1	90	

04-007-1592

Aug 28, 2018 3:34 PM (utilisateur)

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
72.97080	1.295420	3	0	2	40		100.89812	0.998990	37m	2	1	28	
73.09074	1.293590	3	2	0	41		101.07129	0.997746	8m	1	2	32	
73.33919	1.289820	41m	0	2	43		101.07129	0.997746	8m	2	1	31	
73.33919	1.289820	41m	1	1	93		101.35281	0.995735	2m	1	2	35	
73.46777	1.287880	40	2	0	44		101.35281	0.995735	2m	2	1	34	
73.73310	1.283900	2	0	2	46		101.66067	0.993552	1m	1	2	38	
73.87059	1.281850	2	2	0	47		101.66067	0.993552	1m	2	1	37	
74.15337	1.277660	1	0	2	49		101.99488	0.991201	2	2	1	40	
74.29940	1.275510	1m	1	1	96		102.35581	0.988684	29	2	1	43	
74.29940	1.275510	1m	2	0	50		102.48190	0.987810	28	1	2	44	
74.75304	1.268890	1	2	0	53		102.87831	0.985080	2	1	2	47	
75.23243	1.261990	4	2	0	56		103.15741	0.983174	1	2	1	49	
75.56641	1.257240	19	0	2	58		103.30137	0.982196	1	1	2	50	
75.73782	1.254820	15	2	0	59		103.75159	0.979160	1	1	2	53	
76.26738	1.247420	1	2	0	62		104.22877	0.975979	3	1	2	56	
76.63424	1.242360	1	0	2	64		104.56228	0.973778	14	2	1	58	
76.82208	1.239790	1	2	0	65		104.73351	0.972655	11	1	2	59	
77.20602	1.234580	1	0	2	67		105.26584	0.969194	1	1	2	62	
77.40221	1.231940	1	2	0	68		105.82585	0.965602	1	1	2	65	
77.80246	1.226600	1	0	2	70		106.21501	0.963135	1	2	1	67	
78.00660	1.223900	4	2	0	71		106.41410	0.961882	1	1	2	68	
78.42309	1.218440	7	0	2	73		107.03093	0.958039	3	1	2	71	
78.63552	1.215680	3	2	0	74		107.45789	0.955413	5	2	1	73	
79.06896	1.210100	1	0	2	76		107.67636	0.954080	2	1	2	74	
79.28926	1.207290	1	2	0	77		108.12284	0.951378	1	2	1	76	
79.73882	1.201610	1	0	2	79		108.35112	0.950008	1	1	2	77	
79.96735	1.198750	1	2	0	80		108.81732	0.947234	1	2	1	79	
80.43294	1.192980	1	0	2	82		109.05533	0.945830	1	1	2	80	
80.67007	1.190070	1	2	0	83		109.54162	0.942987	1	2	1	82	
81.15160	1.184220	1	0	2	85		109.78966	0.941550	1	1	2	83	
81.39689	1.181270	1	2	0	86		110.29629	0.938642	1	2	1	85	
81.89509	1.175340	1	0	2	88		110.55465	0.937173	1	1	2	86	
82.14807	1.172360	1	2	0	89		111.08209	0.934203	1	2	1	88	
82.66285	1.166360	1	0	2	91		111.35092	0.932704	1	1	2	89	
82.92387	1.163350	1	2	0	92		111.89948	0.929676	1	2	1	91	
83.45424	1.157300	1	0	2	94		112.17914	0.928148	1	1	2	92	
83.72367	1.154260	1	2	0	95		112.74918	0.925066	1	2	1	94	
84.27127	1.148150	1	0	2	97		113.03986	0.923511	1	1	2	95	
84.54861	1.145090	1	2	0	98		113.63215	0.920377	1	2	1	97	
99.96866	1.005760	19m	1	2	14		113.93389	0.918798	1	1	2	98	
99.96866	1.005760	19m	2	1	16		120.13674	0.888831	66m	3	0	0	
100.38335	1.002720	2m	1	2	23		120.13674	0.888831	66m	3	0	9	
100.38335	1.002720	2m	2	1	22		123.98816	0.872444	1	0	3	48	
100.58681	1.001240	4	2	1	25		124.49701	0.870397	1	0	3	51	
100.89812	0.998990	37m	1	2	29		125.04001	0.868242	1	3	0	54	

Status Primary **Quality Mark:** Star **Environment:** Ambient **Temp:** 24.85 °C (Assigned by ICDD editor)
Chemical Formula: Si C **Empirical Formula:** C Si **Weight %:** C29.95 Si70.05 **Atomic %:** C50.00 Si50.00
Compound Name: Silicon Carbide **Mineral Name:** Moissanite-6H, syn **CAS Number:** 409-21-2
Entry Date: 09/01/1979

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å) **Camera Diameter:** 114.60 mm **d-Spacing:** Debye-Scherrer **Intensity:** Densimeter

Crystal System: Hexagonal **SPGR:** P63mc (186)
Author's Cell [a: 3.073 Å c: 15.08 Å Volume: 123.33 Å³ Z: 6.00 MolVol: 20.55 c/a: 4.907]
Calculated Density: 3.239 g/cm³ **Measured Density:** 3.218 g/cm³ **Color:** Yellow, black
SS/FOM: F(17) = 12.3(0.0189, 73)

