Contribution à la modélisation du frittage de l'alumine par chauffage micro-ondes

Maxence Renaux

▶ **To cite this version:**

Maxence Renaux. Contribution à la modélisation du frittage de l'alumine par chauffage micro-ondes. Matériaux. Université Polytechnique Hauts-de-France, 2021. Français. ⟨NNT : 2021UPHF0043⟩. ⟨tel-03652656⟩

HAL Id: tel-03652656

https://theses.hal.science/tel-03652656v1

Submitted on 26 Apr 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.

HAL Authorization

INSA INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES HAUTS-DE-FRANCE

Université Polytechnique HAUTS-DE-FRANCE

Thèse de doctorat

Pour obtenir le grade de Docteur de

l'UNIVERSITE POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-FRANCE

et de l'INSA HAUTS-DE-FRANCE

Discipline, spécialité selon la liste des spécialités pour lesquelles l'Ecole Doctorale est accréditée :

Chimie, Spécialité Chimie des Matériaux

Présentée et soutenue par Maxence RENAUX

Le 17/12/2021, à Valenciennes

Ecole doctorale :

École Doctorale Polytechnique Hauts-de-France (ED PHF)

Equipe de recherche, Laboratoire :

CERAMATHS/ Département des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (CERAMATHS/DMP EA 2443)
Laboratoire d'Automatique, de Mécanique et d'Informatique Industrielles et Humaines (LAMIH - UMR CNRS 8201)

Contribution à la modélisation du frittage de l'alumine par chauffage micro-ondes

JURY

Président du jury

— Siroux Monica. Professeur des Universités, Directrice du département Génie Climatique et Electrique, INSA Strasbourg.

Rapporteurs

— Bouvard Didier. Professeur des Universités. SIMAP, INP Grenoble.
— Delaunay Didier. Professeur des Universités émérite. Directeur du LTN, Université de Nantes.

Examinateurs

— Bourret Julie. Maître de conférences. IRCER, Université de Limoges.

Co-directeur de thèse : Courtois Christian. Professeur des Universités. Directeur du laboratoire CERAMATHS/DMP, UPHF/INSA HDF.
Co-directeur de thèse : Pellé Julien. Professeur des Universités, LAMIH, UPHF/INSA HDF.
Co-encadrant : Méresse Damien. Maître de Conférences, LAMIH, UPHF/INSA HDF.
Co-encadrant : Thuault Anthony. Maître de Conférences, CERAMATHS/DMP, UPHF.

Membres invités

— Morin Céline. Professeur des Universités, LAMIH, UPHF/INSA HDF.
— Nivot Christelle. Maître de Conférences, CERAMATHS/DMP, UPHF.
— Magniez Carole. Directrice du Pôle de compétitivité TEAM^2

Table des matières

Table des matières iii

Liste des figures vii

Liste des tableaux xiii

Droits d'auteur 1

Remerciements 3

Résumé / Abstract 5

Introduction générale 7

1 Etude bibliographique du frittage des céramiques 11
- I Enjeux de la thèse . . . 12
- II Le frittage des céramiques en phase solide . . . 12
  - A Définition . . . 12
  - B Considérations thermodynamiques et cinétiques . . . 13
  - C Le déroulement du frittage . . . 16
- III Le frittage par micro-ondes, une technique non conventionnelle . . . 18
  - A Etat de l'art sur les techniques de frittage . . . 18
  - B Le chauffage par micro-ondes . . . 19
  - C Interaction onde/matière . . . 22
- IV Comparaison des frittages par micro-ondes et conventionnel . . . 34
  - A Les différences de résultats observées au MO . . . 34
  - B Modification des mécanismes : un effet des micro-ondes ? . . . 37
  - C Etat de l'art sur la modélisation du frittage MO . . . 39
- V Conclusion . . . 42

2 Méthodologie expérimentale 45
- I Procédure expérimentale . . . 46
  - A Enjeux et principe des essais . . . 46
  - B Techniques expérimentales . . . 46
  - C Frittage des échantillons . . . 49
  - D Caractérisation des échantillons frittés . . . 51
- II Matériau utilisé . . . 55
  - A Choix du matériau . . . 55
  - B Alumine CT 3000 SG . . . 55
  - C Protocole d'expérimentation . . . 58
- III Conclusion . . . 59

3 Modélisation thermique, Estimation du champ de température 61
I Enjeux et principe de la modélisation thermique . . . 62
A Equation . . . 62
B Conditions d'échanges . . . 62
II Modélisation thermique par méthode nodale . . . 63
A Méthode de résolution . . . 63
B Géométrie et maillage . . . 66
C Calcul des conditions d'échanges . . . 69
III Essais et validations sur des cas tests . . . 86
A Principe et notations . . . 86
B Propagation au sein du matériau en régime permanent dans le sens de la hauteur . . . 87
C Prise en compte des échanges en régime transitoire : exemple du rayonnement . . . 89
D Etude de sensibilité . . . 92
IV Utilisation et validation du modèle thermique . . . 95
A Hypothèses d'études . . . 95
B Comparaison de relevés thermiques . . . 96
V Conclusion . . . 110

4 Modélisation de la densification 113
I Etat de l'art sur la modélisation du frittage . . . 114
A Enjeux de la modélisation . . . 114
B Etat de l'art . . . 114
II Implémentation du modèle SOVS . . . 118
A Présentation du modèle . . . 118
B Méthodologie . . . 120
III Application à un frittage conventionnel . . . 123
A Comparaison avec les mesures expérimentales . . . 123
B Adaptation de la taille de grain . . . 124
C Validation et conclusion sur le frittage conventionnel . . . 126
IV Application au frittage par MO . . . 127
A Comparaison avec les résultats expérimentaux . . . 127
B Adaptation possible du modèle Olevsky . . . 128
V Conclusion . . . 136

5 Couplage thermomécanique et étude paramétrique 137
I Mise en oeuvre de la méthodologie de couplage . . . 138
A Enjeux . . . 138
B Couplage du modèle de densification et du modèle thermique . . . 138
C Conclusion . . . 143
II Confrontation aux essais de frittage par MO du couplage thermomécanique 144
III Étude paramétrique pour des échantillons comparables aux expérimentations . . . 152
A Effet de la densité . . . 153
B Influence des intervalles de temps sur les résultats . . . 156
IV Extension du modèle pour des échantillons plus massifs . . . 159
A Objectifs et conditions d'essais . . . 159
B Utilisation de la modélisation thermique seule . . . 159
C Utilisation du modèle couplé . . . 162

V Conclusion . . . 166

Conclusion générale **169**

A Etude préliminaire à la valorisation d'un sous-produit industriel alumine/silice 173
I La valorisation d'un sous-produit alumine silice . . . 174
A Contexte et intérêts . . . 174
B Description du sous-produit Imerys . . . 175
C Description des alumino-silicates . . . 176
II Caractérisation et préparation des échantillons . . . 177
A Granulométrie . . . 177
B Comportement en température . . . 179
III Frittage du sous-produit . . . 180
A Préparation du frittage . . . 180
B Frittage des échantillons . . . 181
C Résultats des frittages . . . 181
D Caractérisations microstructurales . . . 184
IV Conclusion . . . 188

B Complément chapitre 2 **191**
I Estimation de l'émissivité de l'alumine . . . 191

C Complément chapitre 3 **195**
I Propriétés thermiques de l'air à 1 atm . . . 195
II Cas tests supplémentaires . . . 196
A Propagation selon l'axe z en régime transitoire . . . 196
B Prise en compte d'une production volumique en régime transitoire . 197
III Bilan des cas tests . . . 199

D Compléments chapitre 4 **201**
I Application à l'étude . . . 201
A Discrétisation de la loi de comportement . . . 201
B Utilisation de ABAQUS . . . 202
C Script de la routine UMAT . . . 203
II Modification de la constante C2 . . . 206

E Complément chapitre 5 **207**
I Contrainte technique pour le couplage . . . 207
II Compléments sur le couplage thermomécanique . . . 209

F Liste des acronymes **213**

G Liste des symboles **215**

Liste des figures

1.1 Evolution morphologique 14
1.2 Diagramme de phase d'un corps pur massif 14
1.3 Diffusion de la matière. 15
1.4 Stade intermédiaire 16
1.5 Grossissement granulaire 17
1.6 Grossissement granulaire, influence du procédé 18
1.7 Schéma d'un magnétron 20
1.8 Champ électromagnétique résultant 21
1.9 Illustration d'un micro-onde monomode à cavité résonante 21
1.10 Champ électrique dans une cavité monomode en mode TE_{103} [23] 21
1.11 Illustration d'un micro-onde multimode 22
1.12 Discrétisation de l'échantillon à partir d'une tranche, [50] 22
1.13 Comportement du matériau vis à vis du champ électromagnétique. 23
1.14 Les différents mode de chauffage au MO 24
1.15 Profils de températures attendus selon la configuration du chauffage 25
1.16 Les différents types de polarisation 25
1.17 Les différents mécanismes de polarisation en fonction de la fréquence . . . 26
1.18 Schéma représentant le repère dans la cavité du MO 30
1.19 Variations du champ E pour les mode TE_{10} et TE_{20} 32
1.20 Modélisation du champ E en mode TE_{105} 33
1.21 Réprésentation du champ E de l'onde stationnaire en modes TE_{104} et TE_{105} 34
1.22 Influence de la température de frittage et du temps de palier au MO pour l'HA[53] 35
1.23 Densité relative des échantillons de BCTZ en MO et conventionnel [42] . . . 35
1.24 Comparaison des densités finales pour l'alumine frittée par MO et en CV . . 36
1.25 Comparaison des densités finales pour la zircone frittée par MO et en CV . . 36
1.26 Mesures de la dureté Vickers et de la contrainte à rupture sur un échantillon de zircone fritté en conventionnel et en micro-ondes 37
1.27 Illustration des mécanismes de fermeture des porosité sous l'effet du champ E 39
1.28 Intensification du champ E aux point de contacts entre deux grains 39

2.1 Méthodologie des expérimentations 46
2.2 a) Dispositif Netzch Dil 402C, b) Intérieur du four tubulaire muni du palpeur 47
2.3 Presse uniaxiale 48
2.4 Dispositif de frittage par micro-ondes 49
2.5 Cellule de frittage composée de l'isolant, du suscepteur et de l'échantillon . 50
2.6 Illustration de la mesure de taille de grain par la méthode des interceptes sur une ligne, alumine CT3000SG, frittage MO 1580° à 1°C/s 54
2.7 Résultat de l'analyse granulométrique laser sur l'alumine CT3000SG 56

2.8 Observation des grains d'alumine CT3000SG au MEB 56
2.9 Essai dilatométrique à 5K/min, alumine CT3000SG 57
2.10 Mesures des propriétés diélectriques réelles et complexes pour une alumine, une zircone et un composite alumine/zircone en fonction de la température [1] à une fréquence de 2.19 GHz 58

3.1 Schéma du système avec les conditons aux limites 63
3.2 Schéma de principe de la méthode nodale 64
3.3 Schémas de discrétisation implicite et explicite 65
3.4 Représentation de l'échantillon complet, vue de côté 67
3.5 Volume élémentaire 68
3.6 Surface supérieure pour une ligne au sein du domaine, exceptée sur les faces supérieures et inférieures 68
3.7 Surface latérale 69
3.8 Capacité thermique massique en fonction de la température 71
3.9 Conductivité thermique en fonction de la température 72
3.10 Corrélation pour l'influence de la porosité sur la conductivité thermique . . 72
3.11 Influence de la porosité sur la conductivité thermique 73
3.12 Profil de densité et de porosité modélisé sur MATLAB à partir des données expérimentales, MO rampe 2,5°C.s^{-1} 74
3.13 Profil de conductivité thermique d'un matériau dense et d'un matériau dont la densité évolue selon le profil précédent 75
3.14 Représentation du système dans le cas d'un espace annulaire fermé, convection naturelle verticale 76
3.15 Représentation du système dans d'un écoulement naturel le long d'une paroi verticale 78
3.16 Résultats des calculs pour le coefficient de convection selon les corrélations (ouverte et fermée) 79
3.17 Schéma de la corrélation utilisée pour la face supérieure de l'échantillon, adaptée de [43] 79
3.18 Estimation du flux échangé par rayonnement entre le SiC et l'alumine pour des températures de l'ambiante à 2000 K 82
3.19 Estimation des propriétés diélectriques du SiC en fonction de la température 83
3.20 Estimation du champ électrique dans l'échantillon et le SiC 83
3.21 Estimation de la puissance volumique dissipée dans l'échantillon 83
3.22 Comparaison des flux échangés par convection selon les corrélations, et le flux échangé par rayonnement avec une émissivité variable 85
3.23 Schéma représentatif de l'échantillon avec les différents échanges 87
3.24 Schéma électrique équivalent pour la propagation selon z 89
3.25 Schéma représentatif de l'échantillon avec les différents échanges 89
3.26 Evolution temporelle des membres de l'équation 1.70 et écart entre ces derniers 91
3.27 Influence du pas de temps, pour un échange par convection sur la face supérieure $h_2 = 1000\text{W}.m^{-2}.\text{K}^{-1}$ 94
3.28 Evolution du temps de calcul en fonction du maillage 95
3.29 Modification du dessus de la boite pour les observations thermiques 97
3.30 Récapitulatif des zones mesurées pendant les observations à la caméra thermique 98

3.31 Pointé à la caméra thermique sur le système pendant le frittage MW, début de frittage, rampe 2.5°C/s 98
3.32 Relevés de températures à la caméra thermique sur une alumine déjà frittée, rampe 2.5°C/s 99
3.33 Ecart de température entre le Suscepteur et la zone de l'échantillon indiquée 100
3.34 Ecart de température entre les différentes zones de l'échantillon 100
3.35 Relevés de températures à la caméra thermique sur une alumine non frittée préalablement , rampe 1°C/s 101
3.36 Relevés de températures à la caméra thermique sur une alumine non frittée préalablement , cycle thermique complet 102
3.37 Notation utilisée pour décrire les résultats des simulations 103
3.38 Profils de températures simulées pour le suscepteur (condition limite imposée), les noeuds 211 et 225, rampe 2,5°C/s 104
3.39 Profil de température, rampe 2,5°C/s, T_{SiC} = 1025°C, à la moitié de la rampe, t= 211 s 105
3.40 Profil de température, rampe 2,5°C/s, T_{SiC} = 1550°C, fin de la rampe, t=421 s 105
3.41 Profil de température, rampe 2,5°C/s, T_{SiC} = 1550°C, fin du palier, t=520 s . 105
3.42 Ecarts de température en fonction du temps entre les noeuds 211/225 et 1/211, rampe 2,5°C/s 106
3.43 Profils de températures simulés pour les noeuds 1, 15, 106, 113, 120, 211, 225, rampe 2,5°C/s 106
3.44 Profils de températures simulés pour le suscepteur, les noeuds 211 et 225, rampe 1°C/s 108
3.45 Profil de température, rampe 1°C/s, T_{SiC} = 1075°C, à la moitié de la rampe, t= 576 s 108
3.46 Profil de température, rampe 1°C/s, T_{SiC} = 1650°C, à la fin de la rampe, t= 1151 s 108
3.47 Profil de température, rampe 1°C/s, T_{SiC} = 1650°C, à la fin du palier, t= 1250 s 109
3.48 Ecarts de température en fonction du temps entre les noeuds 211/225 et 1/211, rampe 1°C/s 109
3.49 Profils de températures simulés pour les noeuds 1, 15, 106, 113, 120, 211, 225, rampe 1°C/s 109

4.1 Résultats des modélisations Riedel, SOVS et Abouaf pour le frittage de l'alumine sous pression 117
4.2 Processus de calcul couplé ABAQUS avec la routine UMAT sous Fortran . . 122
4.3 Comparaison entre les simulations et les résultats expérimentaux, CS, rampe 5°C/min 123
4.4 Evolution de la taille de grains selon les relevés expérimentaux en CV et MO comparée à l'évolution de la taille de grain prévue par la corrélation de l'article 125
4.5 Evolution de la taille de grain en fonction de la densité relative pour l'alumine CT3000SG, pour le MO et le CV pour plusieurs rampes 125
4.6 Evolution de la densité relative en fonction de la température, comparaison des modèles non modifié et modifié avec les essais expérimentaux CV 5°C/min 126
4.7 Evolution de la densité relative en fonction de la température, comparaison des modèles non modifié et modifié avec les essais expérimentaux CV 5°C/min et 10°C/min 126

4.8 Evolution de la densité en fonction de la température, comparaison entre les résultats expérimentaux et la modélisation sous ABAQUS 128
4.9 Résultats de densités relatives pour une modification de la viscosité par un facteur arbitraire inférieur à 1 130
4.10 Comparaison entre les résultats des simulations et des essais, avec la corrélation de viscosité modifiée pour le MW 131
4.11 Comparaison des évolutions de densité relatives en CS et MW pour une même rampe (10°C/min) en fonction de la température 133
4.12 Rapport entre les deux corrélations pour la viscosité équivalente en MO et en CV à taille de grain constante 134
4.13 Rapport entre les deux corrélations pour la viscosité en MO et en CV 135

5.1 Schéma de l'agencement des modèles thermique et mécanique 140
5.2 Processus du couplage thermomécanique pour la modélisation 141
5.3 Numérotation des noeuds utilisés pour les analyses du modèle couplé . . . 145
5.4 Evolution de la densité relative d'un couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/s pour la température, comparaison avec les mesures expérimentales 146
5.5 Evolution de la température pour deux noeuds de la face supérieure et du suscepteur pour un couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/s 146
5.6 Évolution de la conductivité thermique pendant le frittage, effet combiné de la température et de la densité relative 147
5.7 Evolution de l'écart de température entre les noeuds 211 et 225 puis 221 et 1 en fonction du temps, rampe MO 2,5°C/s 147
5.8 Champ de température dans l'échantillon, à moitié de montée en température (231 s), couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/s 148
5.9 Champ de température dans l'échantillon, fin de montée en température (461 s),couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/s 149
5.10 Champ de température dans l'échantillon, après 100s de maintien à 1650°C, couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/s 149
5.11 Champ de densité relative sur une tranche de l'échantillon, après 100s de maintien à 1650°C, couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/s 150
5.12 Evolution de la densité relative d'un couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/s, comparaison avec les mesures expérimentales 151
5.13 Comparaison entre les résultats expérimentaux et la modélisation pour le rayon et la hauteur, rampe 2,5°C/s 151
5.14 Evolution des dimensions (en mm) pour l'échantillon en fonction du temps d'un couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/s 152
5.15 Résultats d'un couplage pour un procédé conventionnel à 5 °C/min, évolution de la température en fonction du temps, avec et sans retrait 154
5.16 Evolution de la température en fonction du temps pour plusieurs profils de densité relative, rampe MO 2,5 °C/s 155
5.17 Evolution de la conductivité thermique en fonction du temps pour plusieurs profils de densité relative (fixe et variable), rampe MO 2,5 °C/s 155
5.18 Résultats d'un couplage pour un procédé MO à 2,5 °C/s, évolution de la densité relative en fonction du temps, intervalles variables 156
5.19 Résultats d'un couplage pour un procédé MO à 2,5 °C/s, évolution du temps de calcul en fonction du pas de temps, T_{SiC} = 1650°C, t_palier = 100s 157

5.20 Résultats d'un couplage pour un procédé MO à 2,5 °C/s, évolution de la densité en fonction du temps, δt_m variable 158
5.21 Résultats d'un couplage pour un procédé MO à 2,5 °C/s, évolution du temps de calcul en fonction de δt_m 158
5.22 Evolution de la température (sans couplage) en plusieurs noeuds pour un échantillon fritté par MO à 2,5 °C/s avec des dimensions 10 fois plus importantes 160
5.23 Evolution de la température (sans couplage) pour un échantillon fritté par MO à 2,5 °C/s avec des dimensions 10 fois plus importantes, en début de palier (t=461s) 160
5.24 Evolution de la température (sans couplage) en plusieurs noeuds pour un échantillon fritté par MO à 2,5 °C/s avec des dimensions 10 fois plus importantes 161
5.25 Evolution spatiale de la température (sans couplage) sur une tranche pour un échantillon fritté par MO à 2,5 °C/s avec des dimensions 10 fois plus importantes, au bout de 10460 s 161
5.26 Evolution temporelle des températures en plusieurs noeuds, rampe MO 2,5°C/s163
5.27 Evolution temporelle des écarts de températures en plusieurs noeuds, rampe MO 2,5°C/s 164
5.28 Evolution temporelle des densités relatives en plusieurs noeuds, rampe MO 2,5°C/s 164
5.29 Champ de densité relative sur une tranche de l'échantillon,début du palier (t=461 s), couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/s 165
5.30 Champ de densité relative dans l'échantillon,fin du palier (t=1461 s), couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/s 165

A.1 Composition de divers sous-produits issus du site de Glomel, données Imérys175
A.2 Conditions de température et de pression pour la formation de l'andalousite, du disthène et de la sillimanite 176
A.3 Diagramme binaire alumine/silice 177
A.4 Taille de grain mesurée sur site, données Imérys 177
A.5 Taille de grain mesurée par granulométrie laser 178
A.6 Analyse dilatométrique sur un échantillon de FSPC 179
A.7 Analyse ATD ATG sur la poudre de FSPC 180
A.8 Evolution de la densité relative du FSPC pour un frittage conventionnel à 10°C/min 181
A.9 Evolution de la morphologie des échantillons de FSPC, frittage conventionnel182
A.10 Résultat de frittages par micro-ondes avec fusion de l'échantilon et diffusion dans l'isolant 183
A.11 Evolution de la densité relative du FSPC pour un frittage par micro-ondes à 1°C/s 183
A.12 Evolution de l'aspect du FSPC pour un frittage par micro-ondes à 1°C/s . . 183
A.13 Comparaison des densités relatives obtenues par frittage CV et MO, à 1600°C, avec des temps de palier variables 184
A.14 Observation MEB d'un échantillon de FSPC fritté à 1600 °C sur la surface . . 185
A.15 Observation MEB d'un échantillon de FSPC fritté à 1600 °C sur la surface . . 185
A.16 Observation au microscope optique (x10) d'un échantillon de FSPC fritté par à 1600 °C sur la zone fondue en surface 185

A.17 Observation MEB d'un échantillon de FSPC fritté par à 1600 °C sur la zone fondue en surface 186
A.18 Evolution de la morphologie en fonction du temps de palier 0 et 60 min . . 187
A.19 Diffractogramme obtenu pour un échantillon de FSPC fritté par MO à 1550°C avec une liste des éléments possibles correspondants 188

B.1 Comparaison et ajustement des température en fonction de l'émissivité, entre le pyromètre bichromatique et la caméra IR 192
B.2 Comparaison et ajustement des température en fonction de l'émissivité, entre le pyromètre bichromatique et la caméra IR 192

C.1 Propriétés thermiques de l'air considéré comme un gaz parfait 195
C.2 Schéma représentatif de l'échantillon avec les différents échanges 196
C.3 Profil de température obtenu par la modélisation, et évaluation de l'écart relatif par rapport à l'équation théorique 197
C.4 Schéma représentatif de l'échantillon avec les différents échanges 197
C.5 Profils de température avec la modélisation en régime transitoire sous une production volumique P 198
C.6 Ecart entre le profil modélisé et le profil simulé 198

D.1 Explicitation de la matrice Jacobienne 202
D.2 Impact de la modification de la constante C_2 sur les résultats de simulation de densité relative 206

E.1 Coordination des calculs entre chaque étape pour le couplage 208
E.2 Evolution des températures en fonction du temps pour un frittage par MO, rampe 1°C/s, sur deux noeuds de la face supérieure et du suscepteur 209
E.3 Ecarts de température vertical et horizontal en fonction du temps, couplage, rampe 1°C/s 209
E.4 Champ de température dans l'échantillon, à moitié de montée en température (231 s), couplage pour un procédé de frittage par MO à 1°C/s 210
E.5 Champ de température dans l'échantillon, à moitié de montée en température (576 s), couplage pour un procédé de frittage par MO à 1°C/s 210
E.6 Champ de température dans l'échantillon, à la fin de montée en température (1151 s), couplage pour un procédé de frittage par MO à 1°C/s 211
E.7 Champ de température dans l'échantillon, palier de 100s), couplage pour un procédé de frittage par MO à 1°C/s 211
E.8 Evolution des dimensions (rayon, hauteur) de l'échantillon, pour un procédé de frittage par MO à 1°C/s 212
E.9 Evolution de la densité relative en plusieurs points pour un procédé de frittage par MO à 1°C/s 212

Liste des tableaux

1.1 Valeurs d'énergies surfaciques en fonction de la nature des phases 13
1.2 Estimation des énergies d'activation en MO et CV par méthodes MSC et CHR 35

2.1 Protocole de polissage pour l'alumine 53
2.2 Fiche produit fournie par Almatis concernant l'alumine CT3000SG 55
2.3 Mesures des propriétés diélectriques de l'alumine CT3000SG à $2,5\text{GH}z$ et à température ambiante 57

3.1 Valeurs des différentes grandeurs pour le calcul des échanges par rayonnement 81
3.2 Propriétés diélectriques relatives de l'alumine 82
3.3 Paramètres utilisés pendant les cas tests 87
3.4 Evolution de l'écart relatif de gain énergétique en prenant en compte la thermodépendance du C_p en fonction du temps de maintien 92
3.5 Comparaison des flux par conduction et par convection, conductivité thermique dépendante de la température 93
3.6 Evolution de l'écart entre la température modélisée et celle attendue 94
3.7 Estimation du nombre de Biot pour deux stades du frittage 96
3.8 Principaux paramètres utilisés pour la simulation 103
3.9 Tableau récapitulatif des principaux paramètres utilisés pour cette simulation 107

4.1 Paramètres utilisés dans le modèle SOVS selon [55, 68] 120
4.2 Comparaison des densités relatives mesurées et simulées par MW pour des températures de 1400°C and 1500°C avec un temps de palier croissant selon une rampe de $2.5°\text{C}/s$ 132

5.1 Paramètres utilisés pour les calculs dans ce paragraphe 144
5.2 Paramètres utilisés dans le modèle couplé pour les tests de cette section . . 153
5.3 Paramètres utilisés pour les simulations d'un échantillon d'alumine, $\text{R}_0 = 6,5cm$ et $\text{H}_0 = 10cm$ 163

A.1 Paramètres de la poudre avant et après broyage 178

C.1 Tableau récapitulatif des tests effectués pour la validation du code thermique 199

Droits d'auteur

Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International.

Remerciements

Je dédie l'ensemble de ce manuscrit à ma grand mère, Jacqueline.

Tout d'abord, je souhaite remercier l'Université Polytechnique Haut de France ainsi que la Communauté d'Agglomération Maubeuge Val-de-Sambre pour avoir financé les travaux réalisés pendant cette thèse.
Je souhaite ensuite remercier l'ensemble du personnel des différents laboratoires, LAMIH et DMP, pour leur contribution aux activités de recherche.
Ce projet pluridisciplinaire n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide de l'ensemble de l'équipe encadrante. Je remercie grandement Julien et Damien pour toute leur aide, et elle a été très conséquente, sur la partie modélisation et simulation numérique. Je tiens également à remercier Céline qui a toujours essayé de trouver un peu de temps pour me conseiller. Merci également à Christian, Anthony et Christelle pour la partie expérimentale.

Parmi l'ensemble des membres des laboratoires, merci à vous, Mimi, Gégé et Carole. Merci pour votre bonne humeur et votre oreille attentive.
Merci à vous également, l'équipe de bras cassés et félés du ciboulot, alias les doctorants sans qui le déroulement de cette thèse n'aurait jamais été aussi mémorable. On se souviendra des pauses cafés, des batailles de Nerf, des soirées mais également de tous nos échanges constructifs, et ceux qui l'ont moins été. Merci Baptiste, Bruce, Maximilien, Elodie, Kelly et Pierre.

Je remercie mes parents et mes soeurs pour m'avoir soutenu depuis mon enfance. Après tant d'années d'études, j'arrive enfin à la fin, et cela grâce à vous, à vos sacrifices. Du fond du coeur merci!

Pour finir, merci à toi Justine! Ma compagne depuis le tout début de la thèse. Parmi tous ces moments de doutes, de déprime tu m'as épaulé, et cela même à l'autre bout du monde quand tu étais en Nouvelle-Zélande. Grâce à toi j'ai trouvé la force d'aller jusqu'au bout. Merci pour ton aide pour les relectures et corrections, et de t'être accrochée pour relire presque tout le manuscrit. Je t'avais promis au moins trente pages de remerciement, mais je vais faire un peu plus court. De toute façon je ne trouverai jamais suffisamment de mots pour te remercier.

Résumé / Abstract

Résumé

Depuis les années 80, le chauffage par micro-ondes connaît un regain d'intérêt pour le frittage des matériaux céramiques. Il permet une réduction des temps de traitement (de frittage et de palier). Les mesures de température réalisées pendant le frittage ne pouvant s'effectuer qu'à distance, il n'est donc pas possible de connaître l'état de température et donc de densification au sein du matériau. Il est donc nécessaire de développer un outil numérique de modélisation afin d'obtenir une prédiction de l'état microstructural du matériau pendant le traitement thermique. Tout d'abord un modèle thermique par méthode nodale est mis en place sous MATLAB. Il tient compte des propriétés thermiques du matériau et des conditions d'échanges aux limites : convection, rayonnement et production de chaleur. Il permet d'obtenir le champ de température en surface et au sein de l'échantillon. Puis un modèle de densification par éléments finis est utilisé afin d'obtenir l'évolution des propriétés microstructurales (densité relative et taille de grain) d'un système soumis à une évolution de température pendant le frittage par micro-ondes. Le modèle Skorohod Olevsky est implémenté sous ABAQUS. Il se base sur la mécanique des milieux continus. Ensuite, les deux modèles sont couplés afin d'obtenir l'état de densification d'un échantillon soumis à un profil de température en intégrant les différents modes de transferts de la chaleur. Les résultats des modèles thermique, mécanique et couplé sont comparés à des mesures expérimentales obtenues pendant des frittages conventionnels et micro-ondes. Une base de données servant à alimenter les modèles est ainsi constituée.

Abstract

Since the eighties, microwave heating is receiving renewed interest in the sintering of ceramic materials. It allows a reduction in processing times (sintering and dwell times). Temperature measurements during the microwave sintering can only be carried out at distance. It is not possible to know the state of temperature and the state of densification within the material. It is therefore necessary to develop a numerical modelling tool in order to obtain a prediction of the microstructural state of the material during the heat treatment. First of all, a thermal model using the nodal method was set up in MATLAB. It takes into account the thermal properties of the material and the boundary exchange conditions : convection, radiation and heat generation. It allows to obtain the temperature field at the surface and within the sample. Then a finite element densification model is used to obtain the evolution of the microstructural properties (relative density and grain size) of a system subjected to a temperature evolution during a microwave sintering. The Skorohod Olevsky model is implemented in ABAQUS. It is based on the continuum mechanics. Then, the two models are coupled in order to obtain the densification state of a sample subjected to a temperature profile corresponding to the energy transfer modes. The results of the thermal, mechanical and coupled models are compared with experimental measurements obtained during conventional and microwave sintering. A database is thus built to feed the models.

Introduction générale

Pour le troisième millénaire, un des enjeux les plus importants est d'arriver à une société et à une économie décarbonée et plus économe en matière première. Cela passe par une amélioration de la valorisation des produits manufacturés en fin de première vie. En effet, pour réduire les émissions de dioxyde de carbone, le réemploi et la valorisation des produits manufacturés doivent être privilégiés à l'extraction des matières premières par des procédés énergivores.

L'électricité comme source d'énergie est facilement transportable et peut être fortement décarbonée par l'utilisation de sources d'énergies primaires renouvelables (éolien, solaire, hydraulique). Dans les process industriels, les sources de chaleur pour la transformation des matériaux, leur mise en forme ou leur synthèse à partir des matières minérales premières sont issues majoritairement d'énergies fossiles non renouvelables et carbonées (charbon, pétrole, gaz...). Les micro-ondes, utilisées pour les traitements thermiques, sont alimentées par de l'électricité et paraissent particulièrement efficients dans la mesure où le rayonnement induit chauffe majoritairement la pièce à réaliser. On peut alors entrevoir un double avantage : une source primaire décarbonée et une haute efficacité du process énergie utile / énergie finale. Récemment, le chauffage par micro-ondes a bénéficié d'avancées technologiques qui permettent maintenant de réaliser des cuissons à hautes températures, nécessaires à la réalisation pour des matériaux réfractaires tels que les céramiques. D'un point de vue industriel, de plus en plus de sociétés commencent à expérimenter le chauffage par micro-ondes, avec parfois des procédés continus, pour des applications hautes températures. Le procédé céramique qui nous intéresse ici est le procédé du frittage, qui consiste à densifier un matériau pulvérulent sans fusion complète de ses constituants.

Les premiers résultats montrent des réductions de coûts significatifs, des frittages par micro-ondes plus rapides et une diminution des temps de maintien en température, de par les cinétiques de frittage qui s'en trouvent accélérées. Cependant certaines inconnues demeurent quant à la contribution de l'interaction onde/matière vis-à-vis des mécanismes inhérents à la densification. L'objet de cette thèse est de mettre en place une modélisation de la densification par frittage micro-ondes. L'objet de départ de la pièce céramique est un empilement granulaire compact. L'empilement granulaire est complexe à modéliser, tout comme l'évolution microstructurale au cours du frittage.

Dans ce travail, une approche de modélisation macroscopique a été retenue, basée sur le principe de la mécanique des milieux continus. Le matériau granulaire est vu comme un milieu continu de densité relative et de viscosité variant tout au long du processus de densification. La relation taille des grains et densité est abordée de manière phénoménologique. La densification est simulée par éléments finis.

L'évolution de la matière est une conséquence de l'évolution de la densité et de la taille des grains. Une relation est obtenue par une loi phénoménologique obtenue à partir de résultats issus de la littérature et d'essais. Cette modélisation prédira une densité relative et une taille de grain moyenne, sans tenir compte de la répartition granulométrique ou de

la microstructure. Ainsi, plusieurs approches complémentaires seront déployées.

Première approche : élaborer un modèle de densification d'un massif pulvérulent par éléments finis lorsque celui-ci est soumis à un chauffage extérieur selon une certaine rampe de montée en température. On fait l'hypothèse que la température est uniforme à l'intérieur du matériau et ce à tout moment du cycle thermique. L'objectif est de pouvoir prédire son évolution dimensionnelle, son état de densification et sa taille de grain moyenne. Cette modélisation sera alimentée par des résultats bibliographiques et des résultats expérimentaux que nous avons réalisés pour cette étude. Finalement, la fiabilité de ce modèle sera discutée avec l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus, qu'ils proviennent de la bibliographie ou d'expérimentations.

Deuxième approche : développer un modèle thermique qui puisse permettre de prédire l'évolution du champ thermique au sein de l'échantillon pour des cinétiques de frittages très variées et ceci à tout moment, en tenant compte de l'évolution des propriétés thermiques dépendantes de la température.

Troisième approche : coupler les deux modélisations de façon à obtenir une prédiction plus fine qui tienne compte du champ thermique non homogène, de la cinétique de densification et de l'évolution physique du matériau (conductivité thermique, viscosité apparente...). Pour ce travail nous avons choisi un matériau très documenté dans la littérature : une alumine industrielle. Mais l'objectif de cette thèse est d'ouvrir une nouvelle méthodologie de travail afin d'être en capacité de déployer cette même démarche au frittage de sous-produits céramiques. Il s'agit d'identifier comment nous pourrions adapter ce modèle à des matériaux de natures différentes. Nous verrons dans ce modèle que nous avons mis en évidence l'existence de plusieurs constantes de viscosité et que la résolution de cette modélisation consiste à adapter les constantes propres au matériau. A terme, le frittage par micro-ondes de matériaux de natures différentes pourra être modélisé en réalisant un cycle d'apprentissage avec un ensemble d'essais expérimentaux préalables relativement limité.

Ce modèle nous permettra donc de prédire à tout instant l'état de densification et la microstructure. Par un apprentissage limité, ce modèle couplé doit pouvoir être adapté à des matériaux de natures diverses (composition, taille de grain initiale). Il pourrait notamment être utilisé pour des matériaux faiblement densifiés, voire des mousses moins densifiées, ce qui peut nous ouvrir à d'autres champs applicatifs. Dans le cadre de la valorisation des déchets des industrie du bâtiment, l'objet est de donner une nouvelle valeur ajoutée : bloc de matériau partiellement densifié avec une résistance mécanique acceptable, mousse autoportante à grande isolation etc. Dans ce cas un tel modèle pourrait être un outil très intéressant pour ce marché. Ainsi cette thèse a été fortement soutenue par le pôle de compétitivité TEAM^2, désireux de développer la valorisation de sous-produits minéraux par des traitements thermiques efficients et moins énergivores.

Cette thèse a été cofinancée par l'UPHF (Université Polytechnique Hauts de France) puisque cette thématique est en lien avec son projet scientifique. Elle a été aussi cofinancée avec la Communauté d'Agglomération Maubeuge Val de Sambre intéressée par le maintien d'une recherche sur son territoire, en lien avec ses besoins socio-économiques, et en particulier pour supporter la compétitivité de ces industries céramiques et de la valorisation.

Enfin, c'est un travail de recherche transversal qui nécessite d'associer la modélisation thermique, la modélisation mécanique et l'expérience du frittage des céramiques. Cette thèse transversale est le fruit d'une collaboration très étroite entre le LAMIH (Laboratoire d'Automatique, de Mécanique et d'Informatique Industrielles et Humaines) qui apporte ses compétences en physique et en modélisation, et le LMCPA (Laboratoire de Matériaux

Céramique et Procédés Associés) qui apporte ses compétences en procédés d'élaboration de céramiques et leurs caractérisations.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique. Il consiste à présenter le procédé de densification qu'est le frittage, les différentes technologies et les mécanismes fondamentaux intervenant dans la densification et l'évolution microstructurale du compact de poudre céramique. Plus spécifiquement, un état de l'art sur le procédé de frittage par micro-ondes est réalisé, en s'attachant à mettre en exergue les différences observées entre un frittage conventionnel et un frittage micro-ondes.

Le second chapitre présente la méthodologie utilisée pour réaliser les expérimentations nécessaires à ce travail : le four de frittage micro-onde utilisé, les techniques de mesures de température, les techniques de caractérisation des compacts. Les caractéristiques de l'alumine Alcoa CT3000SG, notre matériau école de départ, sont décrites.

Le troisième chapitre sera dédié à la mise en place d'un modèle thermique basé sur une méthode nodale, pour estimer le champ thermique dans l'échantillon. Des données bibliographiques seront utilisées pour estimer tous les paramètres nécessaires aux divers modes de transferts de chaleur : conduction, convection, rayonnement et production de chaleur. La validité de ce code de calcul est estimée à l'aide de mesures réalisées par caméra thermique sur la surface de l'échantillon.

Le quatrième chapitre présente le développement d'un modèle de densification basé sur l'approche mécanique des milieux continus. Une simulation numérique par éléments finis sur ABAQUS est réalisée. Cette modélisation est complétée, alimentée et comparée à des essais de frittages conventionnels et micro-ondes. L'objectif est de mettre en place un modèle, tout d'abord pour un frittage conventionnel, puis de l'étendre en modifiant certains paramètres à un frittage par micro-ondes. Dans cette partie la température de l'échantillon sera supposée comme uniforme au sein du domaine.

Le cinquième chapitre consiste à coupler les deux modèles. Ainsi dans la modélisation thermique, les propriétés structurales comme la densité relative et la taille de grain, vont pouvoir évoluer et vont impacter le champ de température. Dans le modèle de densification, la température ne sera plus supposée uniforme et sera calculée par la modélisation thermique. Le couplage de la modélisation du frittage et des transferts thermiques permet de mettre en évidence l'impact de gradients de température sur l'hétérogénéité de la densification et de la taille des grains sur le produit fritté.

La première annexe est une ouverture applicative vers la valorisation de sous-produits industriels minéraux par frittage micro-ondes. Une première nuance de sous-produits a été testée. Elle a consisté à comparer les états de densification pour cette nuance traitée par frittage conventionnelle et micro-ondes.
Une conclusion générale reprendra les principaux résultats et avancées obtenus, et présentera quelques perspectives.

Chapitre 1

Etude bibliographique du frittage des céramiques

Sommaire

I Enjeux de la thèse 12

II Le frittage des céramiques en phase solide 12

A Définition 12

B Considérations thermodynamiques et cinétiques 13

C Le déroulement du frittage 16

III Le frittage par micro-ondes, une technique non conventionnelle 18

A Etat de l'art sur les techniques de frittage 18

B Le chauffage par micro-ondes 19

C Interaction onde/matière 22

IV Comparaison des frittages par micro-ondes et conventionnel 34

A Les différences de résultats observées au MO 34

B Modification des mécanismes : un effet des micro-ondes? 37

C Etat de l'art sur la modélisation du frittage MO 39

V Conclusion 42

I Enjeux de la thèse

Il a récemment été montré que le frittage par Micro-ondes (MO) permettait d'obtenir des matériaux denses plus rapidement avec des temps de palier réduits. Selon certains auteurs, ce type de traitement thermique pourrait conduire à une température de frittage plus basse. La communauté scientifique n'a pas de consensus sur ce gain en température. Remarquons que les techniques de mesure de température entre frittage conventionnel et frittage par micro-ondes sont différentes. Les différences observées pourraient avoir pour origine des biais de mesures expérimentales.
Le compact de poudre céramique de départ possède une conductivité thermique faible. Dans ce cadre, l'information donnée par la température de surface n'est probablement pas le reflet de ce qu'il se passe au cœur du matériau. Les rampes en micro-ondes peuvent être élevées et il est fort probable que l'équilibre thermique dans l'échantillon ne soit pas réalisé. Les mécanismes de densification étant tous thermoactivés, leurs prépondérances dépendent de la température locale, la microsctructure s'en trouve modifiée. Certains résultats bibliographiques montrent qu'en micro-ondes il serait possible d'obtenir des microstructures plus fines sans savoir si elles résultent de la rapidité du cycle de frittage dans son ensemble ou de la rapidité du passage du stade initial au stade intermédiaire de densification.
Il faut donc, si l'on veut aller plus avant dans l'étude du frittage micro-ondes des matériaux céramiques, lever les incertitudes concernant les mesures de température, et proposer un outil de modélisation, qui tiendra compte des champs réels de températures locales sous irradiation micro-ondes et de calculer en tous points les états microstructuraux et de densification du matériau.

Pour notre étude, la modélisation que nous allons essayer de mettre en place à un double but :

— modéliser les champs thermiques en tout point afin de mettre en évidence la présence ou non de gradients thermiques pouvant impacter les états de densification locaux au sein du matériau ;

— en fonction de la température locale, calculer la densité et la taille de grain locale, et in fine obtenir une information sur les états de densification et microstructuraux au sein du matériau ;

Dans ce chapitre, nous présenterons, dans un premier temps, un état de l'art sur le frittage des matériaux céramiques en phase solide. Dans un second temps, nous ferons un état de l'art sur le frittage par micro-ondes sur ces céramiques.

II Le frittage des céramiques en phase solide

A Définition

Il existe plusieurs types de frittage en fonction des mécanismes physico-chimiques mis en jeu. Dans le manuscrit, seul le frittage en phase solide est décrit car il est considéré comme étant le mécanisme majoritaire intervenant dans le frittage des matériaux choisis pour l'étude.
Le frittage en phase solide est un procédé utilisé pour l'élaboration de pièces céramiques ou métalliques à partir de poudres. Il permet d'obtenir des pièces avec des propriétés micro-structurales contrôlées comme la densité ou la taille de grain finale. Après synthèse

des poudres, mise en forme de l'édifice, souvent par compaction, et sous l'effet d'un traitement thermique, le frittage en phase solide permet d'obtenir à partir d'un édifice pulvérulent, un massif avec une compacité plus élevée.
Le chauffage est réalisé en dessous de la température de fusion des éléments. L'énergie thermique est convertie et induit à la fois une création et une croissance de liaison, appelée joint de grains, où il y a diffusion atomique ou moléculaire entre les grains du matériau poreux. La diffusion et les autres phénomènes physiques mis en jeu conduisent à une consolidation et une densification du milieu. Plusieurs mécanismes détaillés ensuite sont à l'origine de l'évolution des propriétés du matériau [52].

B Considérations thermodynamiques et cinétiques

1 Thermodynamique du frittage

Du point de vue thermodynamique, le moteur du frittage est la réduction de l'énergie libre du système et en particulier de l'énergie de surface. Le frittage est une transformation physico-chimique spontanée, et dans le cas d'un matériau pulvérulent, la variation d'enthalpie libre du système est exprimée selon l'équation suivante :

$$\Delta G = \gamma_{SG}\Delta A_{SG} + \gamma_{SS}\Delta A_{SS} + p\Delta V \tag{1.1}$$

Avec

- γ_{SG} et γ_{SS} représentant les énergies superficielles des interfaces solide/gaz (porosité) et solide/solide (joint de grain) ;
- ΔA_{SG} et ΔA_{GG} représentant les variations des surfaces des interfaces solide/gaz et solide/solide ;
- p la pression extérieure appliquée ;
- ΔV la variation de volume du compact pulvérulent.

Les énergies de surface dépendent de la nature des phases en présence comme le montre le tableau 1.1 :

Nature des phases	Energie superficielle ($J.m^{-2}$)
Liquide - Gaz	0,1 à 1
Liquide - Liquide	0,01 à 1
Liquide - Solide	0,1 à 1
Solide - Gaz	0,1 à 1
Solide - Solide	0,01 à 1

TABLEAU 1.1 – Valeurs d'énergies surfaciques en fonction de la nature des phases [4]

Pour le frittage en phase solide il est considéré que $\gamma_{SS} \ll \gamma_{SG}$. Afin de diminuer son énergie superficielle, le système évolue dans deux directions [4] :

- diminution de l'aire globale des interfaces solide/solide en diminuant le nombre de grains par un grossissement moyen des grains. Ce phénomène est nommé mûrissement d'Ostwald.
- diminution de l'aire des interfaces solide/gaz A_{SG} en faveur des interfaces solide/solide en soudant les grains, ce qui conduit à une cohésion du matériau qui entraine le frittage.

Pour le frittage de matériaux céramiques, il est admis que la seconde voie est favorisée. De plus, l'excédent d'énergie est éliminé par grossissement des grains par déplacement des joints de grains. Pour arriver à sa densité finale, deux voies sont possibles (cf. figure 1.1 [5]) : la première par soudure, puis densification puis grossissement ; la seconde par grossissement puis soudure puis densification.

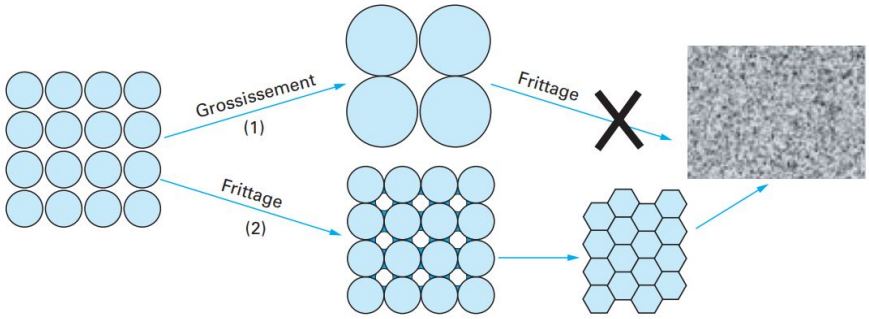


FIGURE 1.1 – Les différentes évolutions morphologiques d'un système dispersé suite à un traitement thermique

2 Cinétique du frittage

Pour comprendre la cinétique du frittage en voie solide, il faut s'appuyer sur le diagramme de phase d'un corps pur (cf. figure 1.2 [5]). Celui-ci peut exister sous trois formes : solide (S), liquide (L) et gaz (G). Pour le frittage en phase solide, il faut rester dans le domaine de coexistence du solide et du gaz. La pression d'équilibre P_e dépend uniquement de la température. Les transformations possibles sont la vaporisation et la sublimation. L'hypothèse de continuité de la pression est faite entre l'intérieur du grain et de l'interface solide/gaz, ainsi $P_e = P_\infty$, où P_∞ est la pression de vapeur saturante.

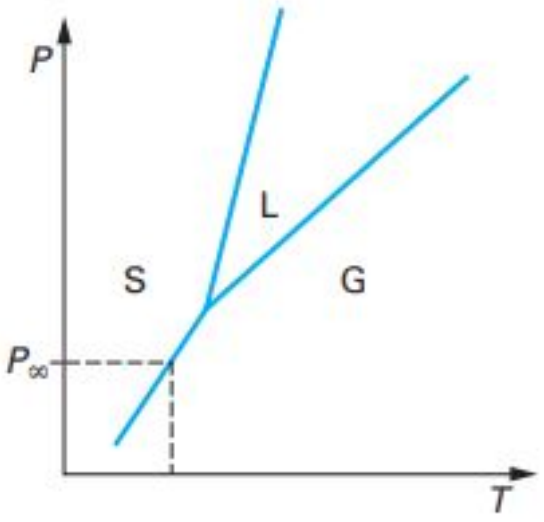


FIGURE 1.2 – Diagramme de phase d'un corps pur massif

L'activation du transport de matière est liée au déplacement de matière par différents mécanismes de diffusion surfacique et volumique qui aident à la soudure et la croissance

des joints entre les particules, mais seuls les phénomènes volumiques mènent à la densification.
La cinétique est gouvernée par plusieurs paramètres et principalement par les contraintes au niveau des interfaces S/S et S/G. Dans le cas d'une interface S/G, après un bilan des forces appliquées à l'interface, l'équation de Laplace (équation 1.2) est la suivante :

$$\Delta P_{SG} = P_S - P_G = \frac{2\gamma_{SG}}{r} \tag{1.2}$$

où P_S et P_G sont respectivement la pression dans le solide et la phase gazeuse, γ_{SG} l'énergie de l'interface solide/gaz, et r le rayon de courbure local de l'interface.
Selon le signe de r, les équilibres sont différents :

— si $r \geq 0$ alors $\Delta P_{SG} \geq 0$ et donc $P_S \geq P_G$. Le solide est alors en compression et l'évaporation de matière est favorisée par augmentation de la pression de vapeur saturante, et la concentration de lacune est en dessous de la concentration d'équilibre.