Space Group: P63mc (186) **Molecular Weight:** 40.10 g/mol
Crystal Data [XtlCell a: 3.073 Å XtlCell b: 3.073 Å XtlCell c: 15.080 Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 90.00° XtlCell γ: 120.00° XtlCell Vol: 123.33 Å³ XtlCell Z: 6.00 c/a: 4.907 a/b: 1.000 c/b: 4.907]
Reduced Cell [RedCell a: 3.073 Å RedCell b: 3.073 Å RedCell c: 15.080 Å RedCell α: 90.00° RedCell β: 90.00° RedCell γ: 120.00° RedCell Vol: 123.33 Å³]

$\pi\omega\beta$: =2.648(1) $\epsilon\gamma$: =2.691(2) **Sign:** ==

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-002-9069

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	3	-x+y,-x,z	5	x,x-y,z	7	-x,-y,z+1/2	9	x-y,x,z+1/2	11	-x,-x+y,z+1/2
2	-y,x-y,z	4	-y,-x,z	6	-x+y,y,z	8	y,-x+y,z+1/2	10	y,x,z+1/2	12	x-y,-y,z+1/2

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Si	1	2b	3m.	0.33333	0.66666	0.20778	1.0		4-a
C	2	2b	3m.	0.33333	0.66666	0.33298	1.0		4-a
Si	3	2b	3m.	0.33333	0.66666	0.54134	1.0		4-a
C	4	2b	3m.	0.33333	0.66666	0.66647	1.0		4-a
C	5	2a	3m.	0.0	0.0	0.0	1.0		4-a
Si	6	2a	3m.	0.0	0.0	0.37461	1.0		4-a

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric - Pyro / Piezo (p), Piezo (2nd Harm.)

Subfiles: Common Phase, Educational Pattern, Inorganic, Metal & Alloy, Mineral Related (Mineral, Synthetic)

Mineral Classification: Wurtzite (Supergroup), 6H (Group) **Pearson Symbol:** hP12.00

Prototype Structure [Formula Order]: Si C **Prototype Structure [Alpha Order]:** C Si

LPF Prototype Structure [Formula Order]: Si C₆hP12,186 **LPF Prototype Structure [Alpha Order]:** C Si₆hP12,186

Cross-Ref PDF #s: 00-022-1273 (Alternate), 00-029-1128 (Deleted), 00-049-1428 (Primary), 01-072-4564 (Alternate), 01-074-1302 (Alternate), 04-002-0291 (Alternate), 04-002-9069 (Alternate), 04-007-1548 (Alternate), 04-008-1656 (Alternate), 04-008-4947 (Alternate), 04-008-7769 (Alternate), 04-008-7805 (Alternate), 04-010-5698 (Primary), 04-012-5685 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Hannam, Shaffer. J. Appl. Crystallogr. 2, 45 (1969).
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.
Unit Cell		Thibault, N. Am. Mineral. 29, 327 (1944).

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-022-1273 and validated by calculated patterns 00-029-1128 and 00-031-1232. See PDF 01-073-1663, 01-074-1302, 01-075-1541 and 01-072-0018. General Comments: I/11 corrected for tungsten carbide contamination. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (17) - Si C - 00-029-1131 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
34.18172	2.621000	40	1	0	1		90.24699	1.087000	15	2	0	8	
35.72843	2.511000	100	1	0	2		95.33211	1.042000	7	2	0	9	
38.23421	2.352000	20	1	0	3		100.20822	1.004000	15	2	1	1	
41.50289	2.174000	10	1	0	4		104.72663	0.972700	15	1	1	12	
60.15330	1.537000	35	1	1	0		120.41335	0.887600	15	2	1	8	
65.80564	1.418000	15	1	0	9		126.55167	0.862400	7	2	1	9	
71.96689	1.311000	40	1	1	6		133.93607	0.837000	9	2	1	10	
73.59284	1.286000	15	2	0	3		147.61456	0.802100	9	2	0	15	
75.65413	1.256000	7	0	0	12								

Status Alternate Quality Mark: Prototyping Environment: Ambient Temp: 24.85 °C (Assigned by ICDD editor)
 Chemical Formula: Si C Empirical Formula: C Si Weight %: C29.95 Si70.05 Atomic %: C50.00 Si50.00
 Compound Name: Silicon Carbon Entry Date: 09/01/2005 Last Modification Date: 09/01/2015
 Last Modifications: Add unit cell precision

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak I/Ic: 1.32 I/Ic - CW ND: 0.69

Crystal System: Hexagonal SPGR: P63mc (186)
 Author's Cell [a: 3.081(1) Å c: 15.2101(16) Å Volume: 125.04 Å³ Z: 6.00 MolVol: 20.84 c/a: 4.937]
 Calculated Density: 3.195 g/cm³ Structural Density: 3.19 g/cm³ SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0004, 40)

Space Group: P63mc (186) Molecular Weight: 40.10 g/mol
 Crystal Data [XtlCell a: 3.081 Å XtlCell b: 3.081 Å XtlCell c: 15.210 Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 90.00°
 XtlCell γ: 120.00° XtlCell Vol: 125.04 Å³ XtlCell Z: 6.00 c/a: 4.937 a/b: 1.000 c/b: 4.937]
 Reduced Cell [RedCell a: 3.081 Å RedCell b: 3.081 Å RedCell c: 15.210 Å RedCell α: 90.00°
 RedCell β: 90.00° RedCell γ: 120.00° RedCell Vol: 125.04 Å³]