— si $r \leq 0$ alors $\Delta P_{SG} \leq 0$ et donc $P_S \leq P_G$. Le solide est en tension, l'évaporation de matière n'est pas favorisée, la concentration de lacune est supérieure à la concentration d'équilibre.

Dans le modèle géométrique à deux particules, réalisé par Kuczynki [32] puis Kingery [31], les particules sont considérées comme sphériques, de rayon r et connectées entres elles par un cou de rayon x. Les surfaces des grains sont convexes, tandis que la surface du pont au niveau de la phase gaz est concave. Les flux de matière sont différents si le point considéré est à la surface des grains ou proche du cou, car au niveau du cou le rayon de courbure est négatif et, considérant les différences de concentration de lacune, il y a un flux de matière de la région convexe vers la région concave. Le transport de matière se fait alors selon plusieurs mécanismes, densifiants ou non. L'ensemble des mécanismes est résumé sur la figure 1.3 [16].

— **mécanismes non-densifiants :** La diffusion en phase vapeur D_G, la diffusion en surface D_S, la diffusion dans le volume du solide depuis la surface D_{VS}.

— **mécanismes densifiants :** La diffusion au joint de grains D_{JG} et la diffusion depuis le joint dans le volume D_{VJ}.

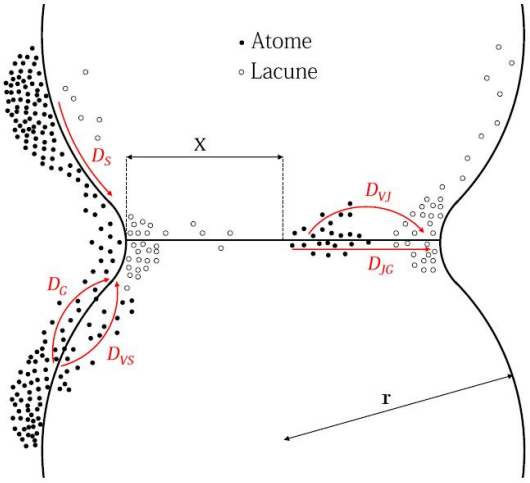


FIGURE 1.3 – Représentation des mécanismes de transport de matière

C Le déroulement du frittage

1 Les étapes du frittage

Par le biais des divers mécanismes d'échanges et de transports de matière, le frittage fait évoluer le système d'un matériau pulvérulent vers un massif plus compact. Habituellement, le frittage est décrit en trois étapes : le stade initial, le stade intermédiaire et le stade final.

— Le stade initial : Ce stade se caractérise par la construction et la croissance des ponts entre les grains. Par la mise en forme du matériau, les particules sont mises en contact et présentent une forme de cohésion par le biais de forces d'interactions faibles de type Van der Waals. Ensuite, la montée en température avec l'apport d'énergie favorise les mouvements de matière et permet d'initier les divers mécanismes de transports de matière. Les échanges permettent de créer les cous entre les grains et de les faire croître. La densité relative limite de ce stade est d'environ 65 % de densité relative. Le compact possède une faible tenue mécanique assurée par les cous. Il existe également un grand réseau de porosités ouvertes.

— Le stade intermédiaire : La majorité de la densification se déroule pendant ce stade. Le modèle de Coble convient mieux pour modéliser le système. Il consiste à ne plus assimiler les grains par deux sphères en contact mais par des cuboctaèdres tronqués (cf. figure 1.4 [14]) voisins et en contact sur leurs faces respectives. Les faces modélisent les joints de grains, et les canaux entre les arêtes représentent le réseau de porosités. Par diffusion aux joints de grains et par diffusion en volume, de la matière est approvisionnée aux niveaux des faces. Ce phénomène permet d'augmenter la surface de contact aux joints de grains et ainsi de diminuer au fur et à mesure les porosités et les lacunes, jusqu'à avoir à certains endroits des fermetures de porosités. Il est également possible d'observer des pores isolés aux coins des anciens cuboctaèdres (porosités fermées). La densité maximale obtenue pour ce stade est d'environ 92 %. A la fin de ce stade, il n'y a plus de porosité ouverte.

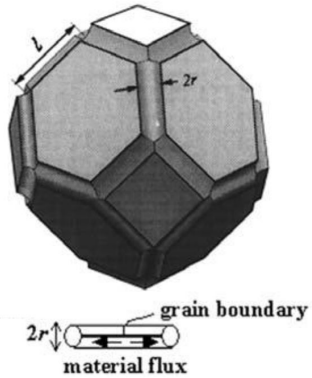


FIGURE 1.4 – Cuboctaèdre pour le modèle de Coble

— Le stade final : Après le stade intermédiaire, des porosités fermées sont toujours présentes. Les mécanismes sont les mêmes que pour le stade intermédiaire. Une compétition s'installe entre la croissance de la taille de grain et le déplacement des joints de grains. Cependant, si la croissance est maîtrisée, il est possible d'éliminer quasiment tous les pores près des points triples. Dans le cas contraire, et avec une croissance en volume rapide, des porosités peuvent se retrouver piégées à l'intérieur des nouveaux grains, il s'agit alors de porosité intragranulaire, très difficile à

éliminer. Celles-ci peuvent se résorber par diffusion volumique à travers les gains, mécanisme bien plus lent que si la diffusion intervenait aux joints de grains lorsque la porosité résiduelle est épinglée aux joints de grains.

2 Les autres phénomènes

Les différents phénomènes de transport de matière génèrent des conséquences indirectes sur la microstructure du système. Pendant le stade initial, les grains se soudent entre eux par formation de ponts. Il est possible d'observer un phénomène de coalescence de grains.
Néanmoins, dans le modèle décrit précédemment, deux grains de tailles identiques ont été considérés. Or, dans la pratique et dans le but d'optimiser les propriétés des céramiques, la taille des grains n'est pas unique mais plutôt centrée sur une ou plusieurs tailles de population. Par conséquent, l'hétérogénéité de taille de grain présente un impact sur les propriétés des céramiques frittées.
Lors de la formation de joints entre deux grains de tailles différentes, une courbure se crée à la frontière. La courbure au niveau du grain plus petit est négative, ce qui génère une mise en compression de la matière (cf. équation 1.2). A la mise en compression du petit grain et la mise en tension du gros grain, un flux de matière (sens petit vers gros grain) et un mouvement du joint (sens gros vers petit grain) se crée par le biais de la diffusion à travers le joint. Les grains de plus petites dimensions peuvent être absorbés à l'intérieur d'un grain plus gros. Il en résulte une croissance de taille de grain globale dans le matériau et la création d'une microstructure de type vermiculaire comme présentée sur la figure 1.5 [3].

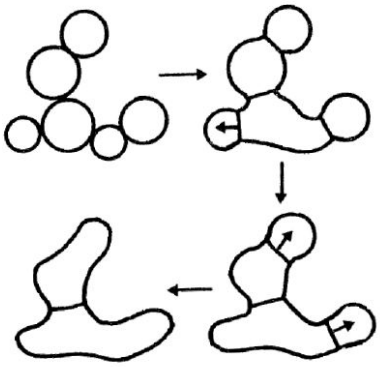


FIGURE 1.5 – Structure vermiculaire résultat de l'incorporation des grains

Il semblerait que la croissance granulaire soit liée à la densité du matériau et non pas complètement aux conditions de frittage, comme la rampe, le procédé ou le temps de palier. Ce phénomène a été observé à plusieurs reprises [6, 18]. Il est alors possible de tracer la taille de grain non plus en fonction de la température, mais en fonction de la densité relative comme montré sur la figure 1.6 [18]. Celle-ci représente l'évolution de la taille de grain en fonction de la densité relative pour une alumine dopée en MgO fritté en conventionnel et par micro-ondes. Cette propriété sera exploitée plus tard dans le manuscrit, afin de comparer les tailles de grains obtenues entre un procédé de frittage conventionnel et un frittage par micro-ondes, qui sont deux procédés avec des mécanismes et cinétiques très différents.

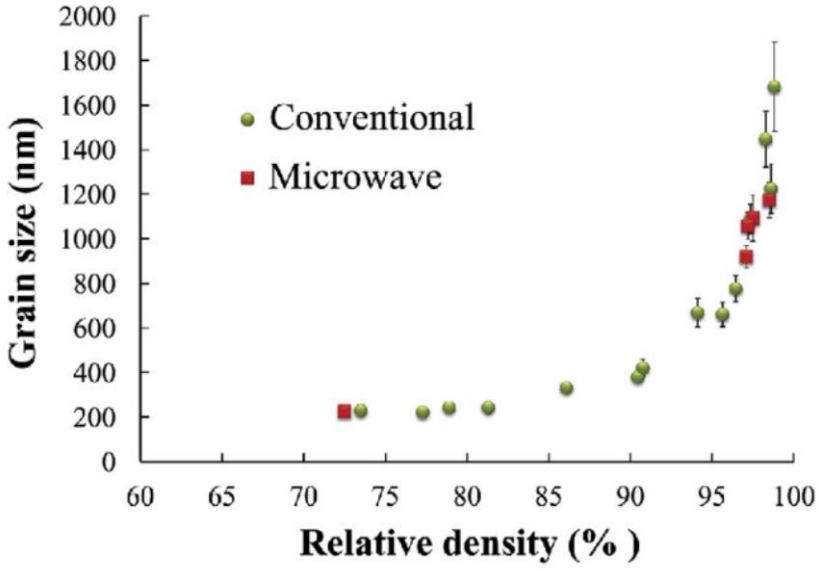


FIGURE 1.6 – Tracé de la taille de grain en fonction de la densité pour des frittages conventionnels et micro-ondes

III Le frittage par micro-ondes, une technique non conventionnelle

A Etat de l'art sur les techniques de frittage

1 Le chauffage conventionnel

Traditionnellement, l'art de la céramique est appelé l'art du feu. En effet, la cuisson des céramiques traditionnelles reposait sur la maîtrise du feu, des fours et du bois. Les céramiques nécessitant des températures de frittage très élevées, il était parfois difficile de densifier de manière homogène les pièces. De plus, la température du four peut ne pas être contrôlée. Cela implique un chauffage important, donc un grossissement granulaire important et des propriétés mécaniques non optimisées.
De nos jours, la conception des fours permet une cuisson des céramiques plus optimisée. Il existe désormais des fours tubulaires, des fours sur tapis permettant de cuire des céramiques en continu. Certains fours disposent également d'un contrôle d'atmosphère pour éviter certaines réactions chimiques ou transformations de phases. Néanmoins, les temps de traitement restent assez importants à cause de la montée en température du four lui-même, de l'évacuation d'humidité ou de solvant nécessaires à la mise en forme de la pièce (déliantage), du temps nécessaire pour atteindre la température de frittage, du temps de palier pour densifier la pièce et pour finir du temps de descente en température pour ne pas avoir de choc thermique et de fissuration de la pièce finie. L'ordre de grandeur du temps d'un cycle complet est souvent aux alentours de la dizaine d'heures voire plus pour des pièces de grandes tailles.
Les temps de traitement thermique génèrent donc une dépense énergétique assez importante. Pour limiter ces coûts, pour optimiser les propriétés structurales des pièces ou pour réduire drastiquement les temps de traitement thermique, de nombreux procédés de frittages dits non-conventionnels ont vu le jour.

2 Les techniques non conventionnelles

Le principe de ces techniques de frittage non conventionnelles est de modifier les conditions externes (pression, champ électromagnétique,...) afin de modifier les mécanismes mis en jeu pendant le frittage, parfois de diminuer les températures de traitement pour limiter la croissance granulaire et d'augmenter la cinétique de frittage.

— Frittage sous contrainte : Pendant le frittage une pression extérieure est appliquée, cette contrainte devient alors une nouvelle force motrice du frittage, en supplément des transformations physico-chimiques. Il est possible de citer la compaction isostatique à chaud (HIP), le pressage à chaud (HP) ;

— Frittage sous champ : Ici, un champ électrique et/ou électromagnétique est appliqué sur le système. Le chauffage est effectué par l'application d'un champ électrique de grande intensité et de faible tension. La cellule (matrice, piston,...) utilisée, souvent en graphite ou en carbure de tungstène (WC), s'échauffe alors sous l'application du courant et chauffe la pièce par conduction. Si l'échantillon est lui-même conducteur il est également traversé par le champ électrique. Les procédés Spark Plasma Sintering (SPS) (assisté par une pression extérieure) et le frittage flash utilisent cette technique. Le frittage par micro-ondes fait également partie des frittages sous champ et sera détaillé par la suite ;

— Frittage basse température : Le procédé hydrothermal est un procédé inspiré des processus géologiques naturels. Les températures nécessaires sont souvent inférieures à 400°C. Une contrainte uniaxiale est appliquée à une poudre en présence d'eau. Suite à des gradients de contrainte intergranulaire, des phénomènes de dissolution précipitation aux interfaces solide/liquide, mène à une densification du matériau [37].

B Le chauffage par micro-ondes

1 La découverte du micro-onde

Les premières utilisations de micro-ondes, ou alors des hyper-fréquences, datent des années 1930. Elles étaient destinées pour le secteur militaire dans la création de sonars ou de radar. Dans les années 1950, l'apport des micro-ondes pour le chauffage a été mis en évidence et utilisé pour le grand public. La communauté scientifique a mené dans les années 60 et 70 de nombreuses études portant sur le chauffage des céramiques par MO, motivée par les vitesses de chauffe très importantes et les températures élevées accessibles par rapport aux puissances nécessaires.
En plus des gains énergétiques relevés par le MO, des modifications sur les propriétés des matériaux après le frittage ont été relevées [38, 42, 62] en comparaison avec ce qui est obtenu en frittage conventionnel. La dénomination "d'effets micro-ondes" est apparue symbolisant un effet non-thermique qui pourrait être à l'origine des différences observées. Plusieurs hypothèses (cf. paragraphe B) ont été émises, et toutes se concentrent sur l'influence du champ électromagnétique qui pourrait modifier les mécanismes de diffusion [26, 29, 70]. Les bénéfices notables du chauffage par micro-ondes seraient d'augmenter drastiquement les rampes de chauffe ($\gg 100°C.s^{-1}$), de limiter la croissance granulaire et donc d'obtenir des microstructures plus fines, permettant notamment d'améliorer les propriétés mécaniques.

2 Le spectre électromagnétique

Les ondes électromagnétiques sont classées selon leur fréquence (f) ou leur longueur d'onde (λ_w), celles-ci étant reliées par la relation 1.3 avec la célérité c de la lumière dans le vide ($c \approx 2,9925.10^8 m/s$) :

$$\lambda_w = \frac{c}{f} \tag{1.3}$$

Le spectre électromagnétique est composé de plusieurs domaines classés selon la fréquence ou la longueur d'onde. Il est possible de citer le domaine du visible, des infrarouges (IR), des ultra-violets (UV), des rayons X. Les micro-ondes sont des ondes radios dont les fréquences sont comprises entre 30 MHz et 3GHz, les longueurs d'ondes associées sont de l'ordre du centimètre. Parmi toutes les fréquences possibles, les fréquences de 2,45 GHz et 915 MHz sont utilisées pour les applications micro-ondes. La première fréquence est utilisée dans le domaine industriel et domestique, tandis que la seconde est quasiment réservée au domaine industriel.

3 Les générateurs de micro-ondes

Le développement des magnétrons a été initié par Albert Wallace Hull en 1914. Ses travaux sur les hyperfréquences lui ont permis d'élaborer le dynatron et le plyodynatron et pour finir le Magnétron.
Le magnétron [1] (cf. figure 1.7) est un tube à vide circulaire, constitué d'une cathode au centre avec un filament de Tungstène et d'une anode en cuivre creusée de plusieurs cavités cylindriques. Des aimants sont disposés aux extrémités du tube. Un champ magnétique parallèle à l'axe du tube est ainsi généré (cf figure 1.8). Une tension est appliquée entre l'anode et la cathode. Des électrons sont alors arrachés de la cathode, puis accélérés vers l'anode. Ceux-ci ont alors une trajectoire hélicoïdale (en orange sur la figure 1.7), et subissent successivement une accélération radiale vers l'anode puis une décélération vers la cathode.

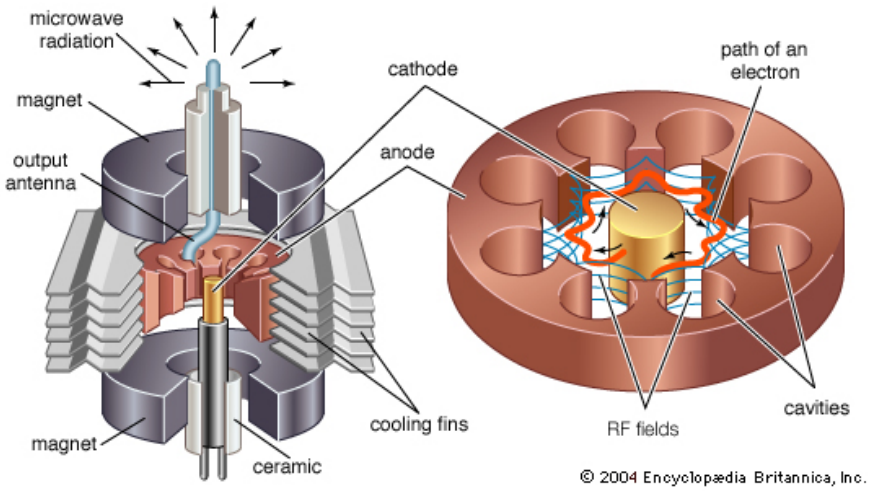


FIGURE 1.7 – Vue en coupe d'un magnétron (Encyclopedia Britannica)

Les transferts d'énergie cinétique génèrent des échanges énergétiques avec émission d'un rayonnement dans les hyperfréquences. Les oscillations des électrons sont auto-entretenues et l'onde électromagnétique créée est extraite du tube puis acheminée par

1. https ://kids.britannica.com/students/assembly/view/137

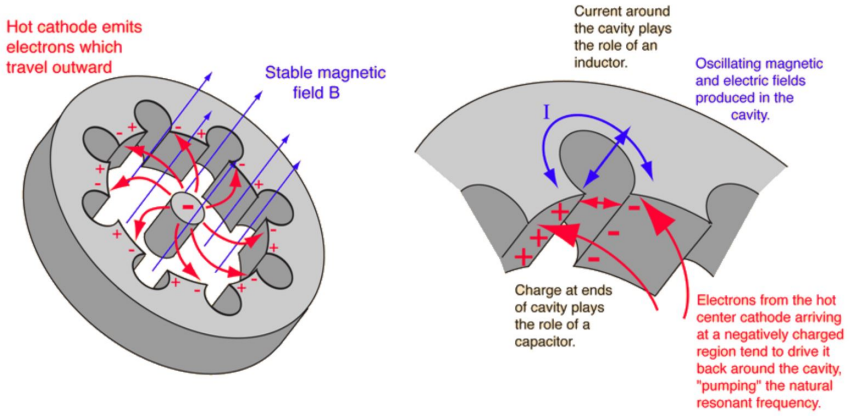


FIGURE 1.8 – Génération des MO à partir de la trajectoire des électrons

une antenne vers un guide d'onde.
De manière assez simplifiée, les fours micro-ondes domestiques ou industriels sont toujours composés d'un générateur, d'un magnétron et d'un applicateur (guide d'onde et cavité).

4 Les types de cavité

La cavité, ou l'applicateur, est un dispositif qui assure le transfert des micro-ondes vers le matériau à traiter. Plusieurs géométries de cavités existent, le choix est soumis aux dimensions de l'échantillon et à la fréquence de travail du magnétron. Il est possible de distinguer deux catégories :

— Les cavités monomodes (figure 1.9) : Selon la géométrie et les dimensions de l'applicateur, il est possible de travailler soit en champ électrique (mode TE) ou en champ magnétique (mode TM). Les ondes incidentes générées par le magnétron rencontrent les ondes réfléchies à l'extrémité de l'applicateur. Il se crée alors une onde stationnaire et l'on parle de résonance (cf. figure 1.10). Les fréquences usuelles de travail sont de 915 MHz ou 2,45 GHz.

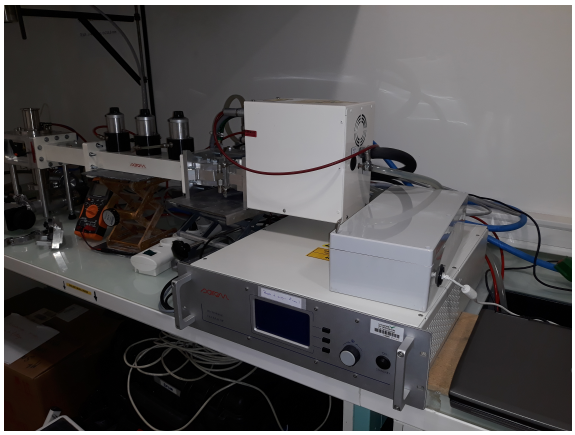


FIGURE 1.9 – Illustration d'un micro-onde monomode à cavité résonante

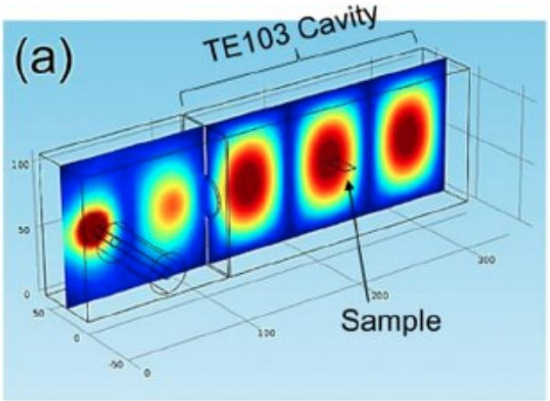


FIGURE 1.10 – Champ électrique dans une cavité monomode en mode TE_{103} [23]

— Les cavités multimodes (figures 1.11) : utilisables pour des échantillons plus imposants. Les micro-ondes domestiques sont des exemples de cavité multimode. Elles

sont constituées d'une enceinte métallique où les ondes se propagent dans toutes les directions de l'espace (cf. figure 1.12). Les ondes incidentes et réfléchies se superposent de manière anarchique, et même si des ondes stationnaires se forment, le champ électromagnétique est hétérogène dans la cavité. Les réflexions étant dans toutes les directions il n'y a pas de résonance. Il est nécessaire d'utiliser des brasseurs d'onde (hélice tournante) pour moyenner le champ dans la cavité. A l'échelle industrielle, les cavités multimodes sont favorisées car elles permettent de traiter des échantillons imposants et de réaliser des traitements en continu (four tunnel). Néanmoins, il n'est pas possible de prévoir la répartition du champ électromagnétique dans la cavité à cause de l'absence de résonance. Le champ électrique étant localement moins intense qu'en monomode, il est nécessaire d'utiliser des puissances plus élevées.

FIGURE 1.11 – Illustration d'un micro-onde multimode

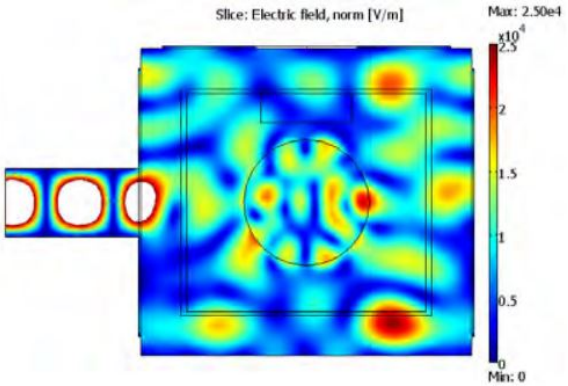


FIGURE 1.12 – Discrétisation de l'échantillon à partir d'une tranche, [50]

C Interaction onde/matière

1 Les phénomènes à l'échelle macro

L'interaction entre un matériau et un champ électromagnétique dépend de ses propriétés diélectriques. Il est important de savoir que la pénétration du champ électromagnétique est inversement proportionnelle à la conductivité électrique du matériau. Les matériaux peuvent être classés en trois catégories (cf. figure 1.13) : transparent, absorbant ou opaque.

— Matériau transparent : l'onde incidente est intégralement transmise. L'absorption des micro-ondes est nulle ou quasiment nulle, c'est à dire que les pertes diélectriques sont faibles. Les oxydes céramiques sont souvent transparents aux MO (surtout à basse température).

— Matériau opaque : l'onde incidente est réfléchie sur la paroi de l'échantillon et ne le pénètre pas. Aucune énergie n'est absorbée. L'accumulation de charges sur des bords saillants peut conduire à la création d'arcs électriques. Beaucoup de matériaux massifs métalliques sont opaques aux micro-ondes (cuivre, argent). Cepen-

dant, certains matériaux métalliques à l'état pulvérulent peuvent être chauffés par MO si la taille de grain est de l'ordre de grandeur de la distance de pénétration de l'onde [13].