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	3	-x+y,-x,z	5	x,x-y,z	7	-x,-y,z+1/2	9	x-y,x,z+1/2
2	-y,x-y,z	4	-y,-x,z	6	-x+y,y,z	8	y,-x+y,z+1/2	10	y,x,z+1/2
								11	-x,-x+y,z+1/2
								12	x-y,-y,z+1/2

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Si	1	2b	3m.	0.33333	0.66666	0.20778	1.0		4-a
C	2	2b	3m.	0.33333	0.66666	0.33298	1.0		4-a
Si	3	2b	3m.	0.33333	0.66666	0.54134	1.0		4-a
C	4	2b	3m.	0.33333	0.66666	0.66647	1.0		4-a
C	5	2a	3m.	0.0	0.0	0.0	1.0		4-a
Si	6	2a	3m.	0.0	0.0	0.37461	1.0		4-a

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric - Pyro / Piezo (p), Piezo (2nd Harm.)

Subfiles: Common Phase, Inorganic, Metal & Alloy Pearson Symbol: hP12.00 Prototype Structure [Formula Order]: Si C
 Prototype Structure [Alpha Order]: C Si LPF Prototype Structure [Formula Order]: Si C,hP12,186
 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: C Si,hP12,186 ANX: NO

Cross-Ref PDF #s: 00-029-1131 (Primary), 00-049-1428 (Primary), 01-072-4564 (Alternate), 01-074-1302 (Alternate),
 01-075-8314 (Alternate), 04-002-0291 (Alternate), 04-002-9069 (Alternate), 04-007-1548 (Alternate),
 04-008-1656 (Alternate), 04-008-4947 (Alternate), 04-008-7769 (Alternate), 04-008-7805
 (Alternate), 04-010-5698 (Primary), 04-012-5685 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from LPF using POWD-12++.
Structure		"REACTION OF SIC WITH ZrB ₂ ". Ordan'yan S.S., Dmitriev A.I., Moroshkina F.S. Inorg. Mater. (Engl. Transl.) 25, 1487 (1989).

Database Comments: ANX: NO. LPF Collection Code: 310023. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (54) - Si C - 04-002-0013 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Ka1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
11.62638	7.605050	1	0	0	2		71.77389	1.314050	101	2	0	2	
23.37462	3.802530	1	0	0	4		73.31473	1.290190	64	2	0	3	
34.08668	2.628090	552	1	0	1		74.84838	1.267510	23	0	0	12	
35.37865	2.535020	695	0	0	6		75.45073	1.258880	34	2	0	4	
35.62928	2.517760	999	1	0	2		77.72114	1.227680	13	1	0	11	
38.07949	2.361200	586	1	0	3		78.16772	1.221780	13	2	0	5	
41.30119	2.184150	232	1	0	4		80.11436	1.196920	1	1	1	8	
45.16352	2.005930	86	1	0	5		81.45284	1.180600	1	2	0	6	
47.80003	1.901260	1	0	0	8		85.29947	1.136920	19	2	0	7	
49.55897	1.837820	1	1	0	6		89.71290	1.092080	54	2	0	8	
54.40990	1.684870	103	1	0	7		91.92198	1.071520	7	1	0	13	
59.66572	1.548390	254	1	0	8		94.71531	1.047150	55	2	0	9	
60.00258	1.540500	483	1	1	0		99.90628	1.006220	52m	1	0	14	
65.30161	1.427720	207m	1	0	9		99.90628	1.006220	52m	2	1	1	
65.30161	1.427720	207m	1	1	4		100.34909	1.002970	27	2	0	10	
70.84333	1.329010	39	2	0	1		100.79381	0.999742	53	2	1	2	
71.31400	1.321390	87	1	0	10		102.29363	0.989116	44	2	1	3	
71.62092	1.316480	331	1	1	6		103.80785	0.978783	49	1	1	12	

04-002-0013

Aug 28, 2018 3:16 PM (utilisateur)

<u>2θ (°)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>*</u>	<u>2θ (°)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>*</u>
104.40814	0.974793	25	2	1	4		125.60800	0.866020	63m	2	1	9	
106.70056	0.960090	5	2	0	11		125.60800	0.866020	63m	3	0	4	
107.15695	0.957261	10	2	1	5		130.47107	0.848291	8	1	0	17	
108.71046	0.947867	39	1	0	15		131.44575	0.845006	11	0	0	18	
114.71437	0.914768	18	2	1	7		132.22733	0.842434	18	2	0	14	
118.67209	0.895494	28	1	0	16		132.81971	0.840521	35	2	1	10	
119.67215	0.890918	59	2	1	8		133.21777	0.839253	67	3	0	6	
120.00775	0.889408	58	3	0	0		141.94411	0.814801	7	2	1	11	
122.24766	0.879651	4	2	0	13		145.16742	0.807290	28	2	0	15	

Status Deleted Quality Mark: Calculated Environment: Ambient Temp: 24.85 °C (Assigned by ICDD editor)
 Chemical Formula: Si C Empirical Formula: C Si Weight %: C29.95 Si70.05 Atomic %: C50.00 Si50.00
 Compound Name: Silicon Carbide Mineral Name: Moissanite-6H, syn Entry Date: 09/01/1979

Radiation: CuK α (1.5418 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak

Crystal System: Hexagonal SPGR: P63mc (186)
 Author's Cell [a: 3.081 Å c: 15.092 Å Volume: 124.07 Å³ Z: 6.00 MolVol: 20.68 c/a: 4.898]
 Calculated Density: 3.22 g/cm³ Color: Yellow, black SS/FOM: F(21) = 28.2(0.0110, 68)

Space Group: P63mc (186) Molecular Weight: 40.10 g/mol
 Crystal Data [XtlCell a: 3.081 Å XtlCell b: 3.081 Å XtlCell c: 15.092 Å XtlCell α : 90.00° XtlCell β : 90.00°
 XtlCell γ : 120.00° XtlCell Vol: 124.07 Å³ XtlCell Z: 6.00 c/a: 4.898 a/b: 1.000 c/b: 4.898]
 Reduced Cell [RedCell a: 3.081 Å RedCell b: 3.081 Å RedCell c: 15.092 Å RedCell α : 90.00°
 RedCell β : 90.00° RedCell γ : 120.00° RedCell Vol: 124.07 Å³]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-007-1548

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	3	-x+y,-x,z	5	x,x-y,z	7	-x,-y,z+1/2	9	x-y,x,z+1/2	11	-x,-x+y,z+1/2
2	-y,x-y,z	4	-y,-x,z	6	-x+y,y,z	8	y,-x+y,z+1/2	10	y,x,z+1/2	12	x-y,-y,z+1/2

ADP Type: U

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	Uiso	AET
Si	1	2a	3m.	0.0	0.0	0.0	1.0	0.00349	
Si	2	2b	3m.	0.66666	0.33333	0.16673	1.0	0.00347	
Si	3	2b	3m.	0.33333	0.66666	0.33317	1.0	0.0029	
C	4	2a	3m.	0.0	0.0	0.12539	1.0	0.0034	
C	5	2b	3m.	0.66666	0.33333	0.29186	1.0	0.00469	
C	6	2b	3m.	0.33333	0.66666	0.45837	1.0	0.00389	

Anisotropic Displacement Parameters:

Atom	Num	Uani11	Uani22	Uani33	Uani12	Uani13	Uani23
Si	1	0.00364	0.00364	0.0032	0.00182	0.0	0.0
Si	2	0.0034	0.0034	0.0036	0.0017	0.0	0.0
Si	3	0.0032	0.0032	0.0023	0.0016	0.0	0.0
C	4	0.0032	0.0032	0.0038	0.0016	0.0	0.0
C	5	0.00523	0.00523	0.0036	0.00261	0.0	0.0
C	6	0.00429	0.00429	0.0031	0.00215	0.0	0.0

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric - Pyro / Piezo (p), Piezo (2nd Harm.)

Subfiles: Common Phase, Inorganic, Metal & Alloy, Mineral Related (Mineral, Synthetic)

Mineral Classification: Wurtzite (Supergroup), 6H (Group) Pearson Symbol: hP12.00

Cross-Ref PDF #'s: 00-029-1131 (Primary), 00-031-1232 (Deleted), 04-007-1548 (Alternate), 04-008-7769 (Alternate), 04-008-7805 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Bind, J., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA. ICDD Grant-in-Aid (1977).
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.
Unit Cell		Thibault. Am. Mineral. 29 (1944).

Additional Patterns: To replace 00-022-1273. Deleted Or Rejected By: Deleted: experimental pattern
 Database Comments: 00-029-1131 confirms calculated pattern, PB letter 4/91. General Comments: 4H polytype. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (21) - Si C - 00-029-1128 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1.54056 Å

2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
34.08788	2.628000	35	1	0	1		73.34713	1.289700	4	2	0	3	
35.65504	2.516000	100	1	0	2		75.51275	1.258000	3	2	0	4	
38.14996	2.357000	35	1	0	3		89.99373	1.089400	3	2	0	8	
41.40328	2.179000	14	1	0	4		95.07943	1.044100	3	2	0	9	
45.32161	1.999300	5	1	0	5		100.78577	0.999800	5	2	1	2	
54.68297	1.677100	6	1	0	7		102.31032	0.989000	2	2	1	3	
59.99399	1.540700	43	1	1	0		104.48293	0.974300	3	2	1	4	
65.71167	1.419800	12	1	0	9		109.81564	0.941400	2	1	0	15	
70.83781	1.329100	2	2	0	1		119.98722	0.889500	6	3	0	0	
71.78335	1.313900	28	2	0	2		126.05349	0.864300	3	2	1	9	

© 2018 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

00-029-1128

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
133.42449	0.838600	5	3	0	6	

Jul 3, 2018 3:56 PM (utilisateur)

Status Alternate Quality Mark: Indexed Environment: Pressure (Non-ambient)
 Temp: 24.85 °C (Assigned by ICDD editor) Phase: Phase V. Chemical Formula: Si Empirical Formula: Si
 Weight %: Si100.00 Atomic %: Si100.00 Compound Name: Silicon Entry Date: 09/01/2005
 Last Modification Date: 09/01/2011 Last Modifications: Reflections

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak I/Ic: 3.35 I/Ic - CW ND: 0.51