— Matériau absorbant : l'onde incidente pénètre dans le matériau et une certaine quantité d'énergie est absorbée en fonction des propriétés diélectriques de celui-ci. Par le biais de mécanismes microscopiques, une partie du rayonnement électromagnétique est transformée en énergie thermique. Ces matériaux sont dits à fortes pertes diélectriques ou magnétiques, comme le ZnO [52] ou le CuO.

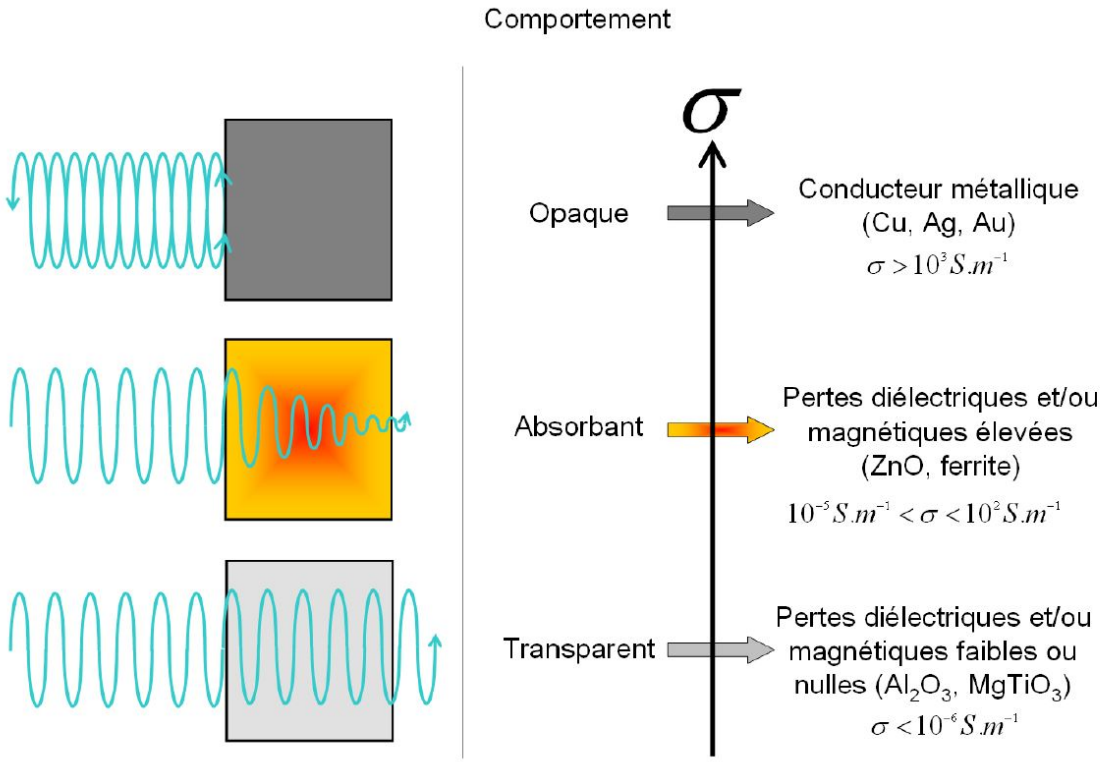


FIGURE 1.13 – Comportement du matériau vis à vis du champ électromagnétique [24].

Le classement précédent est à nuancer car les propriétés diélectriques ou magnétiques évoluent en fonction de la température et de la fréquence. En restant à une même fréquence, et sous l'effet de la température, un matériau peut alors changer de comportement vis à vis des micro-ondes. Ainsi, un matériau transparent peut devenir absorbant à partir d'une température critique comme par exemple l'alumine où ce changement intervient aux alentours de 700°C [17].
La nature de l'interaction entre le champ électromagnétique et le matériau influence le mode de chauffage choisi. Un matériau absorbant, quelle que soit la température, peut alors s'échauffer seul sous l'effet du champ électrique ou magnétique. En fonction de l'intensité du champ électrique et magnétique, la température peut varier de la température ambiante à plus de 1900°C. Ce mode de chauffage est appelé chauffage direct.
Dans le cas inverse d'un matériau transparent ou opaque, les propriétés du matériau ne lui permettent pas de convertir l'énergie électromagnétique en énergie thermique. Afin de pallier ce problème, un matériau suscepteur est utilisé. Celui-ci est composé d'un matériau très absorbant aux MO dès la température ambiante. Ainsi, le suscepteur s'échauffe grâce aux MO et retransmet son énergie thermique principalement sous forme de rayonnement à l'échantillon. Pour notre étude le suscepteur est un anneau en SiC. Le chauffage

de l'échantillon sous l'effet du rayonnement du SiC est appelé chauffage indirect.
Une alternative est possible en s'appuyant sur l'évolution des propriétés diélectriques et magnétiques de l'échantillon à chauffer. Comme dit précédemment un matériau peut absorber les MO à partir d'une certaine température critique correspondant à l'augmentation des pertes diélectriques. Il est alors possible d'utiliser un suscepteur pour amener l'échantillon à cette température. Au-delà de celle-ci, l'échantillon absorbe les MO et s'échauffe, le suscepteur continuant également à rayonner. Le chauffage est dû à la fois à la contribution du suscepteur et à l'interaction MO/matériau. Ce mode de chauffage est appelé chauffage hybride. La figure 1.14 représente les trois modes de chauffe décrits ci-dessus.

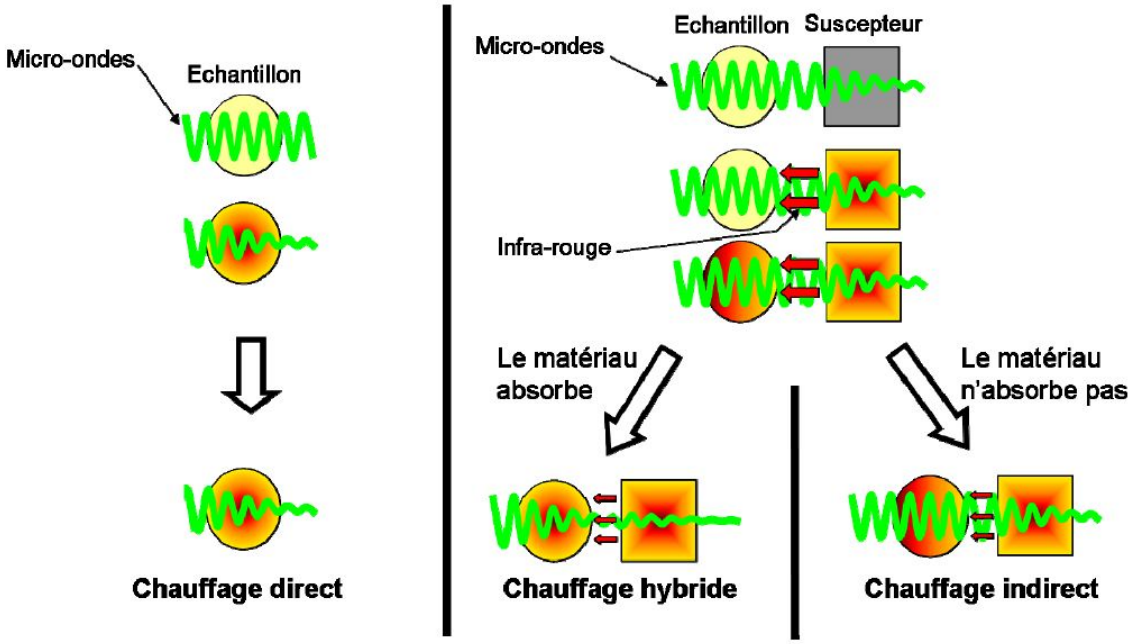


FIGURE 1.14 – Les différents mode de chauffage au MO [52]

Le mode de chauffage utilisé définit le profil de température au sein de l'échantillon. Ces cas seront rediscutés dans la partie modélisation thermique, mais en première approximation les cas sont les suivants (cf. figure 1.15). En chauffage indirect le suscepteur rayonne sur l'échantillon le chauffant comme dans un four de la peau vers l'intérieur, la température décroît de l'extérieur vers le coeur. Dans le cas du chauffage direct, la production de chaleur au sein du volume permet le chauffage du matériau, la température pourrait être homogène dans l'échantillon mais la peau est soumise aux pertes par convection et par rayonnement. Par conséquent la température diminue du coeur vers la peau. Le chauffage hybride permettrait d'homogénéiser la température en superposant le chauffage par rayonnement (peau vers cœur) et le chauffage par absorption (cœur vers peau). Il en résulterait un profil de température plus homogène, limitant les gradients thermiques et donc microstructuraux.

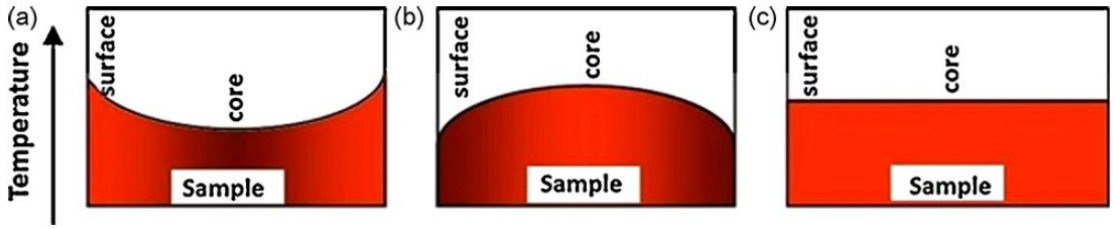


FIGURE 1.15 – Profils de températures attendus selon la configuration du chauffage[38], (a) Indirect, (b) Direct, (c) Hybride

2 Les phénomènes à l'échelle micro

L'échauffement lié à l'absorption des micro-ondes au niveau macroscopique est le résultat de plusieurs phénomènes microscopiques. Dans un matériau diélectrique soumis à un champ électrique, des mouvements de charges liées (électrons de valence et ions) et de dipôles (permanents ou induits) sont créés. Il existe alors plusieurs mécanismes de polarisation [24], selon la fréquence de travail, suivis de relaxations suite à la perturbation du champ électromagnétique (cf. figure 1.16) :

— **La polarisation dipolaire :** les molécules ou un ensemble de molécules polaires s'orientent selon la direction du champ électrique. Ce type de polarisation intervient majoritairement pour le chauffage par MO.

— **La polarisation atomique ou ionique :** celle-ci est due à un déplacement des électrons ou des noyaux des atomes de leurs positions d'équilibre.

— **La polarisation électronique :** suite à la déformation du nuage électronique, un moment dipolaire est induit.

— **La polarisation de charges d'espace ou d'interfaces :** les charges comme les électrons de conductions se déplacent sur une zone de plus grande hétérogénéité.

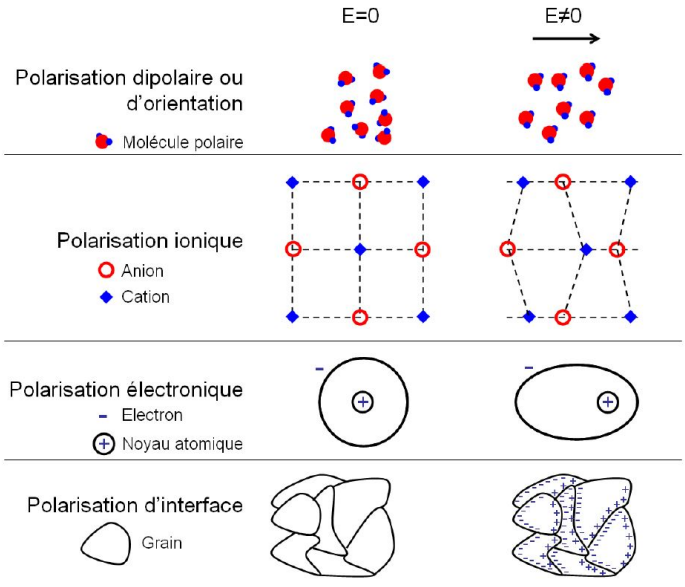


FIGURE 1.16 – Les différents types de polarisation [24]

L'application d'un champ alternatif fait osciller toutes les charges électriques autour de leur position d'équilibre. Lorsque le champ est supprimé, les charges mettent un certain

temps à retourner à l'état initial (relaxation). Cette relaxation génère une agitation électronique ou moléculaire, et l'énergie est transformée en énergie thermique. En fonction de la fréquence utilisée par le générateur d'onde certains mécanismes de polarisation sont favorisés comme le montre la figure 1.17. La constante diélectrique ε traduit les propriétés diélectriques du matériau. Elle est constituée de deux parties, réelle et imaginaire, et s'exprime selon l'équation suivante :

$$\varepsilon(\omega,T) = \varepsilon'(\omega,T) - j.\varepsilon''(\omega,T) \tag{1.4}$$

ε' est la partie réelle de la permittivité et représente la capacité du milieu à stocker l'énergie du champ. ε'' est la partie imaginaire de la permittivité diélectrique qui traduit la dissipation de l'énergie sous forme de chaleur. Une autre grandeur appelée tangente de pertes tan(δ) est également utilisée et résulte du rapport entre la partie imaginaire et la partie réelle de la permittivité diélectrique.

$$tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{1.5}$$

Plus $tan(\delta)$ est importante et plus le matériau absorbe l'énergie du champ et la dissipe sous forme de chaleur.

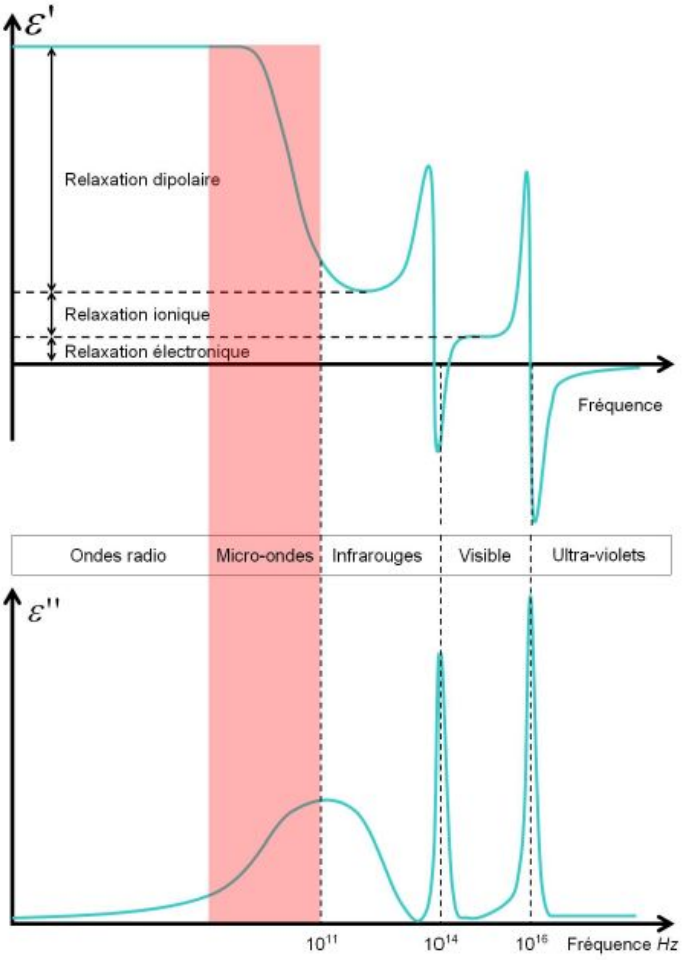


FIGURE 1.17 – Les différents mécanismes de polarisation en fonction de la fréquence [24]

En interprétant la figure 1.17, il est remarqué que pour les fréquences utilisées pour les micro-ondes (surlignées en rouge), tous les mécanismes de polarisation décrits précé-

demment sont sollicités. Avec l'activation de tous ces mécanismes et au regard des propriétés diélectriques, les hyperfréquences (entre 300 MHz et 300 GHZ) permettent alors d'augmenter le rendement entre l'énergie apportée par micro-onde et la dissipation sous forme thermique. Pour des fréquences plus importantes, les polarisations sollicitées sont moins diverses. Pour des fréquences élevées, les éléments de masse plus importante (molécules dipolaires, puis les ions) n'ont pas le temps de s'aligner sur le champ électrique qui varie rapidement. Les oscillations ne peuvent pas se faire, il n'est pas possible d'absorber et de transformer efficacement l'énergie apportée par une onde.
Les fréquences de 2,45 GHz et de 915 MHz utilisées pour le chauffage par micro-ondes permettent donc de solliciter un maximum de charges et de transformer au mieux l'énergie du champ en énergie thermique.

3 La puissance dissipée par MO

Soumis à un champ, comme expliqué dans le paragraphe précédent, plusieurs phénomènes comme la polarisation ou le déplacement de charges se déroulent au sein du matériau. Les vecteurs polarisation et déplacement sont exprimés selon les équations :

$$\overrightarrow{P} = \varepsilon_0.\chi.\overrightarrow{E} \tag{1.6}$$

$$\overrightarrow{D} = \varepsilon.\overrightarrow{E} + \overrightarrow{P} = (\varepsilon + \varepsilon_0.\chi).\overrightarrow{E} \tag{1.7}$$

Dans ces équations ε_0 est la permittivité diélectrique du vide ($\approx 8,85.10^{-}2$ F.m^{-1}), χ la susceptibilité magnétique du matériau, ε la permittivité diélectrique du matériau et $\overrightarrow{E}$ le vecteur du champ électrique. Les phénomènes sont donc fortement dépendants de la valeur du champ électrique au sein du matériau, et par conséquent, l'échauffement du matériau est également lié au champ électrique.
Pour rappel, la permittivité diélectrique d'un matériau soumis à un champ sinusoïdal est une grandeur complexe, contenant une partie réelle ε' et une partie imaginaire ε'' comme le montre l'équation 1.8 :

$$\varepsilon = \varepsilon' - j.\varepsilon'' \tag{1.8}$$

En pratique la permittivité diélectrique relative (Eq. 1.9) est utilisée, elle consiste simplement à faire le rapport entre la permittivité du matériau et la permittivité diélectrique du vide :

$$\begin{aligned} \varepsilon_r &= \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \\ \varepsilon'_r &= \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} \\ \varepsilon''_r &= \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0} \end{aligned} \tag{1.9}$$

De la même manière, la tangente de pertes reste inchangée et caractérise la capacité du matériau à absorber l'énergie et à la dissiper en chaleur :

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} \tag{1.10}$$

La puissance volumique dissipée par polarisation avec l'absorption du champ peut être calculée avec l'équation 1.11 :

$$P_{v,polarisation} = \omega.\varepsilon_0.\varepsilon''_r.|E|^2 = \omega.\varepsilon_0.\varepsilon'_r.\tan(\delta).|E|^2 = 2.\pi.f.\varepsilon_0.\varepsilon'_r.\tan(\delta).|E|^2 \tag{1.11}$$

où ω correspond à la pulsation de travail (en $rad.s^{-1}$) liée à la fréquence de travail f = 2,45 GHz ($\omega = 2.\pi.f$), et |E| est la norme du champ électrique. Il est possible avec l'équation (1.11) de constater que la puissance volumique est proportionnelle aux propriétés diélectriques et au carré du champ électrique dans l'échantillon.
Dans le cas d'un matériau conducteur, il existe en plus des mécanismes de polarisation, un échauffement semblable à l'effet Joule provoqué par la conductivité électrique du matériau σ_{elec}. Le terme imaginaire de la permittivité diélectrique doit alors être corrigé par un terme tenant compte de la conduction :

$$\varepsilon'' = \varepsilon'.\tan(\delta) + \frac{\sigma_{elec}}{\omega} \tag{1.12}$$

La puissance totale dissipée peut alors être évaluée par :

$$P_v = (2.\pi.f.\varepsilon_0.\varepsilon'_r.\tan(\delta) + \sigma_{elec}).|E|^2 \tag{1.13}$$

et pour un matériau non conducteur l'équation 1.13 devient :

$$P_v = (2.\pi.f.\varepsilon_0.\varepsilon'_r.\tan(\delta)).|E|^2 \tag{1.14}$$

Par conséquent, plus le champ électrique est intense et plus la puissance dissipée est importante. Par conséquent, comme montré dans le paragraphe suivant, le positionnement du matériau à traiter dans la cavité du micro-onde est très important.

4 Propagation libre d'une onde électromagnétique

Afin de comprendre les interaction MO/matière et donc comment placer l'échantillon dans la cavité, nous allons étudier la propagation d'une onde électromagnétique à la fois dans le vide et ensuite dans le cas particulier d'une propagation guidée dans la cavité MO. Les quatre équations de Maxwell régissent la propagation d'une onde électromagnétique avec deux champs, électrique $\overrightarrow{E}$ et magnétique $\overrightarrow{B}$, en fonction des sources :

- loi de Maxwell-flux : $div(\overrightarrow{B}) = 0$
- loi de Maxwell-Gauss : $div(\overrightarrow{E}) = \frac{\rho_c}{\varepsilon_0}$
- loi de Maxwell-Faraday : $\overrightarrow{rot}\,\overrightarrow{E} = -\frac{\partial \overrightarrow{B}}{\partial t}$
- loi de Maxwell-Ampère : $\overrightarrow{rot}\,\overrightarrow{B} = \mu_0 \overrightarrow{J} + \varepsilon_0.\mu_0.\frac{\partial \overrightarrow{E}}{\partial t}$

Les grandeurs utilisées sont :
$\overrightarrow{E}$, le champ électrique (V.m^{-1}),
$\varepsilon_0 = \frac{1}{36.\pi}.10^{-9}$, la permittivité diélectrique du vide (en F.m^{-1})
$\overrightarrow{D} = \varepsilon_0.\overrightarrow{E}$, le vecteur induction magnétique (en C.m^{-2})
ρ_c, la densité volumique de charges électriques (en C.m^{-3})
σ, la conductivité du milieu (en $\Omega^{-1}.m^{-1}$)
$\overrightarrow{H}$, le champ magnétique (A.m^{-1})
$\mu_0 = 4.\pi.10^{-7}$, la perméabilité du vide (H.m^{-1})
$\overrightarrow{B} = \mu_0.\overrightarrow{H}$, l'induction magnétique (en T)
$\overrightarrow{J}$, la densité volumique de courant (en A.m^{-3})
Dans le vide, la densité de charge et de courant sont nulles, ainsi :

$$div(\overrightarrow{B}) = 0 \tag{1.15}$$

$$div(\overrightarrow{E}) = 0 \tag{1.16}$$

En utilisant l'équation de Maxwell Faraday et en appliquant le rotationnel :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{rot}\overrightarrow{rot}\overrightarrow{\mathrm{E}} &= \overrightarrow{grad}(div\,\overrightarrow{\mathrm{E}}) - \Delta\overrightarrow{\mathrm{E}} \\ \overrightarrow{rot}\left(-\frac{\partial\overrightarrow{\mathrm{B}}}{\partial t}\right) &= \overrightarrow{0} - \Delta\overrightarrow{\mathrm{E}} \\ -\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_0.\mu_0.\frac{\partial\overrightarrow{\mathrm{E}}}{\partial t}\right) &= -\Delta\overrightarrow{\mathrm{E}} \end{aligned} \tag{1.17}$$

La même transformation mathématique peut être effectuée pour le champ magnétique. Les équations de D'Alembert sont alors obtenues et décrivent la propagation spatiale et temporelle des champs $\overrightarrow{\mathrm{E}}$ et $\overrightarrow{\mathrm{B}}$:

$$\begin{aligned} \Delta\overrightarrow{\mathrm{E}} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\overrightarrow{\mathrm{E}}}{\partial t^2} &= \overrightarrow{0} \\ \Delta\overrightarrow{\mathrm{B}} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\overrightarrow{\mathrm{B}}}{\partial t^2} &= \overrightarrow{0} \end{aligned} \tag{1.18}$$

avec $c = \dfrac{1}{\sqrt{\varepsilon_0.\mu_0}}$ la vitesse de l'onde

Les formes des solutions satisfaisants les équations de D'Alembert en régime sinusoïdal sont des ondes progressives planes (OPP). La forme générale de la solution pour le champ électrique est :

$$\overrightarrow{\mathrm{E}} = \overrightarrow{\mathrm{E}}_0.e^{j\left(\omega.t\pm\overrightarrow{k}.\overrightarrow{r}+\varphi\right)} \tag{1.19}$$

Dans l'équation $\overrightarrow{\mathrm{E}}_0$ est un vecteur constant, k le vecteur de propagation de l'onde ($k = \frac{\omega}{c}$), φ la phase et $\overrightarrow{r}$ la direction de propagation. La longueur d'onde associée est $\lambda_w = \frac{2.\pi}{k}$. La période est $\mathrm{T} = \frac{2.\pi}{\omega}$.

5 Propagation guidée

Les guides d'ondes utilisés pour les appareils micro-ondes peuvent avoir des géométries variées : circulaires, elliptiques ou rectangulaires. Dans notre étude, le guide utilisé est un guide rectangulaire. Ceux-ci servent à canaliser et à diriger l'onde du magnétron vers la cavité. Les parois métalliques engendrent de nombreuses réflexions de l'onde incidente. La conception et les dimensions de celui-ci déterminent la propagation de l'onde électromagnétique et sa distribution. Dans le dispositif, l'air est utilisé comme milieu de propagation, bien que d'autres gaz puissent être employés pour limiter certains phénomènes (oxydation, arcs électriques). Les propriétés de l'air sont considérées comme quasiment identiques à celles du vide. Le guide d'onde est dimensionné en fonction de la fréquence de travail et permet d'optimiser les réflexions sur les parois. En considérant que les axes x et y correspondent aux directions du guide, l'onde se propage selon l'axe z sur l'ensemble de la longueur du guide d'onde. Il existe alors deux modes de travail :

— Transverse Electrique (TE) : le champ électrique est perpendiculaire à la direction de propagation et sert à apporter l'énergie au système à chauffer dans la cavité.

— Transverse Magnétique (TM) Le champ magnétique est perpendiculaire à la direction de propagation et sert à chauffer l'échantillon.

Afin de mieux comprendre le modèle, le guide d'onde est représenté par 3 axes x, y et z (cf. figure 1.18), avec x l'axe du petit côté du guide, y le grand côté, l'axe z étant la longueur

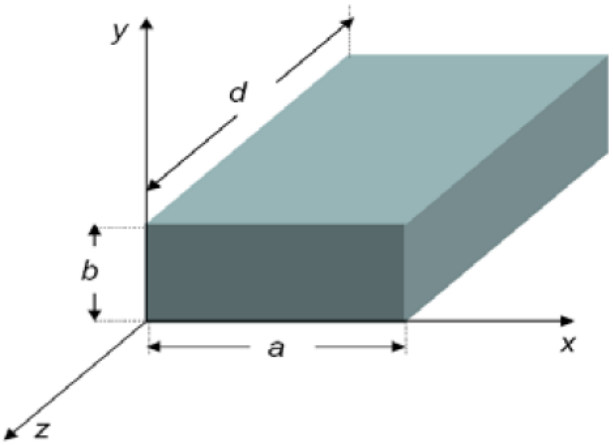


FIGURE 1.18 – Schéma représentant le repère dans la cavité du MO

du guide d'onde. Les champs sont liés par des relations de conservations c'est à dire que quand l'un est nul l'autre est maximum, ils sont en décalage de phase. Les champs $\overrightarrow{E}$ et $\overrightarrow{H}$ ont chacun des composantes selon le système (x, y, z). En mode TE sur la paroi du guide $E_z = 0$ ce qui implique que $H_z \neq 0$, et à l'inverse en mode TM $E_z \neq 0 \Rightarrow H_z = 0$.
En considérant la direction z comme la direction de propagation du champ électromagnétique, la forme des solutions des équations de D'Alembert est modifiée afin de tenir compte de l'atténuation sur les parois. Celles-ci sont exprimées par l'équation 1.20.

$$\begin{aligned} \overrightarrow{E}(x,y,z,t) &= \overrightarrow{E}(x,y).e^{-\alpha.z}.e^{j(\omega.t-k_g.z)} \\ \overrightarrow{B}(x,y,z,t) &= \overrightarrow{B}(x,y).e^{-\alpha.z}.e^{j(\omega.t-k_g.z)} \end{aligned} \tag{1.20}$$

Avec α le coefficient d'amortissement (ou atténuation) de l'onde le long du guide et k_g le vecteur de l'onde dans le guide. Le coefficient α est inversement proportionnel à la distance de pénétration D_p dans le matériau. La formule générale (Eq. 1.21) de la distance de pénétration est [13] :

$$D_p = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda_0}{\pi.\sqrt{2.\varepsilon_r}} \left(\sqrt{1 + \frac{\varepsilon''}{\varepsilon''}} \right)^{-\frac{1}{2}} \tag{1.21}$$

L'équation 1.21 peut être simplifiée selon le comportement du matériau :

— si les pertes diélectriques sont faibles, il est possible de faire un développement limité à l'ordre 1 de l'équation générale 1.21 pour donner :

$$\Rightarrow \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \ll 1 \Rightarrow D_p \cong \frac{\lambda_0}{\pi.\sqrt{\varepsilon_r}} \frac{\varepsilon''}{\varepsilon''} \tag{1.22}$$

— si les pertes diélectriques sont très grandes devant les pertes par conduction :

$$\Rightarrow \varepsilon''_{polarisation} \gg \frac{\sigma}{\omega} \Rightarrow D_p \cong \frac{\lambda_0}{\pi.\sqrt{\varepsilon_r}} \frac{1}{\tan(\delta)} \tag{1.23}$$

— si les pertes diélectriques sont négligeables devant les pertes par conduction :

$$\Rightarrow \varepsilon''_{polarisation} \ll \frac{\sigma}{\omega} \Rightarrow D_p \cong \frac{2}{\sigma} \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\mu'}} \tag{1.24}$$

avec μ' la partie réelle de la perméabilité du matériau.

Pour les matériaux céramiques, en général, la formule 1.23 est retenue. Il est possible de constater que la distance de pénétration de l'onde est inversement proportionnelle au facteur de perte.

Il apparaît alors que pour se propager dans le guide, la longueur d'onde doit être différente de la longueur d'onde dans le vide. La longueur d'onde λ_g est alors définie comme :

$$\lambda_g = \frac{2.\pi}{k_g} \tag{1.25}$$

Par simplification, il est communément supposé que les parois métalliques du guide sont des conducteurs parfaits et que par conséquent $\alpha = 0$, alors les équations (1.20) deviennent, en découplant les parties spatiale et temporelle et en introduisant une constante de propagation γ :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\mathrm{E}}(x,y,z,t) &= \overrightarrow{\mathrm{E}}(x,y).e^{-\gamma.t}.e^{jwt} \\ \overrightarrow{\mathrm{B}}(x,y,z,t) &= \overrightarrow{\mathrm{B}}(x,y).e^{-\gamma.t}.e^{jwt} \end{aligned} \tag{1.26}$$

Pour la propagation, l'onde incidente plane est réfléchie sur la paroi du guide. Il existe des conditions de continuité pour l'onde entre l'air et la paroi, imposant des conditions aux limites.
En mode de travail TE, grâce à la forme des solutions aux équations de D'Alembert modifiée (éq 1.26), l'équation différentielle 1.27 du second ordre est obtenue. Pour rappel, en régime sinusoïdal il est possible d'effectuer la transformation suivante $\frac{\partial}{\partial t} \Leftrightarrow j.\omega$ et $\frac{\partial}{\partial z} \Leftrightarrow -j.\gamma$

$$\Delta \mathrm{H}_z + k_c^2 \mathrm{H}_z = 0 \tag{1.27}$$

avec k_c la condition de propagation et $k_c = \gamma^2 + \omega^2.\epsilon.\mu$, où μ est la perméabilité de l'air. Les solutions générales de l'équation de propagation montrent que les diverses composantes du champ électrique et magnétique sont :

$$\mathrm{H}_z = \mathrm{H}_0 \cos\left(\frac{m.\pi.x}{a}\right).\cos\left(\frac{n.\pi.y}{b}\right) \tag{1.28}$$

$$\mathrm{E}_x(x,y) = \mathrm{H}_0.\frac{j.\omega.\mu}{k_c^2}.\frac{n.\pi}{b}\cos\left(\frac{m.\pi.x}{a}\right).\sin\left(\frac{n.\pi.y}{b}\right) \tag{1.29}$$

$$\mathrm{E}_y(x,y) = -\mathrm{H}_0.\frac{j.\omega.\mu}{k_c^2}.\frac{m.\pi}{a}\sin\left(\frac{m.\pi.x}{a}\right).\cos\left(\frac{n.\pi.y}{b}\right) \tag{1.30}$$

$$\mathrm{H}_x(x,y) = \mathrm{H}_0\frac{\gamma}{k_c^2}\frac{m.\pi}{a}\sin\left(\frac{m.\pi.x}{a}\right).\cos\left(\frac{n.\pi.y}{b}\right) \tag{1.31}$$

$$\mathrm{H}_y(x,y) = \mathrm{H}_0\frac{\gamma}{k_c^2}\frac{n.\pi}{b}\cos\left(\frac{m.\pi.x}{a}\right).\sin\left(\frac{n.\pi.y}{b}\right) \tag{1.32}$$

Dans ces équations a et b correspondent aux dimensions du guide, m et n sont des entiers naturels qui complètent le mode de travail. Par conséquent pour qu'il y ait résonance et superposition de manière harmonique entre les deux parois il faut respecter certaines conditions notamment sur k_c, λ_c. A chaque entier (m,n) correspond un mode de travail TE_{mn}, par exemple le mode TE_{10} est appelé mode fondamental. Ce mode se traduit par l'apparition d'un maxima du champ E selon l'axe x. Dans le même esprit le mode TE_{20} correspond à deux maxima du champ $\overrightarrow{\mathrm{E}}$ selon x. Ces cas sont illustrés sur la figure 1.19.

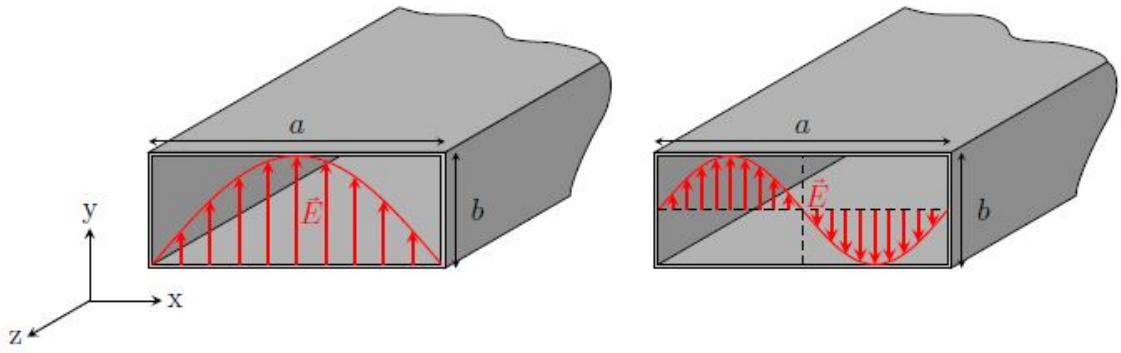


FIGURE 1.19 – Variations du champ E pour les mode TE_{10} et TE_{20} [16]

Le choix du mode impacte la position de l'échantillon. En effet, il faut garder en mémoire que la puissance volumique dissipée par MO dépend de l'intensité du champ $\vec{E}$. Dans le cadre de notre étude nous travaillerons en mode TE_{10}, l'échantillon est placé du milieu de la cavité selon x.
Les conditions à respecter sur k_c et λ_c sont les suivantes :

$$k_c = \frac{2.\pi}{\lambda_c} = \sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2} \tag{1.33}$$

$$\left(\frac{1}{\lambda_w}\right)^2 = \left(\frac{1}{\lambda_c}\right)^2 + \left(\frac{1}{\lambda_g}\right)^2 \tag{1.34}$$

Avec λ_c la longueur d'onde critique (ou de coupure) et λ_g la longueur d'onde de l'onde dans le guide. La valeur de la longueur d'onde λ_w permet ou non la propagation de l'onde dans la cavité selon l'équation 1.27 :

- $\lambda_w < \lambda_c$ l'onde se propage avec une vitesse $v_g = f.\lambda_g$
- $\lambda_w = \lambda_c$ l'onde se propage avec une vitesse $v = \frac{1}{\sqrt{\mu.\varepsilon'}}$
- $\lambda_w > \lambda_c$ l'onde ne se propage pas elle est évanescente

En connaissant la valeur de a,b,m,n il est possible de calculer de λ_c et de voir si les conditions de propagation sont remplies. Le guide utilisé pour les expérimentations est un guide rectangulaire WR340 ($a = 86,36mm$ et $b = 43,18mm$) utilisé en mode TE_{10}, donc $\lambda_c = 172,66mm$ et $\lambda_w = 122,4mm$, la condition de propagation est bien respectée, de plus, $\lambda_g = 173,6mm$.

6 Applicateur monomode résonnant

Toutes les équations précédentes sont valables pour tous les applicateurs monomode ou multimode. Ici, le cas particulier d'un applicateur monomode résonnant est traité. Précédemment, les dimensions a et b imposent des conditions sur la fréquence de travail. L'onde se reflète sur les parois latérales du guide, et dans le cas d'un applicateur dit résonnant l'onde se reflète également sur les extrémités du guide selon l'axe z. Les ondes incidentes vont se réfléchir, créer une onde réfléchie se propageant dans le sens opposé. La superposition de l'onde incidente et de l'onde réfléchie mène à une onde stationnaire si les conditions de dimensions et de longueur d'onde sont remplies. En fonction de la longueur L de la cavité, il est possible d'obtenir un certain nombres p de maxima du

champ E (ou H selon le choix). Le mode de travail est alors appelé mode TE_{mnp}, ou p représente le nombre de maxima obtenu. Une contrainte supplémentaire est nécessaire sur λ_w et doit atteindre une valeur de résonance λ_r avec pour une cavité rectangulaire :

$$\lambda_r = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{p}{\mathrm{L}}\right)^2}} \tag{1.35}$$

Les composantes des champs $\vec{\mathrm{E}}$ et $\vec{\mathrm{B}}$ sont également modifiées pour prendre en compte les multiples réflexions :

$$\mathrm{E}_x = j.\mathrm{H}_0 \frac{\omega.\mu}{\gamma_r^2}.\frac{n.\pi}{b}\cos\left(\frac{m.\pi.x}{a}\right)\sin\left(\frac{n.\pi.y}{b}\right)\sin\left(\frac{p.\pi.z}{\mathrm{L}}\right) \tag{1.36}$$

$$\mathrm{E}_y = -j.\mathrm{H}_0 \frac{\omega.\mu}{\gamma_r^2}.\frac{m.\pi}{a}\sin\left(\frac{m.\pi.x}{a}\right)\cos\left(\frac{n.\pi.y}{b}\right)\sin\left(\frac{p.\pi.z}{\mathrm{L}}\right) \tag{1.37}$$

$$\mathrm{E}_z = 0 \tag{1.38}$$

$$\mathrm{H}_x = \frac{-\mathrm{H}_0}{\gamma_r^2}.\frac{m.\pi}{a}\frac{p.\pi}{\mathrm{L}}\sin\left(\frac{m.\pi.x}{a}\right)\cos\left(\frac{n.\pi.y}{b}\right)\cos\left(\frac{p.\pi.z}{\mathrm{L}}\right) \tag{1.39}$$

$$\mathrm{H}_y = \frac{-\mathrm{H}_0}{\gamma_r^2}.\frac{n.\pi}{b}\frac{p.\pi}{\mathrm{L}}\cos\left(\frac{m.\pi.x}{a}\right)\sin\left(\frac{n.\pi.y}{b}\right)\cos\left(\frac{p.\pi.z}{\mathrm{L}}\right) \tag{1.40}$$

$$\mathrm{H}_z = -\mathrm{H}_0\cos\left(\frac{m.\pi.x}{a}\right)\cos\left(\frac{n.\pi.y}{b}\right)\sin\left(\frac{p.\pi.z}{\mathrm{L}}\right) \tag{1.41}$$

En plus de la section $a \times b$, la longueur L de la cavité est choisie en fonction du nombre de résonance p voulu avec la relation :

$$\mathrm{L} = \frac{p.\lambda_g}{2} \tag{1.42}$$

Dans le cas concret de ce travail, le mode choisi est le mode TE_{105}, par conséquent selon l'axe x il y a 1 maximum du champ E, et selon l'axe z il y a 5 maxima du champ E. L'échantillon est placé au centre du champ $\vec{\mathrm{E}}$ et donc au niveau du troisième maxima au milieu de la cavité.
Le type de champ obtenu alors pour une cavité monomode résonante en mode TE_{105} est présenté sur les figures 1.20 et 1.21, de plus cette dernière représente également un mode TE_{104}.

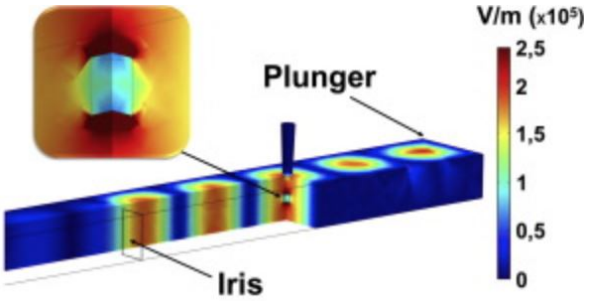


FIGURE 1.20 – Modélisation du champ E en mode TE_{105} [17]

Sur ces figures, il est possible de visualiser l'onde stationnaire créée par les réflexions multiples sur les parois métalliques du guide. Selon l'axe x il y a bien 1 répétition, tandis que selon l'axe z il est possible d'observer 4 ou 5 répétitions du motif en fonction du mode choisi.

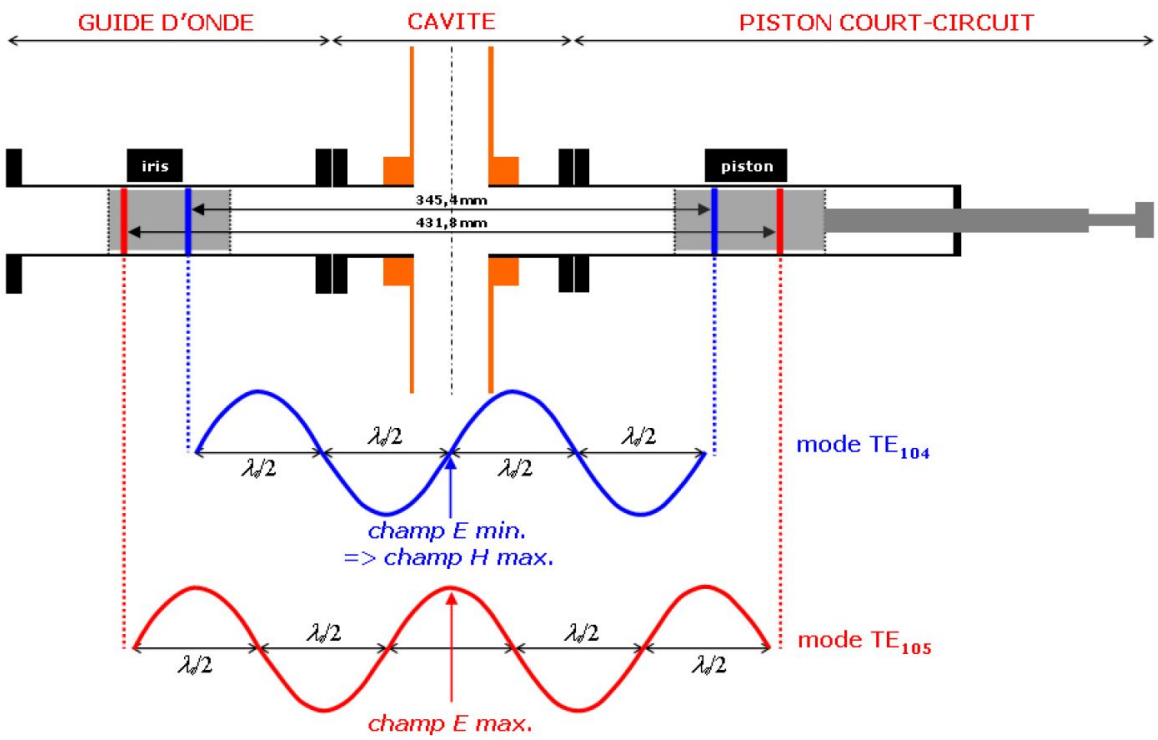


FIGURE 1.21 – Réprésentation du champ E de l'onde stationnaire en modes TE_{104} et TE_{105} [13]

IV Comparaison des frittages par micro-ondes et conventionnel

A Les différences de résultats observées au MO

Les paragraphes suivants dressent une liste, non exhaustive, des différences et des bénéfices permis par le frittage par MO par rapport aux autres techniques, et en particulier par rapport au frittage conventionnel.

Le frittage par MO est utilisé pour les matériaux céramiques. Les domaines d'applications sont très variés, allant des biomatériaux avec le frittage d'hydroxyapatite pour des substituts osseux dans les travaux de Thuault *et al.* [66], aux matériaux piézoélectriques sans plomb pour les travaux de Orlik *et al.* [42] et également la fabrication de pièces céramiques (zircone et/ou alumine) par fabrication additive avec frittage micro-ondes [20]. L'utilisation des MO présente plusieurs avantages détaillés dans la partie suivante.
Les articles traitant du frittage par MO rapportent, en général, une diminution du temps de traitement thermique pour l'échantillon. Par exemple, dans l'article de Thuault *et al.* [66], le frittage par MO permet d'obtenir des échantillons d'hydroxyapatite denses à 98% en moins de 20 minutes (cf. figure 1.22) contre plus de 6 heures en conventionnel. Dans le même esprit, les travaux de Orlik *et al.* [42] ont montré qu'il était possible de fritter par MO des matériaux piézoélectriques sans plomb à base de BCTZ. Là encore, une diminution du temps de traitement thermique est évoquée avec un frittage en moins de 10 minutes contre 3 heures en conventionnel (cf. figure 1.23). De plus, l'influence du temps de palier a été également étudiée, montrant qu'il était possible d'obtenir un échantillon dense à 95 % avec un palier de 15 minutes comparable avec un échantillon fritté à la même température avec un palier de 3 heures.

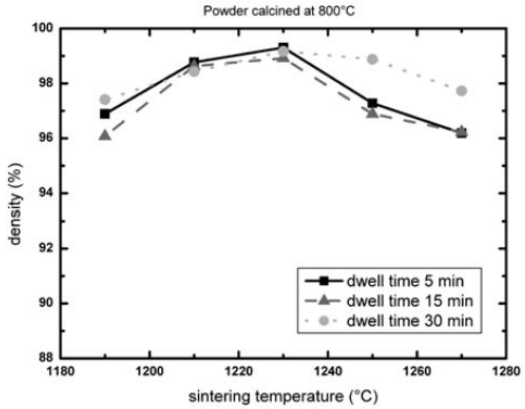


FIGURE 1.22 – Influence de la température de frittage et du temps de palier au MO pour l'HA[53]

Samples	Relative density (%)
CS _3H	95.1 ± 0.4
MWS_5 min	93.4 ± 1.3
MWS_10 min	93.3 ± 0.6
MWS_15 min	94.6 ± 1.0
MWS_20 min	94.1 ± 0.6
MWS_25 min	94.8 ± 0.4
MWS_30 min	94.7 ± 0.8
MWS_40 min	94.8 ± 0.8
MWS_50 min	94.7 ± 0.4
MWS_60 min	95.0 ± 0.6

FIGURE 1.23 – Densité relative des échantillons de BCTZ en MO et conventionnel [42]

L'augmentation des rampes de chauffe est principalement due au volume restreint de chauffage (ordre du cm^3) car seul le matériau ou le suscepteur chauffent sous l'effet des MO. Outre l'augmentation des rampes de chauffe et la diminution du temps de palier, plusieurs auteurs rapportent la modification des cinétiques de frittage en utilisant le micro-ondes. Les mécanismes de densification décrits au tout début du chapitre ne semblent plus être valables pour un frittage par MO. Dans leurs articles, Zuo *et al.* étudient les énergies d'activation nécessaires pour fritter des échantillons en alumine et en oxyde de zinc [76, 78, 79] avec les méthodes CHR (Constant Heating Rate) et MSC (Master Sintering Curve). Les résultats montrent que l'énergie d'activation pour le frittage de l'alumine par MO est d'environ $440 kJ.mol^{-1}$ contre $540 kJ.mol^{-1}$ en conventionnel 1.2. Cela signifie que la vitesse de frittage par MO semble donc être moins sensible à la température que pour un frittage conventionnel. Les mêmes résultats sont obtenus avec le ZnO. La diminution de l'énergie d'activation est le témoin de modifications de mécanismes (diffusion en surface, aux joints de grains,...), mais ceux-ci ne sont pas encore complètement appréhendés [40, 79].

Method		Al_2O_3	ZnO
CHR	Density range (% TD)	60–85	70–90
	CS (kJ/mol)	528 ± 22	221 ± 7
	MW (kJ/mol)	440 ± 8	307 ± 8
MSC	Density range (% TD)	55–99	65–99
	CS (kJ/mol)	538	214
	MW (kJ/mol)	434	289

TABLEAU 1.2 – Estimation des énergies d'activation en MO et CV par méthodes MSC et CHR [79]

Les vitesses de mouvement de matière dépendent non seulement des mécanismes, de la température, mais aussi des rayons de courbures des interfaces, donc de l'état granulométrique du compact au moment du frittage. Pour atteindre un même taux de densification, il est probable que l'on se place à un meilleur état granulométrique du compact au moment du frittage par MO. En augmentant la vitesse de chauffe en MO il serait possible d'atteindre la température de frittage tout en limitant la croissance granulaire. Ces phénomènes pourraient conduire à une maximalisation des phénomènes densifiants dans la

mesure où les joints de grains jouent un rôle important dans les mécanismes de frittage. En gardant une microstructure plus fine en micro-onde, le nombre de joints de grains pourrait être plus important qu'en conventionnel. Il semble alors que la chaleur nécessaire à la densification du compact apparaisse plus faible. Les travaux de Xie *et al.* [71] et de Ramesh *et al.* [45] illustrent ces propos. Xie montre que, pour une alumine frittée à 1500 °C à 10 °C/min avec un maintien de 30 minutes en MO multimode à 2,45 GHz et pour la même alumine à 1500 °C à 200 °C/h avec un palier de 2 heures en conventionnel, la densité finale est plus importante en MO qu'en CV. Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure 1.24. Les mêmes résultats sont observés pour la zircone dans l'article de Ramesh *et al.* [45] sur la figure 1.25.