Crystal System: Hexagonal SPGR: P6/mmm (191)
 Author's Cell [a: 2.527 Å c: 2.373 Å Volume: 13.12 Å³ Z: 1.00 MolVol: 13.12 c/a: 0.939]
 Calculated Density: 3.554 g/cm³ Structural Density: 3.55 g/cm³ SS/FOM: F(12) = 999.9(0.0003, 12)

Space Group: P6/mmm (191) Molecular Weight: 28.09 g/mol
 Crystal Data [XtlCell a: 2.527 Å XtlCell b: 2.527 Å XtlCell c: 2.373 Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 90.00°
 XtlCell γ: 120.00° XtlCell Vol: 13.12 Å³ XtlCell Z: 1.00 c/a: 0.939 a/b: 1.000 c/b: 0.939]
 Reduced Cell [RedCell a: 2.373 Å RedCell b: 2.527 Å RedCell c: 2.527 Å RedCell α: 120.00°
 RedCell β: 90.00° RedCell γ: 90.00° RedCell Vol: 13.12 Å³]

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator								
1	x,y,z	5	-x+y,-x,z	9	-x,-x+y,z	13	-x,-y,z	17	x-y,x,z
2	-x,-y,-z	6	x-y,x,-z	10	x,x-y,-z	14	x,y,-z	18	-x+y,-x,-z
3	-y,x-y,z	7	y,x,z	11	x-y,-y,z	15	y,-x+y,z	19	-y,-x,z
4	y,-x+y,-z	8	-y,-x,-z	12	-x+y,y,-z	16	-y,x-y,-z	20	y,x,-z
								21	x,x-y,z
								22	-x,-x+y,-z
								23	-x+y,y,z
								24	x-y,-y,-z

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Si	1	1a	6/mmm	0.0	0.0	0.0	1.0		8-c

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Inorganic, Metal & Alloy Pearson Symbol: hP1.00 Prototype Structure [Formula Order]: Sn0.9 Hg0.1
 Prototype Structure [Alpha Order]: Hg0.1 Sn0.9 LPF Prototype Structure [Formula Order]: (Hg0.14 Sn0.86),hP1,191
 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Hg0.14 Sn0.86,hP1,191 ANX: N

Cross-Ref PDF #'s: 00-047-1186 (Primary), 01-074-6395 (Alternate), 04-002-2833 (Primary)
 Former PDF Numbers: 01-071-3898

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from LPF using POWD-12++.
Structure	10.1016/0375-9601(84)90219-6	"STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS IN Si AND Ge UNDER PRESSURES UP TO 50 GPa". Olijnyk H., Sikka S.K., Holzapfel W.B. Phys. Lett. A 103, 137 (1984).

ANX: N. LPF Collection Code: 1301086. Polymorphism: Phase V. Sample Preparation: STARTING
 Database Comments: MATERIALS:Si. Pressure of Datacollection: 19.5 GPa. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factor reported/abstracted. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (12) - Si - 04-007-3742 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Ka1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
37.88290	2.373000	436	0	0	1		89.49012	1.094220	63	2	0	0	
41.21634	2.188450	999	1	0	0		95.20436	1.043060	105	1	0	2	
57.21458	1.608760	636	1	0	1		101.64383	0.993671	88	2	0	1	
75.12694	1.263500	117	1	1	0		125.89153	0.864923	59	1	1	2	
80.96316	1.186500	30	0	0	2		137.25795	0.827155	54	2	1	0	
87.36682	1.115260	137	1	1	1		146.51469	0.804379	52	2	0	2	

Status Alternate Quality Mark: Prototyping Environment: Ambient Temp: 24.85 °C (Assigned by ICDD editor)
 Phase: 15R phase. Chemical Formula: Si C Empirical Formula: C Si Weight %: C29.95 Si70.05
 Atomic %: C50.00 Si50.00 Compound Name: Silicon Carbon Entry Date: 09/01/2005
 Last Modification Date: 09/01/2011 Last Modifications: Reflections

Radiation: CuK α 1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak I/Ic: 0.9 I/Ic - CW ND: 0.69

Crystal System: Rhombohedral SPGR: R3m (160)
 Author's Cell [a: 3.0831 Å c: 37.7456 Å Volume: 310.72 Å³ Z: 15.00 MolVol: 20.71 c/a: 12.243]
 Calculated Density: 3.214 g/cm³ Structural Density: 3.21 g/cm³ SS/FOM: F(30) = 280.6(0.0024, 44)

Space Group: R3m (160) Molecular Weight: 40.10 g/mol
 Crystal Data [XtlCell a: 3.083 Å XtlCell b: 3.083 Å XtlCell c: 37.746 Å XtlCell α : 90.00° XtlCell β : 90.00°
 XtlCell γ : 120.00° XtlCell Vol: 310.72 Å³ XtlCell Z: 15.00 c/a: 12.243 a/b: 1.000 c/b: 12.243]
 Reduced Cell [RedCell a: 3.083 Å RedCell b: 3.083 Å RedCell c: 12.707 Å RedCell α : 83.03°
 RedCell β : 83.03° RedCell γ : 60.00° RedCell Vol: 103.57 Å³]

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator		
1	x,y,z	2	-y,-x,y,z	3	-x+y,-x,z	4	-y,-x,z	5	x,x-y,z	6	-x+y,y,z

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Si	1	3a	3m	0.0	0.0	0.0	1.0		4-a
C	2	3a	3m	0.0	0.0	0.05	1.0		4-a
Si	3	3a	3m	0.0	0.0	0.13333	1.0		4-a
C	4	3a	3m	0.0	0.0	0.18333	1.0		4-a
Si	5	3a	3m	0.0	0.0	0.26667	1.0		4-a
C	6	3a	3m	0.0	0.0	0.31667	1.0		4-a
Si	7	3a	3m	0.0	0.0	0.53333	1.0		4-a
C	8	3a	3m	0.0	0.0	0.58333	1.0		4-a
Si	9	3a	3m	0.0	0.0	0.73333	1.0		4-a
C	10	3a	3m	0.0	0.0	0.78333	1.0		4-a

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric - Pyro / Piezo (p), Piezo (2nd Harm.)