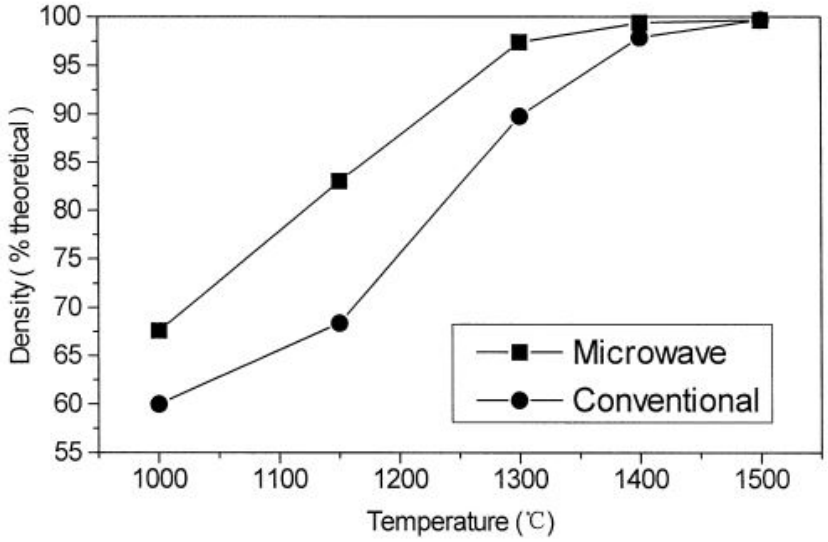


FIGURE 1.24 – Comparaison des densités finales pour l'alumine frittée par MO et en CV [71]

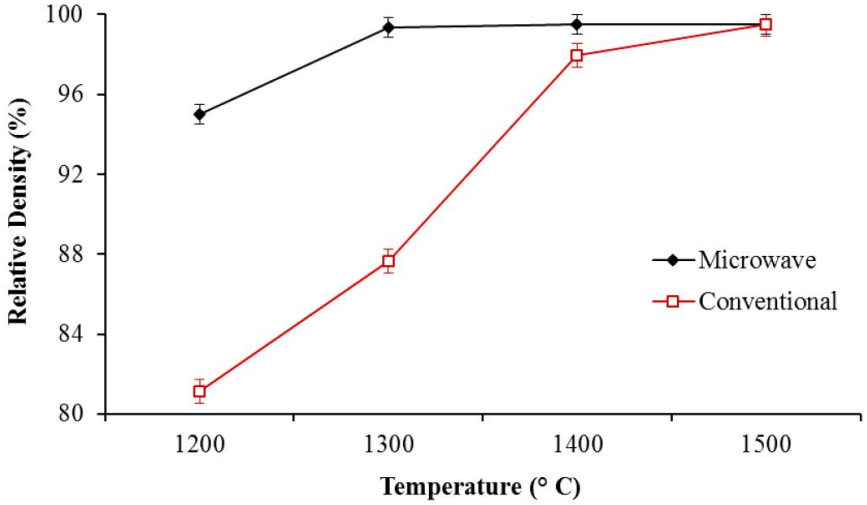


FIGURE 1.25 – Comparaison des densités finales pour la Zircone frittée par MO et en CV [45]

Cependant les résultats de ces articles sont à prendre avec précautions. En effet, les mesures de températures pour le frittage par MO sont réalisées à distance avec des pyromètres ou des caméras thermiques tandis que les mesures sont faites avec des thermocouples disposés dans le four pour le chauffage conventionnel. Compte tenu des faibles

rampes de température, il peut être supposé que le système (four et pièce à fritter) est à l'équilibre thermique. Or, les mesures à distance par pyrométrie dépendent de l'émissivité du matériau qui peut varier en fonction de la température, mais également en fonction de la longueur d'onde utilisée par l'appareil de mesure. Cet aspect sera évoqué plus tard. Il faut alors être conscient qu'il peut exister un biais entre les méthodes de mesures par pyrométrie laser et les thermocouples. En effet, les deux méthodes utilisent deux techniques différentes pour estimer la température.
L'augmentation des vitesses de chauffe permet de limiter la croissance granulaire. En effet, le stage initial du frittage est plus vite passé et les mécanismes de grossissement granulaire qui sont dépendants du temps de traitement sont amoindris. Par conséquent le stade intermédiaire et la densification du matériau interviennent alors que les grains n'ont presque pas grossi. Il en résulte qu'en fin de traitement MO, la microstructure est plus fine qu'en conventionnel. Cette affirmation a été rapportée à de très nombreuses reprises dans la littérature [42, 45, 53, 78].

La taille de grain plus fine peut avoir comme conséquence l'amélioration des propriétés mécaniques. Par exemple dans l'article de Ramesh *et al.* [45], le frittage par MO de la zircone permet d'améliorer la dureté Vickers et la valeur de la contrainte à la rupture comme le montre la figure 1.26.

L'amélioration des propriétés mécaniques a été également relevée sur l'hydroxyapatite dans les travaux de Thuault *et al.* [66]. Il a été mesuré que le module d'élasticité E et la dureté H de l'échantillon sont respectivement de 140GPa et de 9GPa, alors qu'en conventionnel les valeurs mesurées sont de 70GPa et de 4GPa, représentant un gain de +50% des propriétés mécaniques.

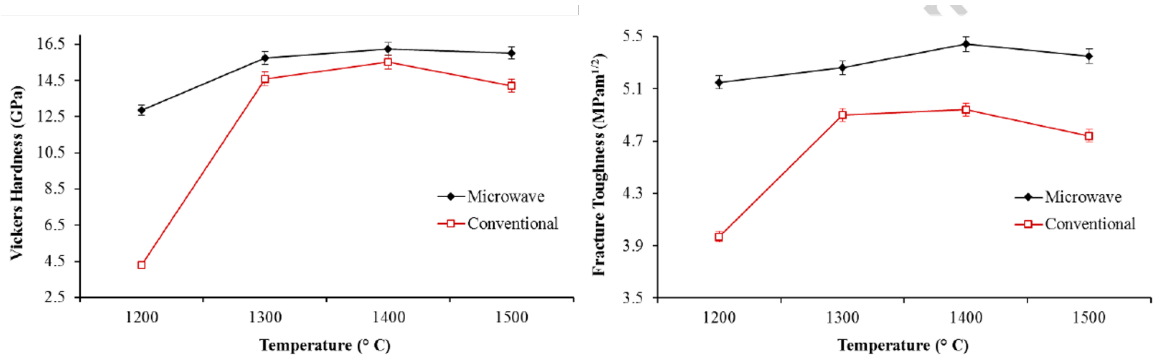


FIGURE 1.26 – Mesures de la dureté Vickers et de la contrainte à rupture sur un échantillon de zircone fritté en conventionnel et en micro-ondes[45]

B Modification des mécanismes : un effet des micro-ondes ?

Au début de l'utilisation des micro-ondes pour le frittage des céramiques, des différences par rapport à un chauffage conventionnel ont été relevées. Nous en avons déjà évoqué certaines. Tout d'abord il semblerait que le frittage par MO permette d'abaisser les températures de frittage nécessaires pour obtenir une densité équivalente en conventionnel, mais également de diminuer drastiquement les temps de traitement. De plus, la microstructure observée est généralement plus fine en MO qu'en CV.
Le terme "d'effet micro-ondes" a commencé à être utilisé dès lors. Cet effet serait le résultat de phénomènes thermiques ou non thermiques, indépendants de la rampe de chauffe utilisée. Il permettrait d'expliquer pourquoi pour une même température la densité est

plus élevée après frittage par MO.
Cette hypothèse est discutée. L'origine de ces effets non thermiques est encore floue. Plusieurs possibilités sont évoquées dans les travaux de Olevsky *et al.* [40], de Rybakov *et al.* [49], Oghbaei *et al.* [38], Manière *et al.* [33].
L'hypothèse principale est la différence de mécanismes de diffusion pendant le frittage. Cette explication peut elle-même trouver plusieurs sources. Tout d'abord le chauffage par MO (comme il sera montré dans la partie thermique) est un frittage rapide et il n'est pas forcément possible de considérer que la température dans l'échantillon est homogène. Il existerait, dès lors, des gradients thermiques qui amélioreraient le transport de masse dans l'échantillon [72]. Le flux de matière pourrait être modélisé par :

$$J = \frac{-D.C_v}{k.T}.H_m.\frac{\nabla T}{T} \tag{1.43}$$

avec J le flux de lacunes (en $m^{-2}.s^{-1}$), D le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$), C_v la concentration de lacunes, et H_m l'enthalpie de formation de lacunes. L'équation (1.43) montre que plus le gradient thermique est important et plus sa contribution au transport de masse est importante. Les transports de matières aux joints de grain et au niveau des cous entre deux grains sont alors améliorés.
Une autre explication serait l'augmentation très locale de la température aux joints de grains. En effet, les propriétés diélectriques des joints de grain seraient différentes des propriétés du volume. L'absorption des MO se feraient préférentiellement au niveau du joint et augmenterait les coefficients de diffusion locaux et favoriseraient l'agrandissement des jonctions entre les grains [30].
Les explications précédentes seraient surtout liées au champ de température et pourraient expliquer les différences de densification pour un matériau non ou peu absorbant aux MO.
Le champ électromagnétique pourrait également modifier le frittage [40]. Les phénomènes de polarisations (cf. figure 1.16) interviennent suite au passage du champ électromagnétique qui va exciter plus ou moins, selon les fréquences et la température, les entités diélectriques. Il pourrait avoir une mise en mouvement des espèces. Sous l'effet de cette mise en mouvement, les mécanismes de diffusion en volume seraient modifiés [60]. De plus, le champ électromagnétique pourrait favoriser certaines réactions chimiques et certaines transformations de phases qui souvent sont limitées par la diffusion de la matière du coeur du grain vers le joint de grain [9].
La force exercée pour la mise en mouvement des espèces par le champ E dans le cas du micro-ondes est parfois appelée force pondéromotrice [40, 77]. Ce terme traduit l'interaction entre le champ électrique et la matière. Il existerait une électromigration des espèces régie par l'équation :

$$\vec{J} = -D.\vec{\nabla}C_v + D.C_v.\frac{q\vec{E}}{k.T} \tag{1.44}$$

où C_v est la concentration de lacune, D la diffusivité et q la charge électrique effective. La première partie de l'équation traduit le flux via le gradient de lacunes, et la seconde traduit le flux sous l'effet du champ $\vec{E}$. Cette hypothèse est souvent citée dans la littérature [40, 49].
Pour finir, un autre effet du champ E pourrait entrer en jeux. Lors de leurs travaux Rybakov *et al.* [49] et Qiao *et al.*[44] ont modélisé le champ électrique entre deux grains. Les modélisations, représentées respectivement sur les figures 1.27 et 1.28, ont montré qu'il existerait une zone au niveau des cous entre les grains où le champ électrique serait très intense. L'augmentation locale de ce champ entrainerait une absorption très localisée des

MO entrainant la création de points chauds. Il y aurait donc à la fois une contribution des gradients thermiques mais également l'action de la force pondéromotrice explicitée ci-dessus. Ces forces favoriseraient la fermeture des pores entre les grains et donc la densification.

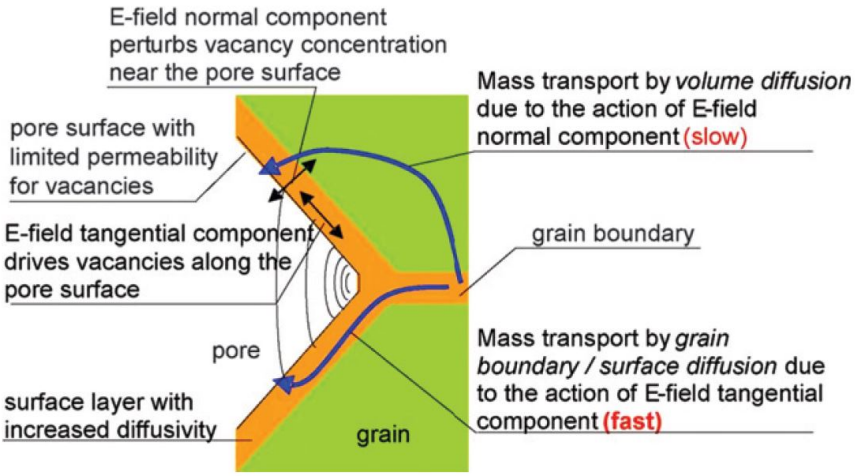


FIGURE 1.27 – Illustration des mécanismes de fermeture des porosité sous l'effet du champ E [49]

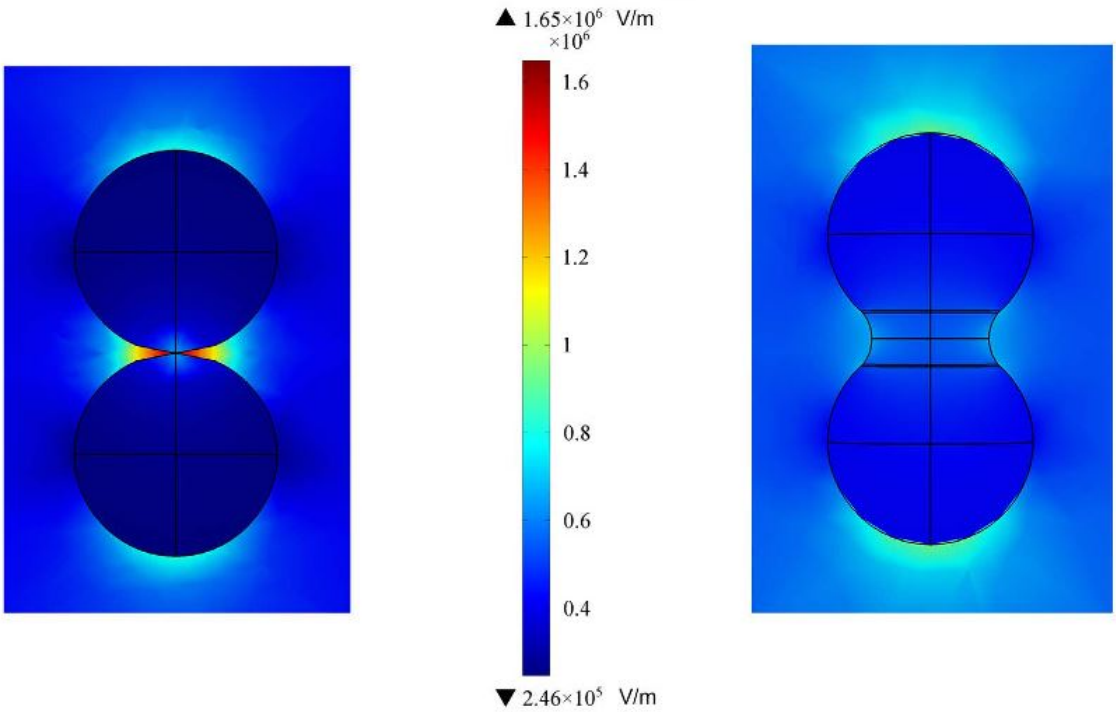


FIGURE 1.28 – Intensification du champ E aux point de contacts entre deux grains [44]

C Etat de l'art sur la modélisation du frittage MO

Dans la partie précédente, nous avons vu que les mécanismes de densification pendant le frittage par MO sont différents de ceux intervenant durant un frittage conventionnel. De plus, les différences semblent avoir plusieurs origines : gradient thermique, champ électrique. Par conséquent modéliser le frittage par MO est un enjeu important

mais difficile.
Généralement, la modélisation du frittage par MO peut être découpée en trois parties :

— Partie électromagnétique : évaluation des champs $\overrightarrow{E}$ et $\overrightarrow{H}$ afin de quantifier l'absorption des champs par le matériau et faire le lien avec la puissance volumique dissipée P_v [13, 52] .
— Partie thermique : évaluation du champ de température dans l'échantillon sous l'effet des conditions aux limites (rayonnement, absorption, convection) suivant la configuration (chauffage direct, hybride ou indirect). La température va influencer l'évolution des propriétés microstructurales [22].
— Partie matériau : évaluation des propriétés microstructurales (densité, taille de grain, retrait). Celles-ci permettent d'estimer la densification au fur et à mesure du frittage [15, 69].

Dans la littérature, de nombreuses tentatives ont été faite pour modéliser le frittage des céramiques par MO. Les équations utilisées diffèrent grandement, surtout pour la partie matériau, du fait que le comportement d'un matériau lui est propre et que chaque matériau réagit différemment vis à vis des MO.
La partie électromagnétique est basée sur les équations de propagation de Maxwell dans un milieu. Celles-ci ont été évoquées dans l'équation 1.36 pour la propagation dans la cavité. Dans le milieu (échantillon + suscepteur) les équations sont légèrement modifiées. Par exemple pour le champ électrique $\overrightarrow{E}$, l'équation modifiée de D'Alembert devient [50, 51] :

$$\overrightarrow{\nabla} \times \left({\mu'_r}^{-1} \overrightarrow{\nabla} \times \overrightarrow{E} \right) - k_0^2 \left(\varepsilon'_r - j \frac{\sigma}{\omega . \varepsilon_0} \right) \overrightarrow{E} = 0 \tag{1.45}$$

où μ_r est la perméabilité diélectrique relative, k_0 est la constante de propagation du vecteur dans le vide, σ la conductivité électrique du milieu. La difficulté majeure dans la modélisation électromagnétique est de mesurer les propriétés diélectriques du milieu et du matériau (ε_r , μ_r , σ) qui dépendent de la fréquence de travail et de la température. La modélisation électromagnétique permet d'obtenir les champs E et H dans la cavité et dans le matériau, ce qui fait le lien avec la puissance thermique dissipée par MO.
Pour la modélisation thermique, les équations utilisées pour la modélisation sont basées sur l'équation de diffusion de la chaleur [13, 24, 57]

$$\rho . C_p \frac{\partial T}{\partial t} = div(-\lambda . \overrightarrow{grad}(T)) + p_v \tag{1.46}$$

avec ρ la masse volumique, C_p la chaleur spécifique massique, T la température, λ la conductivité thermique, p_v la production volumique de chaleur. Ce dernier terme est lié à l'absorption des micro-ondes par l'échantillon et lié à la puissance volumique dissipée (Eq. 1.13) qui dépend des propriétés diélectriques du matériau. Il existe plusieurs difficultés avec l'équation précédente. Tout d'abord, pour les céramiques la gamme de température s'étend de la température ambiante à des températures allant jusqu'à 1700 °C. Or la variation des propriétés thermiques doit être prise en compte avec la température mais également avec la densité. La seconde difficulté provient du terme de production P. En effet, en toute rigueur, il faudrait d'abord passer par une modélisation électromagnétique pour avoir accès à ce terme. Néanmoins, dans plusieurs articles, des auteurs proposent des corrélations différentes pour ce terme. Dans les articles suivants [25, 57], les auteurs proposent des lois empiriques non plus liées au champ électrique mais à la température :

— Pour des fréquences supérieures à 10^{10} Hz

$$P(T) = A + B.T + C.T^2 \text{ ou } P = A + B.T \tag{1.47}$$

— Pour des fréquences de l'ordre de 10^7 Hz

$$P(T) = A.e^{\alpha.T} \text{ ou } P = B.e^{-\beta.(T-T_0)^2} \tag{1.48}$$

— Pour des fréquences de entre $10^2 - 10^4$ Hz

$$P(T) = A.e^{\alpha.T} + B.e^{-\beta.(T-T_0)^2} \tag{1.49}$$

Dans ces équations A, B, α, β, T_0 sont des constantes obtenues à partir de données expérimentales [25]. Ces équations peuvent être pratiques dans le cas d'une modélisation thermique sans couplage électromagnétique.
La dernière difficulté pour la partie thermique provient des conditions aux limites. Ces paramètres seront expliqués davantage dans le chapitre 3, mais selon le mode de chauffage (direct, indirect ou hybride) des conditions aux limites telles que de la convection, le rayonnement ou la conduction peuvent s'appliquer. Pour chaque type d'échange des corrélations théoriques ou empiriques doivent être utilisées pour quantifier les flux échangés entre l'échantillon et son environnement. Par exemple, des corrélations sur le nombre de Nusselt permettent d'estimer les coefficients d'échanges par convection, et des corrélations géométriques permettent d'estimer le facteur de forme pour les échanges par rayonnement. Pour la modélisation des propriétés microstructurales du matériau, plusieurs pistes ont été décrites dans la littérature. La modélisation utilisée dans la thèse sera décrite dans le chapitre 4. Néanmoins, il est possible de classer les modélisations en deux types : des modélisations empiriques et des modèles à base physique tenant compte de la mécanique du frittage. Ce dernier type sera présenté en détails dans le chapitre 4.
Dans les modélisations empiriques, des lois d'évolution concernant les paramètres microstructuraux comme la densité relative ρ_r sont proposées [13, 18, 70, 76, 81] et prennent la forme d'un taux d'évolution de la densité sous la forme d'une loi de type d'Arrhenius :

$$\frac{d\rho_r}{dt} = A\frac{e^{-E_a/RT}}{T}\frac{f(\rho_r)}{G^n} \tag{1.50}$$

où A est un facteur préexponentiel, E_a l'énergie d'activation du procédé, R la constante des gaz parfaits, $f(\rho_r)$ une fonction dépendante de la densité relative, G une fonction traduisant l'évolution de la taille de grain, n un exposant dépendant du mécanisme dominant de diffusion. L'énergie d'activation traduit l'énergie nécessaire à fournir au système pour qu'il évolue, et celle-ci est dépendante du procédé et des mécanismes de densification. Les méthodes MSC (Master Sintering Curve) et CHR (Constant Heating Rate) permettent de quantifier cette énergie dans le cas du micro-ondes [76, 79]. Par exemple dans la thèse de Charmond [13], la loi d'évolution de la densité relative, à partir d'une densité relative initiale $\rho_{r,0}$ pour la zircone est :

$$\frac{1}{\rho_r}\frac{d\rho_r}{dt} = 200.e^{\frac{-20000}{T}}\left(\frac{1-\rho_r}{\rho_r-\rho_{r,0}}\right)^2 \tag{1.51}$$

Les constantes peuvent être obtenues à partir de données expérimentales, par exemple, par un suivi dilatométrique lors de frittage d'échantillons.
Un autre modèle est proposé par Thridandapani *et al.*[65], pour le frittage par MO, tient compte d'une force électromotrice du champ électrique :

$$\frac{\Delta\rho_r}{\rho_r} \approx \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^3 = -\left(D_0.exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\frac{\gamma_{sv}}{n}\frac{dA}{dx}\frac{c}{R.T}\frac{2\pi V_m x^2}{a^3}\right)^{\frac{3}{2}} t^{\frac{3}{2}} \tag{1.52}$$

avec $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)$ le retrait linéaire, D_0 le coefficient de diffusion, E_a l'énergie d'activation, $\frac{\gamma_{sn}}{n}$ l'énergie superficielle par mole, dA la variation de surface, dx la variation de dimension des cous, c la concentration en espèce, V_m le volume molaire, a le rayon de la particule et x le rayon de courbure du cou entre les grains.

Dans la littérature, pour les modélisations à approche mécanique, il n'existe pas à notre connaissance d'expression concernant l'évolution de la densité au cours du frittage par MO. Cependant certains modèles ont été développés pour les frittages conventionnels [15, 40, 69] . Ils consistent à modéliser l'évolution des contraintes et des déformations du matériau et à relier ces grandeurs aux variations de dimensions et donc à la densité relative. Ces modèles seront détaillés dans le chapitre 4.

Concernant la mise en œuvre des modélisations, divers outils peuvent être utilisés. Tout d'abord des modélisations basées sur des résultats expérimentaux avec identifications des paramètres [76, 80]. Ensuite pour les modélisations couplées, des logiciels comme Abaqus ou COMSOL Multiphysic peuvent prendre en compte des phénomènes seuls ou couplés électromagnétiques, thermiques et matériaux [13, 53].