Subfiles: Common Phase, Forensic, Inorganic, Metal & Alloy Pearson Symbol: hR10.00
 LPF Prototype Structure [Formula Order]: Si C,hR30,160 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: C Si,hR30,160
 ANX: NO

Cross-Ref PDF #s: 00-022-1301 (Primary), 00-039-1196 (Primary), 00-049-1429 (Primary), 04-002-9068 (Alternate),
 04-007-1589 (Primary), 04-008-7768 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
------	-----	-----------

Primary Reference Calculated from LPF using POWD-12++.

Structure "Variation of tetrahedral bond deformation in silicon carbide crystals with their hexagonality and degree of doping with nitrogen". Gavrilov K.I., Zubkov V.N., Fomin V.G., Shumskii M.G., Shashkov Y.M., Shushlebina N.Y., Shchegol'kova L.A. Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.) 23, 691 (1978).

Database Comments: ANX: NO. LPF Collection Code: 1802535. Polymorphism: 15R phase. Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (87) - Si C - 04-008-4948 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056 Å

2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
7.01983	12.581900	1	0	0	3		53.64143	1.707180	53	0	1	17	
14.06623	6.290930	1	0	0	6		57.80043	1.593840	153	1	0	19	
21.16652	4.193960	1	0	0	9		59.95752	1.541550	584m	0	1	20	
28.35013	3.145470	1	0	0	12		59.95752	1.541550	584m	1	1	0	
33.62138	2.663390	89	1	0	1		64.50571	1.443400	170	1	0	22	
33.87905	2.643720	299	0	1	2		66.86249	1.398130	135m	0	0	27	
34.89304	2.569180	704	1	0	4		66.86249	1.398130	135m	0	1	23	
35.64963	2.516370	999m	0	0	15		70.52721	1.334190	7	0	2	1	
35.64963	2.516370	999m	0	1	5		70.67939	1.331690	21	2	0	2	
37.55813	2.392770	523	1	0	7		71.28477	1.321860	56	0	2	4	
38.71726	2.323760	371	0	1	8		71.74550	1.314500	391m	1	0	25	
41.38739	2.179800	78	1	0	10		71.74550	1.314500	391m	1	1	15	
42.88118	2.107260	125	0	1	11		72.94007	1.295890	54	0	2	7	
46.14881	1.965370	45	1	0	13		73.68695	1.284590	44	2	0	8	
47.90980	1.897160	13	0	1	14		74.30553	1.275420	34	0	1	26	
51.66012	1.767900	14	1	0	16		75.49935	1.258190	32m	0	0	30	

© 2018 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

04-008-4948

Jul 3, 2018 3:48 PM (utilisateur)

<u>2θ (°)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>*</u>	<u>2θ (°)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>*</u>
75.49935	1.258190	32m	0	2	10		105.42346	0.968178	14m	0	0	39	
76.50184	1.244180	19	2	0	11		105.42346	0.968178	14m	1	2	11	
78.84691	1.212950	7	0	2	13		107.86034	0.952963	32m	1	0	37	
79.59811	1.203380	6	1	0	28		107.86034	0.952963	32m	2	1	13	
80.15785	1.196380	2	2	0	14		108.59077	0.948578	2	0	2	28	
82.35225	1.169970	1m	0	1	29		109.17282	0.945140	2	1	2	14	
82.35225	1.169970	1m	1	1	21		111.66415	0.930970	29	0	1	38	
83.05203	1.161880	2	0	2	16		112.23409	0.927849	2	2	1	16	
84.63605	1.144130	10m	0	0	33		113.94616	0.918734	9m	1	1	33	
84.63605	1.144130	10m	2	0	17		113.94616	0.918734	9m	1	2	17	
88.07908	1.108070	32m	0	2	19		117.76499	0.899745	32m	0	2	31	
88.07908	1.108070	32m	1	0	31		117.76499	0.899745	32m	2	1	19	
89.94118	1.089900	18	2	0	20		119.87273	0.890014	83m	1	0	40	
91.10891	1.078950	4	0	1	32		119.87273	0.890014	83m	3	0	0	
93.95278	1.053630	44	0	2	22		121.24528	0.883949	2	2	0	32	
96.10869	1.035630	38m	1	1	27		124.63136	0.869861	53m	0	1	41	
96.10869	1.035630	38m	2	0	23		124.63136	0.869861	53m	2	1	22	
97.42823	1.025090	14	1	0	34		127.28469	0.859649	45	1	2	23	
99.55554	1.008820	5	2	1	1		128.95026	0.853592	8	0	2	34	
99.70086	1.007740	13	1	2	2		133.27305	0.839078	90	0	3	15	
100.28201	1.003460	35	2	1	4		134.94995	0.833896	4	1	0	43	
100.71934	1.000280	33m	0	1	35		136.73654	0.828639	15	1	2	26	
100.71934	1.000280	33m	1	2	5		141.16497	0.816735	1	0	1	44	
101.88697	0.991958	37	2	1	7		143.71235	0.810584	20	0	2	37	
102.61940	0.986860	30	1	2	8		144.90162	0.807880	3	2	1	28	
103.22962	0.982683	12	2	0	26		149.95581	0.797535	1m	0	3	21	
104.41663	0.974737	58m	1	1	30		149.95581	0.797535	1m	1	2	29	
104.41663	0.974737	58m	2	1	10								

Status Alternate Quality Mark: Prototyping Environment: Ambient Temp: 24.85 °C (Assigned by ICDD editor)
 Chemical Formula: Si C Empirical Formula: C Si Weight %: C29.95 Si70.05 Atomic %: C50.00 Si50.00
 Compound Name: Silicon Carbon Entry Date: 09/01/2005 Last Modification Date: 09/01/2015
 Last Modifications: Add unit cell precision

Radiation: CuK α 1 (1.5406 Å) d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak I/Ic: 1.32 I/Ic - CW ND: 0.69

Crystal System: Hexagonal SPGR: P63mc (186)
 Author's Cell [a: 3.081(1) Å c: 15.2101(16) Å Volume: 125.04 Å³ Z: 6.00 MolVol: 20.84 c/a: 4.937]
 Calculated Density: 3.195 g/cm³ Structural Density: 3.19 g/cm³ SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0004, 40)

Space Group: P63mc (186) Molecular Weight: 40.10 g/mol
 Crystal Data [XtlCell a: 3.081 Å XtlCell b: 3.081 Å XtlCell c: 15.210 Å XtlCell α : 90.00° XtlCell β : 90.00°
 XtlCell γ : 120.00° XtlCell Vol: 125.04 Å³ XtlCell Z: 6.00 c/a: 4.937 a/b: 1.000 c/b: 4.937]
 Reduced Cell [RedCell a: 3.081 Å RedCell b: 3.081 Å RedCell c: 15.210 Å RedCell α : 90.00°
 RedCell β : 90.00° RedCell γ : 120.00° RedCell Vol: 125.04 Å³]

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	3	-x+y,-x,z	5	x,x-y,z	7	-x,-y,z+1/2	9	x-y,x,z+1/2
2	-y,x-y,z	4	-y,-x,z	6	-x+y,y,z	8	y,-x+y,z+1/2	10	y,x,z+1/2
								11	-x,-x+y,z+1/2
								12	x-y,-y,z+1/2

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Si	1	2b	3m.	0.33333	0.66666	0.20778	1.0		4-a
C	2	2b	3m.	0.33333	0.66666	0.33298	1.0		4-a
Si	3	2b	3m.	0.33333	0.66666	0.54134	1.0		4-a
C	4	2b	3m.	0.33333	0.66666	0.66647	1.0		4-a
C	5	2a	3m.	0.0	0.0	0.0	1.0		4-a
Si	6	2a	3m.	0.0	0.0	0.37461	1.0		4-a

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric - Pyro / Piezo (p), Piezo (2nd Harm.)

Subfiles: Common Phase, Inorganic, Metal & Alloy Pearson Symbol: hP12.00 Prototype Structure [Formula Order]: Si C
 Prototype Structure [Alpha Order]: C Si LPF Prototype Structure [Formula Order]: Si C,hP12,186
 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: C Si,hP12,186 ANX: NO

Cross-Ref PDF #s: 00-029-1131 (Primary), 00-049-1428 (Primary), 01-072-4564 (Alternate), 01-074-1302 (Alternate),
 01-075-8314 (Alternate), 04-002-0291 (Alternate), 04-002-9069 (Alternate), 04-007-1548 (Alternate),
 04-008-1656 (Alternate), 04-008-4947 (Alternate), 04-008-7769 (Alternate), 04-008-7805 (Alternate),
 04-010-5698 (Primary), 04-012-5685 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from LPF using POWD-12++.
Structure		"REACTION OF SIC WITH ZrB ₂ ". Ordan'yan S.S., Dmitriev A.I., Moroshkina F.S. Inorg. Mater. (Engl. Transl.) 25, 1487 (1989).

Database Comments: ANX: NO. LPF Collection Code: 310023. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (54) - Si C - 04-002-0013 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Ka1 1.54056 Å