V Conclusion

Dans ce chapitre, un état de l'art sur les mécanismes de frittage en voie solide des matériaux céramique a été fait. Ces mécanismes sont nombreux et leurs cinétiques peuvent différer suivant les paramètres de frittage, la composition du matériau, la granulométrie initiale et le procédé choisi. Ces mécanismes coexistent plus ou moins et une compétition s'installe. Certains sont bénéfiques et d'autres sont néfastes pour le frittage. Il en résulte alors des propriétés microstructurales différentes selon la prépondérance de l'un ou l'autre de ces mécanismes. Nous avons ensuite discuté des opportunités offertes par le frittage par micro-ondes. Ce procédé non conventionnel permet de réduire drastiquement la durée de traitement thermique grâce à plusieurs paramètres comme la réduction du volume de chauffe, la rapidité de montée en température et potentiellement une modification de l'occurrence des mécanismes et des cinétiques de frittage. Plusieurs études ont pu confirmer ces points sur plusieurs types de céramiques, dont l'alumine.
Le corpus théorique n'est pas très efficient pour expliquer les probables différences qui peuvent être imputées aux interactions onde/matière du micro-ondes et pour mettre en place les outils de modélisation associés. De plus les expérimentations, avec les moyens de mesures actuels, ne permettent de visualiser que la surface de l'échantillon pendant le frittage.
Il semble évident que les interactions onde/matière de l'onde électromagnétique jouent un rôle dans les différences observées entre les frittages par MO et en conventionnel. Il pourrait y avoir un effet thermique par les rampes de montée en température. Celles-ci pourraient générer des gradients thermiques ou une répartition de la température différente d'un procédé de frittage classique.
Ensuite une présentation des dispositifs permettant de réaliser un frittage par micro-ondes a été effectuée. Un micro-onde monomode est composé d'un générateur, d'un magnétron et d'un guide d'onde. Dans celui-ci, il est possible de travailler uniquement avec le champ électrique ou le champ magnétique. Grâce aux équations de Maxwell appliquées dans un guide d'onde rectangulaire, il est possible d'exprimer la forme des composantes $\vec{E}$ et $\vec{H}$ sous la forme d'une onde stationnaire générée par la résonance dans

l'applicateur. Il apparaît alors qu'il faut placer un échantillon à fritter au ventre du champ E ou H afin d'absorber un maximum d'énergie des micro-ondes. Ce champ local participe aux mouvements de porteurs de charge et pourrait donc modifier le comportement du matériau pendant le frittage.

Ainsi si l'on veut mieux comprendre les bénéfices d'un frittage par micro-ondes sur notre matériau école, l'alumine, il faut obtenir des informations sur l'état de température réel du matériau et modéliser son évolution microstructurale. Pour enfin comparer toutes choses égales par ailleurs (c'est à dire champ local thermique identique, même rampe et même vitesse de frittage quand cela est expérimentalement accessible) les états de densification obtenus. Si des différences perdurent, un effet micro-ondes pourrait être postulé.

Dans le chapitre suivant nous présenterons toute la méthodologie de travail pour cette étude. Nous justifierons l'utilisation d'un matériau école, comme l'alumine.

Chapitre 2

Méthodologie expérimentale

Sommaire

I Procédure expérimentale 46
A Enjeux et principe des essais 46
B Techniques expérimentales 46
C Frittage des échantillons 49
D Caractérisation des échantillons frittés 51
II Matériau utilisé 55
A Choix du matériau 55
B Alumine CT 3000 SG 55
C Protocole d'expérimentation 58
III Conclusion 59

Ce chapitre présente la méthodologie expérimentale mise en place pour réaliser les frittages, mais également les caractérisations sur les poudres et sur les échantillons densifiés. De plus, les matériaux utilisés seront caractérisés.

I Procédure expérimentale

A Enjeux et principe des essais

Dans le chapitre précédent, la nécessité de développer un outil de modélisation a été mise en évidence. Les modélisations thermique et microstructurale seront présentées dans les prochains chapitres.
Dans cette optique, il est nécessaire d'avoir des points de mesure afin de s'assurer que les résultats des modèles correspondent aux résultats expérimentaux. La méthodologie, ci-dessous (cf. figure (2.1)), présente la démarche générale des essais. Tout d'abord, un matériau est choisi sous la forme de poudre, qui peut être caractérisée en termes de taille de grain, de composition, de surface spécifique. Ensuite, la poudre est mise en forme par pressage afin de mettre en contact les particules. Une fois le compact obtenu, il est fritté soit par méthode conventionnelle ou par micro-ondes. Pour finir, des analyses microstructurales sont effectuées sur le massif obtenu. Ces caractérisations permettent d'obtenir des profils de propriétés telles que la densité relative ou la taille de grain en fonction des conditions de frittage (temps et température).

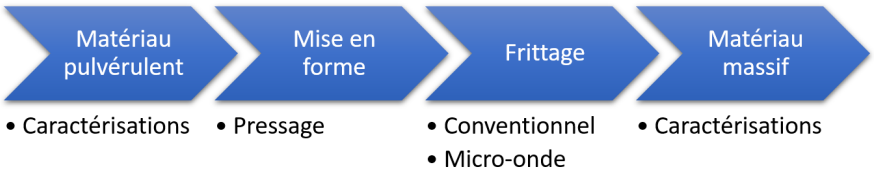


FIGURE 2.1 – Méthodologie des expérimentations

Toutes les étapes d'élaborations, quelle que soit la poudre, seront décrites et nous justifierons l'utilisation d'un matériau école comme l'alumine dans un second temps. Toutes les données récoltées à partir des essais constitueront une base de données qui sera exploitée et comparée aux résultats de modélisation. Elles peuvent aussi alimenter le modèle en fournissant des données manquantes, ou servir à le valider. L'ensemble des résultats (conditions de frittage, micro-ondes ou conventionnel, état microstructural du matériau fritté) nous permettra d'alimenter notre outil de modélisation.

B Techniques expérimentales

1 Caractérisations pré-frittage

Avant de pouvoir procéder au frittage, il est nécessaire d'avoir accès à plusieurs grandeurs concernant le matériau initial. Dans notre étude, nous nous attardons sur la taille de grain de la poudre et sur les conditions de frittage.

Estimation de la taille de grain initiale

La mesure de taille de grain est réalisée par granulométrie laser en voie aqueuse sur un Mastersizer 3000 de la compagnie Malvern. Cette technique permet de quantifier la distribution de tailles de grain d'une poudre. La poudre est insérée dans une enceinte, placée sous agitation avec ultrasons afin de disperser au mieux les grains et éviter la formation d'agglomérats. Une partie de cette solution est prélevée, puis passe dans une cellule d'analyse devant un laser. La machine analyse alors la diffraction de la lumière. Selon l'angle de diffraction et l'intensité lumineuse, la théorie de Mie permet d'estimer un diamètre équivalent pour la taille des particules.

Estimation du domaine de température de frittages par dilatométrie

Afin d'optimiser le frittage, en termes de choix de température et de temps de palier, une analyse dilatométrique est effectuée. Celle-ci permet de mesurer le retrait d'un échantillon lors du frittage.
Pour cela, les poudres sont mises en forme par pressage uniaxial sous une force de 2 tonnes avec une matrice de 13 mm de diamètre. Le cylindre cru obtenu est ensuite mis sous forme de pavé droit d'environ $5 \times 5 \times 10\ mm$ par polissage sur du papier SiC de grain 800 puis 1200.
L'analyse est faite à l'aide un dilatomètre Netzch Dil 402C (figure 2.2 a). Cet appareil est composé d'un four tubulaire horizontal fonctionnant à une température maximale de 1550°C. L'échantillon est placé au sein de l'enceinte. Un palpeur en alumine est alors mis en contact avec une extrémité de l'échantillon et applique une légère compression. Un cycle thermique est alors appliqué, composé d'une montée en température selon une rampe imposée, un palier et une descente en température. Pendant le cycle thermique, le déplacement du palpeur en alumine (figure 2.2 a) est mesuré et permet de quantifier la dilatation thermique et le retrait linéaire se déroulant pendant le frittage. La dilatation thermique du palpeur et de l'enceinte de la chambre est soustraite grâce à une mesure étalon. Le retrait relatif linéaire de l'échantillon est alors exprimé par :

$$retrait_{rel} = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \tag{2.1}$$

où L_0 et L représentent respectivement les longueurs initiale et instantanée (au temps t et à la température T) de l'éprouvette.

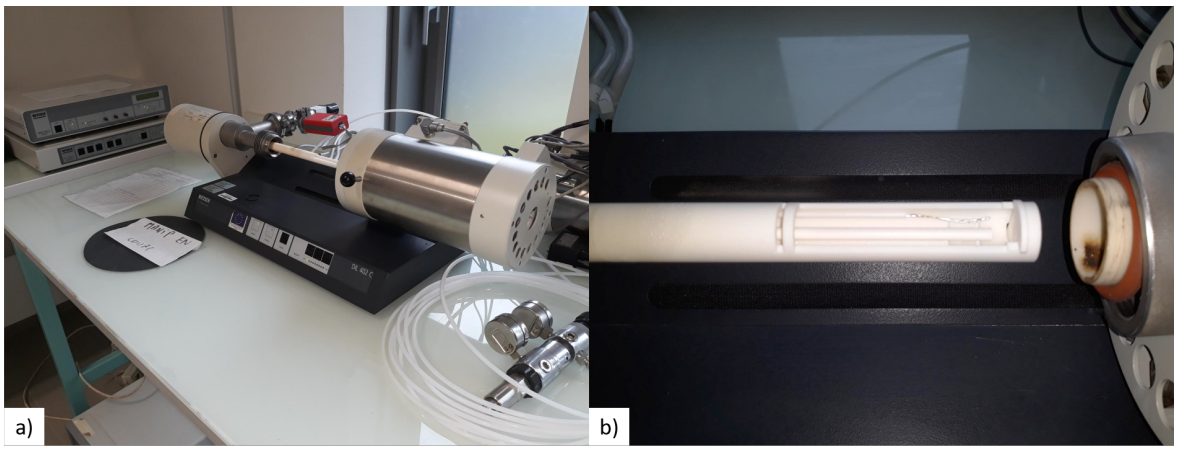


FIGURE 2.2 – a) Dispositif Netzch Dil 402C, b) Intérieur du four tubulaire muni du palpeur

La poudre utilisée étant de l'alumine, les essais sont réalisés sous atmosphère naturelle, comme par la suite pour le frittage par MO. Un compact de poudre, normalement compacté, va subir au cours du frittage un retrait linéaire d'environ 17 %. La position en température de ce retrait nous permettra de fixer les températures de frittage optimales.

2 Mise en forme

Le matériau choisi est initialement à l'état pulvérulent. Il convient donc de le mettre en forme avant le frittage. Cette première étape consiste à rapprocher les grains afin d'initier les connexions qui deviendront les futurs joints de grains.
La mise en forme est réalisée par pressage. La poudre est mise dans une matrice constituée d'un piston et d'un contrepiston. Une pression est alors appliquée sur le piston. La poudre, prise en étau, est alors compactée jusqu'à sa densité verte (à cru) déterminée par la pression et la quantité de poudre mise dans la matrice.
Dans le cas de notre étude, toutes les pastilles sont mises en forme par pressage, avec une presse uniaxiale (figure 2.3). La masse de poudre utilisée est de $3g$. La matrice est en acier inoxydable. Le diamètre interne est de $13mm$. La force exercée sur la poudre est de 2 tonnes avec un temps de maintien d'une minute. La matrice, ainsi que les pistons, sont lubrifiées avec une solution d'acide stéarique à 10% en volume dans de l'acétone. La pression est relâchée doucement afin de ne pas provoquer de fissures dans la pastille.

FIGURE 2.3 – Presse uniaxiale

La densité initiale est contrôlée par contrôle géométrique. La hauteur, le diamètre ainsi que la masse sont mesurés pour s'assurer de la reproductibilité des expérimentations. La méthode de la densité géométrique permet de donner une première estimation de la densité relative initiale. Cette dernière est déterminée par :

$$\rho_{r,0} = \frac{m_{poudre}}{\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2 \times h} \times \frac{1}{\rho_D} \tag{2.2}$$

Avec $\rho_{r,0}$ la densité relative initiale (sans unité), m_{poudre} la masse (en g) de la pastille après pressage, déterminée par pesée sur une balance de précision, d et h respectivement le diamètre et la hauteur de la pastille après frittage mesurés en cm avec un pied à coulisse (précision à ± 0.01 mm), et ρ_D la masse volumique (en $g.cm^{-3}$) du matériau dense. Pour un matériau normalement compacté cette densité relative du compact cru doit se situer aux alentours de 60% ce qui amène à un retrait à la densification globale de 17%.

C Frittage des échantillons

Dans le cadre de la modélisation mécanique développée dans le chapitre 4, il est nécessaire de mettre en place, à la fois, des essais de frittage conventionnel et micro-ondes afin de constituer une base de données pour valider les résultats du modèle.
Ce paragraphe présente les divers fours utilisés pour les deux types de frittage.

1 Frittage conventionnel

Pour les frittages conventionnels, un four modèle HTK 40/17 de la société Thermconcept est utilisé. Sa température maximale est de 1750 °C pour un volume utile de 40 litres. La température du four est estimée grâce à un thermocouple. Les températures obtenues pendant le frittage sont fréquemment vérifiées avec des anneaux de frittage (PTCR-HLT, FERRO).

2 Frittage par micro-ondes

Le principe du frittage par micro-ondes a été explicité dans le chapitre précédent. Dans notre étude nous utiliserons un four micro-onde monomode à cavité résonnante en mode TE_{105} à une fréquence de travail de 2,45 GHz de la société SAIREM. Les frittages sont réalisés sous air.

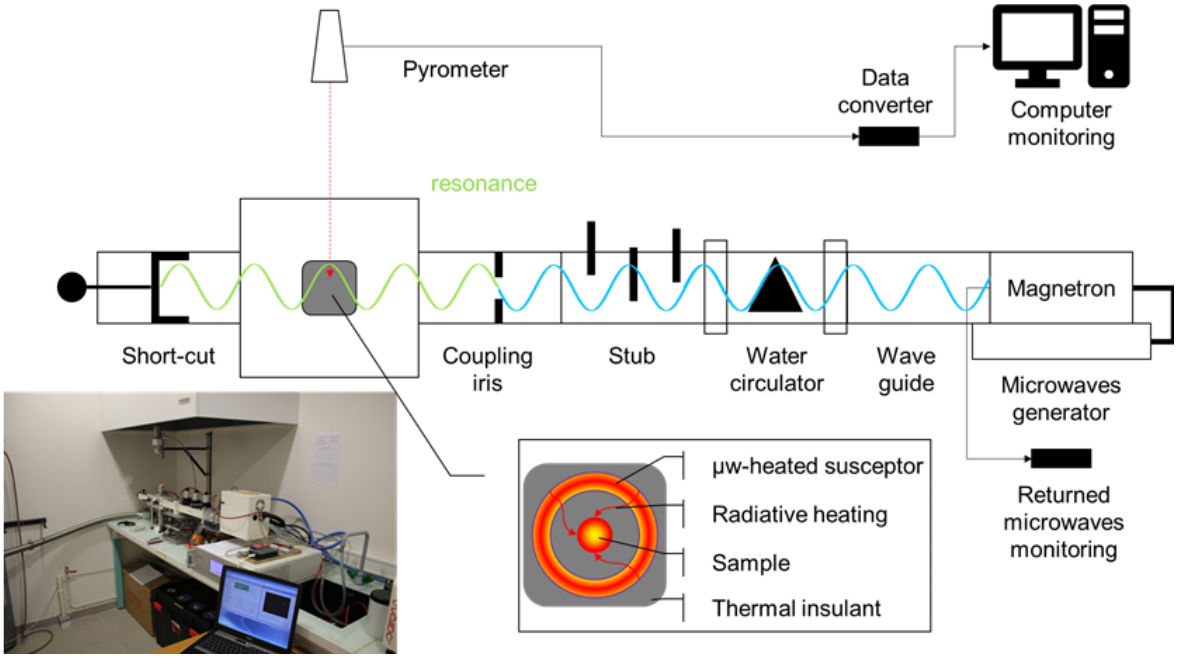


FIGURE 2.4 – Dispositif de frittage par micro-ondes [19]

Le générateur (SAIREM GMP 20 KSM) a une puissance maximale de 2 kW. Le guide d'onde est une cavité rectangulaire de de section $86,36 \times 43,18\ mm^2$ équipée d'un circulateur à eau pour protéger le magnétron des micro-ondes réfléchies. Le piston de court-circuit et l'iris de couplage sont placés à une distance telle que le fonctionnement est en mode TE_{105} c'est à dire que l'échantillon est placé à un des 5 maxima du champ électrique. Ainsi, la distance initiale entre le piston court-circuit et l'iris de couplage est initialement de $431,8mm$ pour ce mode.

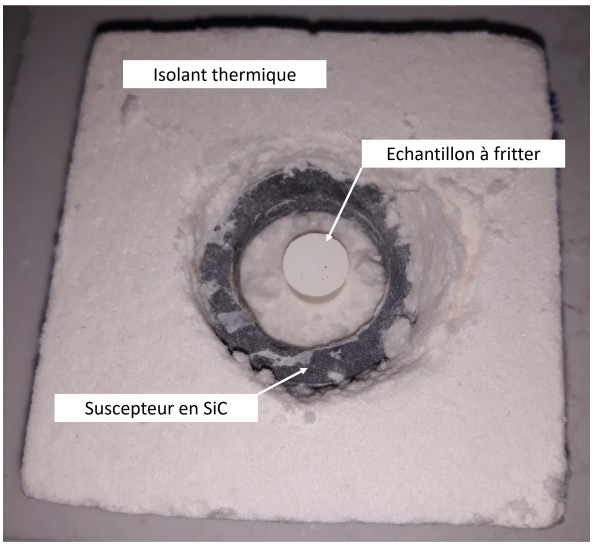


FIGURE 2.5 – Cellule de frittage composée de l'isolant, du suscepteur et de l'échantillon

La cellule de frittage (cf. figure 2.5) est composée d'une boîte en isolant thermique fibreux d'alumine/silice Fiberfrax Duraboard, d'un suscepteur en carbure de silicium (SiC) et de l'échantillon à fritter, placé au centre de l'anneau. L'isolant est supposé transparent aux micro-ondes afin de ne pas perturber la résonance et avoir une température maximale d'utilisation de 1700°C. La boite isolante est usinée en pavé de dimension $8\times8\times4cm$. Tout ce dispositif est placé dans l'applicateur qui est une enceinte en aluminium. La puissance dissipée par micro-ondes étant proportionnelle au module du champ électrique, il est important de placer la cellule de frittage à un ventre du champ E. Pour notre étude, la cellule est placée au milieu de la cavité où est supposé se trouver le troisième maximum du champ électrique.
La puissance incidente est contrôlée par le générateur. Il est alors nécessaire d'accommoder la forme de l'onde afin d'optimiser la résonance. Pour cela, la position du piston et de l'adaptateur d'impédance sont ajustées automatiquement.
Le contrôle de la température est réalisé par un pyromètre monochromatique modèle Ircon Modline 5 ($\lambda = 1,6\mu m$) fonctionnant sur une plage de température de 350°C à 2000°C. La mesure de température par un pyromètre monochromatique est soumise à une valeur d'émissivité imposée par l'utilisateur. Une étude bibliographique est donc nécessaire afin de fixer la valeur de ce paramètre.
Afin de compléter les essais de frittage, la surface de l'échantillon est observée via une caméra thermique. Ces essais serviront à confronter ces données au modèle thermique. Le dispositif utilisé est une caméra infra-rouge de la société Optris modèle PI 1M. La caméra fonctionne sur une plage continue entre 450°C et 1800 °C sur une plage spectrale de 0,85 à 1,1 μm. Selon le constructeur, la précision de la température de l'objet est de l'ordre de ± 2 %. L'erreur commise pour une température d'environ 1500°C d'est de l'ordre de ±

37,5°C.

D Caractérisation des échantillons frittés

Après le frittage, les échantillons sont récupérés afin d'être caractérisés. Les caractérisations ont pour but de déterminer les caractéristiques microstructurales comme la densité relative et la taille de grain.

1 Mesure de la densité relative

Les échantillons sont récupérés après frittage (quelle que soit la méthode) afin de déterminer leurs densités relatives.
Les échantillons sont d'abord placés dans une étuve pendant 24 h à 80°C afin d'éliminer toute humidité. Ensuite, la masse sèche (m_s) est mesurée sur une balance de précision. Puis, ils sont placés sur une nacelle dans un dessiccateur où le vide est réalisé pendant 30 minutes. La nacelle est ensuite immergée dans de l'eau distillée pour une durée de 2 heures. L'objectif est de retirer l'air des porosités ouvertes et de les remplir avec de l'eau. Après ce délai, le vide est cassé et l'échantillon est récupéré. La masse humide m_h est mesurée sur la même balance de précision. Cette masse correspond à la masse de l'échantillon dont les pores ouverts sont remplis d'eau. Ensuite, l'échantillon est placé dans une nacelle immergée dans de l'eau distillée sur la balance. La masse immergée m_i est mesurée. Il est alors possible de calculer la densité relative ρ_r (en pourcentage) de l'échantillon en fonction de la masse volumique de l'eau ρ_{eau} (= $1000 kg.m^{-3}$) et de la masse volumique de l'échantillon complètement dense ρ_D selon l'équation 2.3.

$$\rho_r = 100 \times \frac{m_s}{m_h - m_i} \frac{\rho_{eau}}{\rho_D} \tag{2.3}$$

Il est également possible de définir le pourcentage de porosité totale :

$$p_{tot} = 100 \times \frac{m_h - m_i - \left(\frac{m_s \rho_{eau}}{\rho_D}\right)}{m_h - m_i} \tag{2.4}$$

Le taux de porosité ouverte vaut :

$$p_o = 100 \times \frac{m_h - m_s}{m_h - m_i} \tag{2.5}$$

Par différence on obtient donc le taux de porosité fermée :

$$p_f = p_{tot} - p_o \tag{2.6}$$

On obtient des valeurs de densité relatives avec au mieux un chiffre significatif après la virgule.

2 Mesure de la taille de grain

Préparation
Afin de pouvoir mesurer la taille de grain des échantillons au MEB, une révélation des grains est nécessaire. Pour cela un polissage et une attaque thermique sont réalisés. Préalablement l'échantillon massif est découpé puis enrobé afin d'être placé dans une polisseuse automatique.

— Découpe : L'échantillon est découpé à l'aide d'une micro tronçonneuse Secotom-15 de la marque Struers avec une meule diamantée à liant métallique ESCIL. La vitesse d'avance est fixée à 0,005 $mm.s^{-1}$ et la vitesse de rotation à 3000 tours/min. Ces paramètres permettent de minimiser les contraintes sur le disque et sur l'échantillon afin de prévenir leurs endommagements.

— Enrobage : Afin d'être disposés dans le porte échantillon de la polisseuse, les échantillons doivent être enrobés afin de former un cylindre de 30 mm de diamètre. Pour cela, l'enrobage est réalisé à froid dans un moule de 30 mm de diamètre avec la résine KM-Back de Presi. Celle-ci à l'avantage d'être soluble dans l'acétone. Il est donc possible de récupérer les échantillons sans découper la résine.

— Polissage : Le protocole de polissage est le même que dans les travaux de Curto[19]. Les échantillons enrobés de résine sont disposés par 3 ou 6 sur un porte échantillon. Deux polisseuses ont été utilisées au cours des travaux : une polisseuse TegraPol-21 munie d'un bras TegraForce-3, et une polisseuse Mecatech 250 SPC de la société Presi. Cette dernière à l'avantage de permettre des réglages plus fins et d'automatiser la distribution de lubrifiant pendant le polissage automatique. Quelle que soit la polisseuse, le protocole de polissage reste le même et est détaillé dans le tableau 2.1. Ce tableau a été fourni par la société Struers et est adapté aux matériaux en alumine.

— Désenrobage : L'échantillon enrobé de résine KM-Back est plongé dans un bécher d'acétone pendant 12 heures. Le solvant permet de libérer l'échantillon poli de la résine sans appliquer de contrainte mécanique pouvant détériorer le polissage. Il est possible de mettre sous agitation afin d'accélérer la dissolution de la résine. Une fois l'échantillon retiré il est de nouveau placé dans un bain d'acétone propre et mis dans un bain à ultrasons afin de retirer les dernières traces de résine.

— Attaque thermique : Les échantillons sont directement introduits dans un four en palier de température $T_{attaque} = T_{frittage} - 100°C$. Le temps d'attaque est fixé à 10 minutes. L'échantillon est ensuite enlevé et disposé dans un autre four à 800 °C, puis ensuite refroidit lentement. On estime qu'en dessous de 800 °C il n'y a pas d'évolution microstructurale, c'est pourquoi on peut se permettre de redescendre lentement en dessous.

— Métallisation : La métallisation est faite dans une machine Sputter Coater S150B Edwards par pulvérisation avec une cathode d'argent, sous atmosphère inerte (Argon) à 6 mbar. Le dépôt est réalisé pendant 30 secondes avec une intensité de 40 mA. Selon la disponibilité, il a été également possible d'utiliser un métalliseur Quorum Q150 TS Plus avec une cible en platine. Le dépôt est réalisé sous vide pendant 20 secondes sous une itensité de 30 mA.