2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
11.62638	7.605050	1	0	0	2		71.77389	1.314050	101	2	0	2	
23.37462	3.802530	1	0	0	4		73.31473	1.290190	64	2	0	3	
34.08668	2.628090	552	1	0	1		74.84838	1.267510	23	0	0	12	
35.37865	2.535020	695	0	0	6		75.45073	1.258880	34	2	0	4	
35.62928	2.517760	999	1	0	2		77.72114	1.227680	13	1	0	11	
38.07949	2.361200	586	1	0	3		78.16772	1.221780	13	2	0	5	
41.30119	2.184150	232	1	0	4		80.11436	1.196920	1	1	1	8	
45.16352	2.005930	86	1	0	5		81.45284	1.180600	1	2	0	6	
47.80003	1.901260	1	0	0	8		85.29947	1.136920	19	2	0	7	
49.55897	1.837820	1	1	0	6		89.71290	1.092080	54	2	0	8	
54.40990	1.684870	103	1	0	7		91.92198	1.071520	7	1	0	13	
59.66572	1.548390	254	1	0	8		94.71531	1.047150	55	2	0	9	
60.00258	1.540500	483	1	1	0		99.90628	1.006220	52m	1	0	14	
65.30161	1.427720	207m	1	0	9		99.90628	1.006220	52m	2	1	1	
65.30161	1.427720	207m	1	1	4		100.34909	1.002970	27	2	0	10	
70.84333	1.329010	39	2	0	1		100.79381	0.999742	53	2	1	2	
71.31400	1.321390	87	1	0	10		102.29363	0.989116	44	2	1	3	
71.62092	1.316480	331	1	1	6		103.80785	0.978783	49	1	1	12	

04-002-0013

Jul 3, 2018 3:45 PM (utilisateur)

<u>2θ (°)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>*</u>	<u>2θ (°)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>*</u>
104.40814	0.974793	25	2	1	4		125.60800	0.866020	63m	2	1	9	
106.70056	0.960090	5	2	0	11		125.60800	0.866020	63m	3	0	4	
107.15695	0.957261	10	2	1	5		130.47107	0.848291	8	1	0	17	
108.71046	0.947867	39	1	0	15		131.44575	0.845006	11	0	0	18	
114.71437	0.914768	18	2	1	7		132.22733	0.842434	18	2	0	14	
118.67209	0.895494	28	1	0	16		132.81971	0.840521	35	2	1	10	
119.67215	0.890918	59	2	1	8		133.21777	0.839253	67	3	0	6	
120.00775	0.889408	58	3	0	0		141.94411	0.814801	7	2	1	11	
122.24766	0.879651	4	2	0	13		145.16742	0.807290	28	2	0	15	

NNT : 2019LYSEM011

Greg, Garaud KALFAYAN

Joining process by microwave heating at moderate temperature of an aluminosilicate ceramic material for radioactive waste containers

Speciality : Science and engineering of materials

Keywords : joining, microwave, ceramic, glass, interaction, interface

Abstract :

The Cigéo project developed by Andra consists in creating a deep geological repository where containers for high-level and long and intermediate level wastes will be deposited. The material currently used for high-level radioactive waste containers is an unalloyed steel. In order to optimize the concept of the container, Andra plans to develop an alternative solution using an aluminosilicate ceramic container. The current problem remains to find a joining process for this containers. Sealing glasses are used for that. The selection criteria for these sealing glasses are numerous: melting temperature lower than 800°C, coefficient of thermal expansion close to the ceramic, mechanical strength greater than 100 MPa, ... Microwave heating was chosen because it allows controlled and localized heating.

The thesis has several objectives: a major theme is the deepening of the understanding of the interaction between microwaves and the materials involved, in order to obtain efficient joining. We present here comparative tests of coupling of the ceramic, glasses alone or added of material which can make it possible to modulate the coupling. The second objective is to realize and optimize the joining by altering several parameters of the heating process (temperature, dwell time ...), the implementation of the glasses (wt%, mass deposited) but also on coating methods. Finally, another aspect is to establish relationships between the process parameters and the properties of the joining (interface analysis, mechanical properties).

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : 2019LYSEM011

Greg, Garaud KALFAYAN

Procédé d'assemblage par chauffage micro-ondes à température modérée d'un matériau céramique alumino-silicaté pour conteneur de déchets radioactifs

Spécialité: Science et Génie des Matériaux

Mots clefs : assemblage, micro-onde, céramique, verre, interaction, interface

Résumé :

Le projet Cigéo développé par l'Andra consiste à créer un centre de stockage réversible où seront déposés des conteneurs de déchets radioactifs HA et MA à vie longue. Le matériau utilisé actuellement pour les conteneurs de déchets radioactifs HA est un acier non allié. Dans l'objectif d'optimiser le concept de l'alvéole HA, l'Andra envisage de développer une solution alternative en utilisant un conteneur en céramique alumino-silicatée. La problématique actuelle reste à trouver un procédé d'assemblage de ce conteneur. Pour cela, des verres de scellement sont utilisés. Les critères de sélection de ces verres sont nombreux : température de fusion inférieure à 800°C, coefficient de dilatation thermique proche de la céramique, résistance mécanique supérieure à 100 MPa, ... Le chauffage par micro-onde a été choisi car il permet un chauffage contrôlé et localisé.

La thèse a plusieurs objectifs : un thème majeur est l'approfondissement de la compréhension de l'interaction entre les micro-ondes et les matériaux mis en jeu, de façon à obtenir des assemblages performants. Nous exposons ici des essais comparatifs de couplage de la céramique, des verres seuls ou additionnés de matière qui peuvent permettre de moduler le couplage. Le second objectif est de réaliser et d'optimiser les conditions d'élaboration des assemblages en jouant sur plusieurs paramètres au niveau du procédé de chauffage (température, temps de palier ...), de la mise en œuvre des verres (% massique, masse déposée) mais aussi sur les méthodes de dépôt. Enfin, un autre volet est d'établir des relations entre les paramètres du procédé et les propriétés des assemblages (analyse des interfaces, propriétés mécaniques).