Observation
Une fois ce processus de préparation réalisé, les échantillons sont disposés sur un porte échantillon pour être observés au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Le MEB permet d'obtenir des images hautes résolutions des échantillons à des échelles relativement basses, du mm à la dizaine de nm. L'objet est bombardé par un faisceau d'électrons. Suite aux interactions entre les électrons et la matière, des électrons secondaires et rétrodiffusés sont émis puis captés et analysés par le MEB. Par un procédé d'analyse du signal, une image est reconstituée. L'échantillon peut être métallisé (cf. métallisation) s'il n'est pas ou peu conducteur afin d'évacuer le balayage d'électrons incidents.
Dans le cadre de notre étude trois MEB sont utilisés :

	Etape 1	**Etape 2**	**Etape 3**	**Etape 4**	**Etape 5**
Support	TISSEDIAM	I-MAX R	PAD-MAG TOP	PAD-MAG RAM	PAD-MAG NV
Abrasif	Diamant	Diamant	Diamant	Diamant	Oxyde de Cérium
Type d'abrasif	Fixe sur support	Fixe sur support	Suspension	Suspension	Suspension
Granulo. abrasif (μm)	40	18	9	3	2,5
Débit abrasif			0,2 mL/min	0,2 mL/min	Goutte à goutte
Lubrifiant	Eau	Eau	Reflex LUB	Reflex LUB	Suspension oxyde de Cérium
Débit lubrifiant	Continu	Continu	0,1 mL/10 sec	0,1 mL/10 sec	Ajout avant étape
Force centrale, 6 échantillons (N)	30	30	25	20	15
Vitesse plateau (tr/min)	300	300	150	150	150
Sens rotation plateau	Horaire	Horaire	Horaire	Horaire	Horaire
Vitesse tête (tr/min)	150	150	135	135	100
Sens rotation tête	Horaire	Horaire	Horaire	Horaire	anti-horaire
Durée (s)	Mise à niveau	180	240	180	60
Additionnel	•	•	•	•	Rinçage à l'eau pendant 30 s

TABLEAU 2.1 – Protocole de polissage pour l'alumine

— un MEB FEG (Field Emission Gun) Hitachi SU5000 qui fonctionne en vide partiel ou poussé et qui peut être associé à une analyse élémentaire par EDS.

— un MEB Hitachi S-3500N.

— un MEB de table JEOL JCM-6000 pour des observations à faible grossissement (jusqu'à 2 μm).

Estimation de la taille de grain

Plusieurs micrographie MEB sont traitées afin de représenter un panel statistique suffisant pour faire une analyse granulométrique. La méthode utilisée pour mesurer la taille de grain est la méthode des interceptes telle que décrite dans l'article de référence [35]. Sur une image donnée, des lignes sont tracées aléatoirement. La longueur d'une ligne (l) est estimée grâce à l'échelle indiquée sur la micrographie et le nombre de grains (n) contenus sur cette ligne est comptabilisé. Il est alors possible d'obtenir la grandeur L qui correspond à la longueur moyenne des grains sur cette ligne telle que :

$$\mathrm{L} = \frac{l}{n-1} \tag{2.7}$$

La taille de grain obtenue doit être pondérée par un facteur correcteur statistique de 1,56 qui tient compte du fait qu'un grain observé n'est pas systématiquement coupé au maximum de son diamètre. La taille de grain corrigée G est alors obtenue par l'équation (2.8). La figure 2.6 illustre la mesure sur une ligne.

$$\mathrm{G} = 1,56 \times \mathrm{L} \tag{2.8}$$

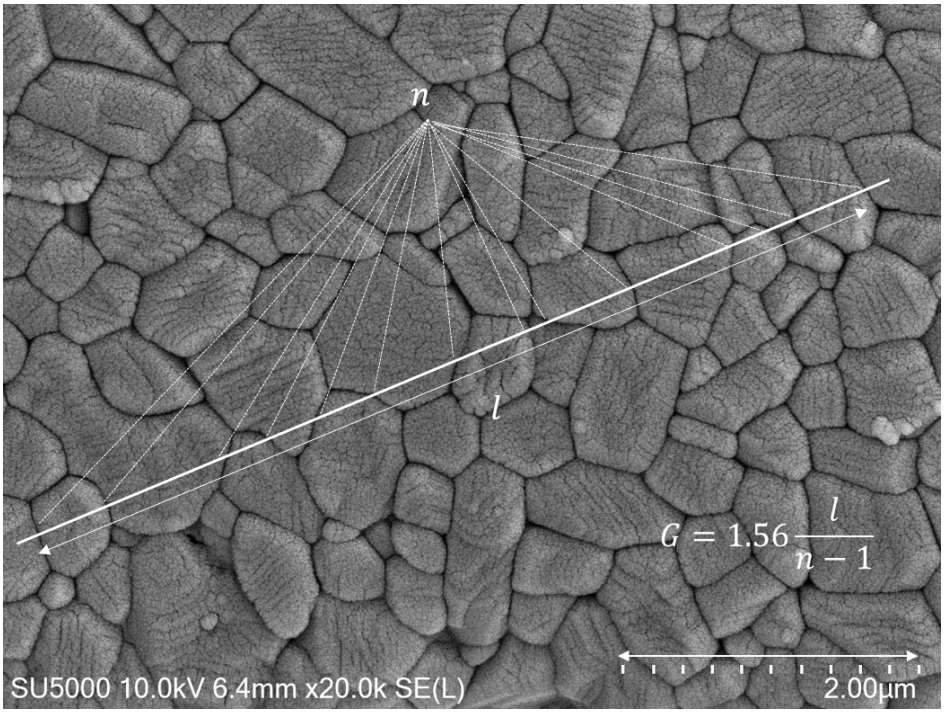


FIGURE 2.6 – Illustration de la mesure de taille de grain par la méthode des interceptes sur une ligne, alumine CT3000SG, frittage MO 1580° à 1°C/s

Les mesures sont réalisées sur plusieurs lignes, sur plusieurs images, afin d'obtenir au moins 1000 valeurs et avoir un panel représentatif. Le logiciel open source ImageJ est utilisé pour traiter les images et pour mesurer la distance de chaque ligne.

II Matériau utilisé

A Choix du matériau

Le but des expérimentations est principalement de constituer une base de données dans le cadre de la modélisation du procédé de frittage par micro-ondes.
L'alumine a été choisie comme matériau d'étude car son comportement lors du frittage a largement été étudié, autant par des procédés de frittage conventionnels que par des procédés non conventionnels comme le micro-ondes. Il est donc possible de trouver des données de comparaison et des modèles de densification en fonction du temps et de la température afin de les comparer à nos essais expérimentaux.

La modélisation que nous allons tenter de développer sur le frittage par micro-ondes d'alumine sera probablement difficilement applicable pour les applications que nous visons : des matériaux moins purs, non monophasés, issus de la valorisation de sous-produits minéraux industriels. L'objectif final de cette thèse est de tester la robustesse de cette première modélisation sur la base de quelques essais d'ouverture sur des matériaux d'origines variées.

B Alumine CT 3000 SG

1 Description de la poudre :

L'alumine CT 3000 SG est une alumine calcinée α légèrement dopée en oxyde de magnésium MgO. La phase α est une phase stable de densité théorique $\rho_{th,\alpha} = 3,987 g.cm^{-3}$. Elle cristallise dans un système rhomboédrique appartenant au groupe d'espace $R\bar{3}c$ et sa structure a pour paramètres de maille [1] $a = b = 4,759$Å, $c = 12,991$Å, $\alpha = \beta = 90°$ et $\gamma = 120°$ [16]. L'alumine CT3000SG est fournie par la société Almatis. La composition chimique donnée par le fournisseur est récapitulée dans le tableau 2.2.

Composition (%)	
Impuretés chimiques	$< 0,3$
Al_2O_3	99,8
Na_2O	0,07
SiO_2	0,03
CaO	0,02
MgO	0,07

TABLEAU 2.2 – Fiche produit fournie par Almatis concernant l'alumine CT3000SG

Le dopage par MgO permet de modifier les cinétiques de frittages de l'alumine [7] en évitant la séparation pore/joint de grain et la croissance anormale en fin de frittage. Il est alors possible d'obtenir des céramiques denses (supérieure à 99 %) à microstructure homogène. La taille de grain de cette poudre est comprise entre 0,250 μm et 0,350 μm selon une mesure directe par les micrographies MEB de la poudre et une analyse par granulométrie laser (D_50 =0,300 μm). La population est globalement mono-modale avec quelques petites populations groupées autour de la population centrale comme le montre la figure 2.7. Quelques gouttes de Darvan C ©, un dispersant, ont été ajoutées lors des essais de granulométrie laser.

1. https ://lelementarium.fr/product/alumine-alpha/

Le cliché MEB de la figure 2.8 est une observation de cette poudre d'alumine. Pour cette

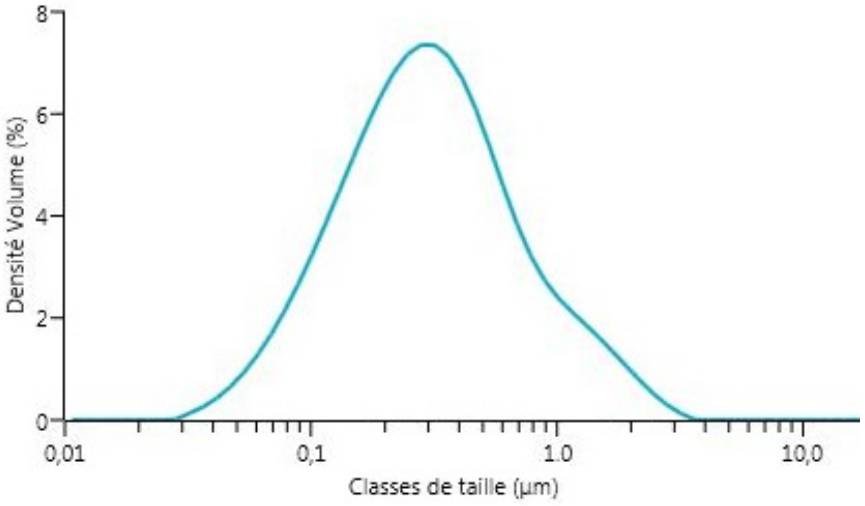


FIGURE 2.7 – Résultat de l'analyse granulométrique laser sur l'alumine CT3000SG

observation, une suspension d'alumine est préparée avec de l'eau distillée. Une goutte est déposée sur du scotch thermique sur du papier carbone, puis séchée à l'étuve à 80°C pendant 6 heures puis métallisée. L'observation est faite au MEB HITACHI SU5000. On observe des grains de formes variées, aux bords émoussés, typiques d'une alumine calcinée.

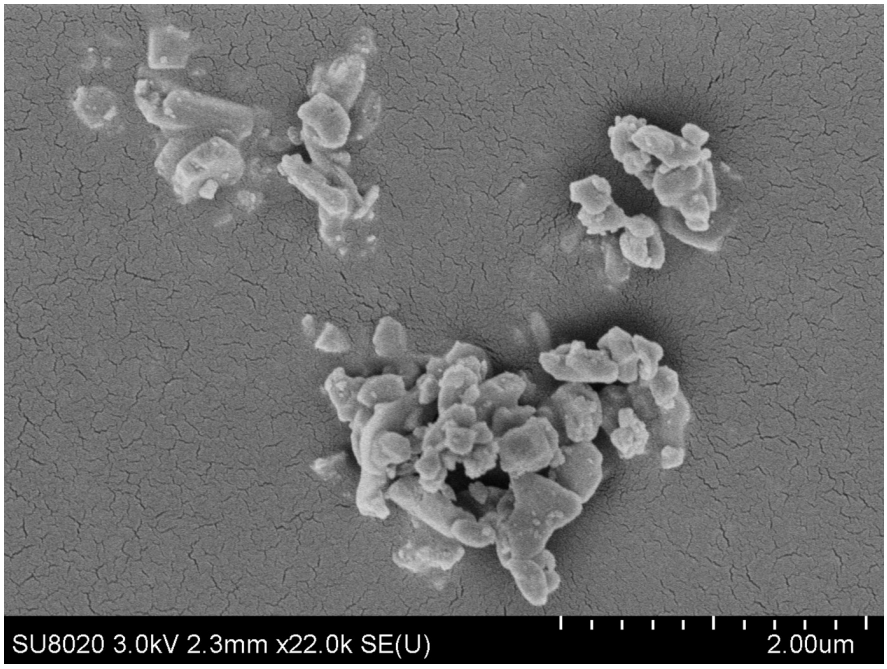


FIGURE 2.8 – Observation des grains d'alumine CT3000SG au MEB

2 Dilatométrie

Afin de déterminer la température de frittage de la poudre d'alumine CT3000SG, un essai de dilatométrie est effectué. Le cycle est composé d'une montée en température de l'ambiante à 1550°C avec une rampe de 5 °C/min suivi d'un refroidissement avec la

même rampe. Les résultats sont reportés sur la figure 2.9. L'étude de la courbe de retrait montre tout d'abord une légère dilatation thermique inférieure à 2% à 1000°C. Le point d'inflexion de la courbe de retrait s'initie vers 1000°C. Le retrait continue de manière linéaire jusqu'à la température limite d'utilisation du four de 1550°C. Suite à cette montée en température la densification n'est pas totale (le retrait total final est de l'ordre de 13%), cependant la densification se réalise sans incident particulier. Les vitesses maximales de densification sont obtenues entre 1300 et plus de 1550°C. Pour cette thèse, les températures cibles ont été choisies entre 1000 et 1650 °C.

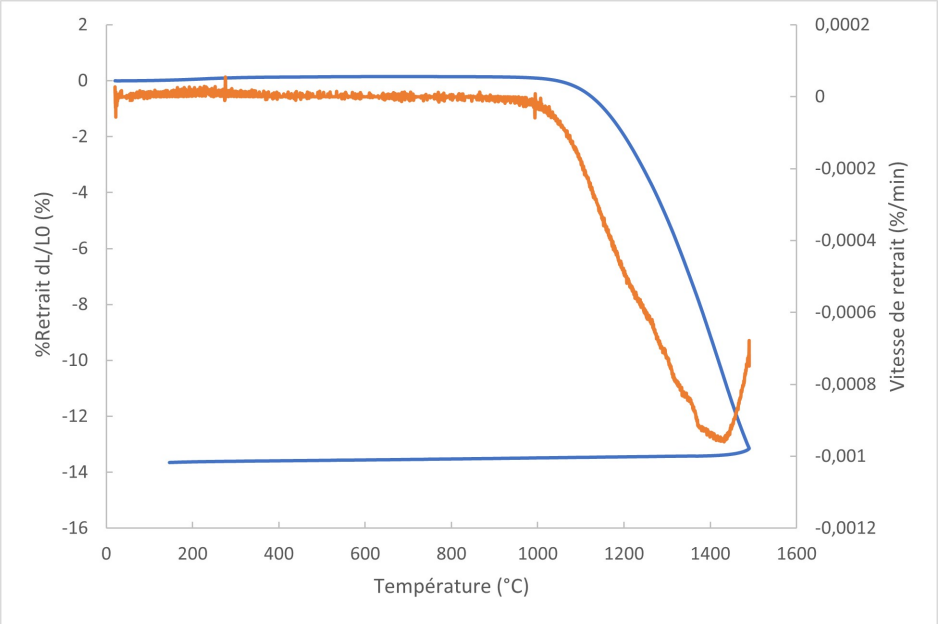


FIGURE 2.9 – Essai dilatométrique à 5K/min, alumine CT3000SG

3 Propriétés diélectriques

Dans le cadre de la thèse de Curto [19], portant sur le couplage de la fabrication additive et du frittage par micro-ondes de céramiques, des mesures de propriétés diélectriques ont été réalisées au CRISMAT (Caen) avec un appareillage EPSmeter SOL 2450 de Sairem. Les mesures (cf. tableau 2.2) ont été réalisées à $2,45\text{GH}z$, soit la même fréquence que le micro-onde monomode utilisé et à température ambiante.

Paramètre mesuré	Valeur
ε'	$9,3$
ε''	$< 0,001$
$tan(\delta)$	$1,08 \times 10^{-4}$

TABLEAU 2.3 – Mesures des propriétés diélectriques de l'alumine CT3000SG à $2,5\text{GH}z$ et à température ambiante

Afin d'obtenir des valeurs à d'autres températures, une étude bibliographique a été menée. Croquesel [16] rapporte une figure extraite de la référence [1] qui compare les permitivités diélectriques réelles et complexes d'une alumine pure, d'une zircone et d'un mélange alumine/zircone, en fonction de la température, à une fréquence de 2,19 GHz

(figure 2.10). L'alumine présente une permitivité réelle deux fois plus faible que la zircone. Quant à la permitivité complexe pour des températures supérieures à 1200°C est elle 20 fois inférieure. Ces résultats conduisent donc à une faible valeur de facteur de pertes (δ) lesquels traduisent l'aptitude de l'alumine à absorber les micro-ondes. L'alumine sera supposée essentiellement transparente aux micro-ondes et il sera nécessaire d'utiliser un suscepteur (en SiC) pour chauffer l'échantillon en chauffage indirect ou hybride.

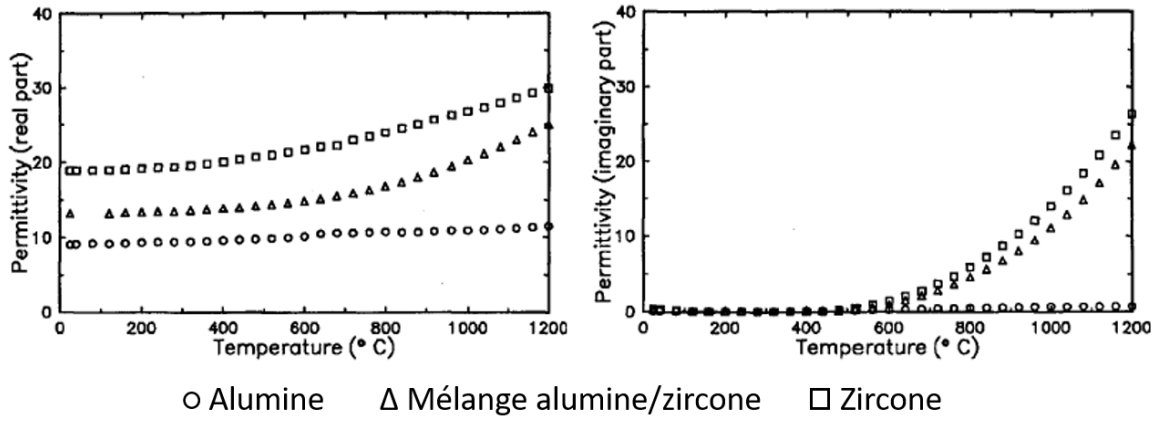


FIGURE 2.10 – Mesures des propriétés diélectriques réelles et complexes pour une alumine, une zircone et un composite alumine/zircone en fonction de la température [1] à une fréquence de 2.19 GHz

4 Propriétés thermiques

Une estimation des propriétés thermiques de l'alumine et notamment de la conductivité thermique et de la capacité calorifique massique peut être faite sur la base des travaux de Gremillard et al. [22]. Ces propriétés dépendent de la température et de la porosité. Les corrélations sont présentées et exploitées dans le chapitre 3 concernant la modélisation thermique. L'émissivité de l'alumine a été fixée à 0,8, valeur généralement trouvée dans la bibliographie [19, 36]. Des essais expérimentaux (cf annexe B) nous ont permis de confirmer cette bonne estimation.

C Protocole d'expérimentation

Le protocole utilisé pour les expérimentations est le suivant :

— la poudre d'alumine CT3000SG est légèrement broyée au mortier afin de casser les agrégats ;

— une masse de 3g de poudre est prélevée ;

— cette masse est introduite dans une matrice de 13 mm de diamètre ;

— un pressage uniaxial est réalisé sous 2 tonnes pendant 1 minute ;

— la pastille est contrôlée en termes de dimensions (13 mm de diamètre et 10 mm de hauteur) ;

— la pastille est frittée par méthode conventionnelle ou par micro-ondes ;

— la densité relative est mesurée par pesée hydrostatique ;

— les pastilles sont polies et subissent une attaque thermique ;
— les pastilles dont la microstructure a été révélée sont métallisées et observées au MEB ;
— la taille de grain est estimée par méthode des interceptes.

Concernant le protocole de frittage, la plage d'étude est comprise entre 1000°C et 1650°C. Le but est d'estimer les propriétés microstructurales en fonction du temps et de la température. Pour cela, des essais de frittage interrompu sont effectués. Ils consistent à porter l'échantillon à une température selon une rampe déterminée. Une fois la température atteinte le chauffage est interrompu. Les micro-ondes sont stoppées dans le cas du frittage par MO, alors que les échantillons sont sortis du four, dans le cas du frittage conventionnel. On peut considérer que dans les deux cas le refroidissement se fait par trempe à l'air. Ces frittages sont répétés pour plusieurs rampes, ainsi que pour la même rampe à plusieurs températures finales.
Pour certains essais de validation du modèle mécanique (chapitre 4) un temps de palier est appliqué à la température de frittage. Pour le frittage par micro-ondes des rampes rapides entre 1 et 3°C/s et une rampe lente à 10°C/min sont effectuées. Pour le frittage conventionnel, deux rampes de 5°C/min et 10°C/min sont étudiées. Grâce à ces essais de frittage interrompu il est possible d'avoir un aperçu de la microstructure de l'échantillon en fonction du temps (influence de la rampe) et selon la température. Chaque essai est doublé voire triplé afin de réaliser une moyenne sur les résultats.

III Conclusion

L'alumine CT3000SG a été choisie comme matériau d'étude pour ce travail de thèse, en particulier pour la réalisation des modèles thermique et mécanique. Ce matériau couplant peu avec les micro-ondes, il est nécessaire de placer un suscepteur dans la boite d'isolant fibreux afin d'initier le chauffage du matériau par convection, rayonnement.
Les essais de frittage sont réalisés selon le protocole décrit et l'exploitation des résultats de densité relative et de taille de grain permettent de constituer une base de données pour la comparaison entre les résultats issus des modèles et les résultats expérimentaux.

Chapitre 3

Modélisation thermique, Estimation du champ de température

Sommaire

I Enjeux et principe de la modélisation thermique 62
A Equation 62
B Conditions d'échanges 62
II Modélisation thermique par méthode nodale 63
A Méthode de résolution 63
B Géométrie et maillage 66
C Calcul des conditions d'échanges 69
III Essais et validations sur des cas tests 86
A Principe et notations 86
B Propagation au sein du matériau en régime permanent dans le sens de la hauteur 87
C Prise en compte des échanges en régime transitoire : exemple du rayonnement 89
D Etude de sensibilité 92
IV Utilisation et validation du modèle thermique 95
A Hypothèses d'études 95
B Comparaison de relevés thermiques 96
V Conclusion 110

I Enjeux et principe de la modélisation thermique

Dans cette partie, le principe de la modélisation thermique est décrit, ainsi que les équations régissant les échanges au sein du matériau, mais également les conditions aux limites.

A Equation

Le problème thermique est gouverné par l'équation de la chaleur associée à la loi de Fourier ainsi que des corrélations pour les conditions aux limites. En se basant sur un bilan d'énergie, l'équation de diffusion de la chaleur locale est obtenue :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + div(\overrightarrow{q}) = P_v \tag{3.1}$$

où le terme $\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t}$ correspond au stockage, le terme $div(\overrightarrow{q})$ représente les transferts de chaleur, le terme P_v représente une production d'énergie volumique (dans notre cas l'absorption des micro-ondes), ρ est la masse volumique (kg/m^{-3}) et C_p la capacité thermique spécifique massique (en $J.kg^{-1}.K^{-1}$).

Il est possible d'utiliser la loi de Fourier afin d'exprimer la diffusion de la chaleur dans le milieu en fonction de la conductivité thermique λ (en $W.m^{-1}.K^{-1}$) du matériau dans l'hypothèse où celui-ci est isotrope :

$$\overrightarrow{q} = -\lambda.\overrightarrow{grad}T \tag{3.2}$$

En assemblant les équations 3.1 et 3.2, pour les matériaux isotropes, l'équation de la chaleur devient :

$$\rho.C_p.\frac{\partial T}{\partial t} + div(-\lambda.\overrightarrow{grad}(T)) = P_v \tag{3.3}$$

L'équation 3.3 fait le lien entre la variation de température dans le temps $\frac{\partial T}{\partial t}$ et celle dans le domaine spatial ($\overrightarrow{grad}(T)$).

B Conditions d'échanges

Le système étudié, pour rappel, est l'échantillon cylindrique de matériau céramique disposé dans la cavité du micro-ondes. De part la géométrie et la configuration du micro-ondes, l'échantillon est soumis à plusieurs conditions d'échanges internes et aux limites, qui correspondent aux divers modes d'échanges d'énergie comme le montre la figure 3.1 :

- **Conduction :** La conduction interne d'énergie est principalement gouvernée par les propriétés thermiques de l'échantillon, comme la conductivité thermique. Néanmoins, il existe également de la conduction au niveau de la frontière inférieure de l'échantillon par contact avec la boîte en isolant thermique.
- **Convection :** La convection correspond aux échanges se déroulant sur les parois latérales et supérieures de l'échantillon et sur la paroi interne du suscepteur. La convection correspond aux échanges thermiques par la mise en mouvement d'un fluide, ici l'air, contenu entre l'échantillon et le suscepteur, et au-dessus de l'échantillon.
- **Production :** La génération d'énergie au sein du matériau est provoquée par l'absorption de l'onde électromagnétique et principalement par le champ électrique.

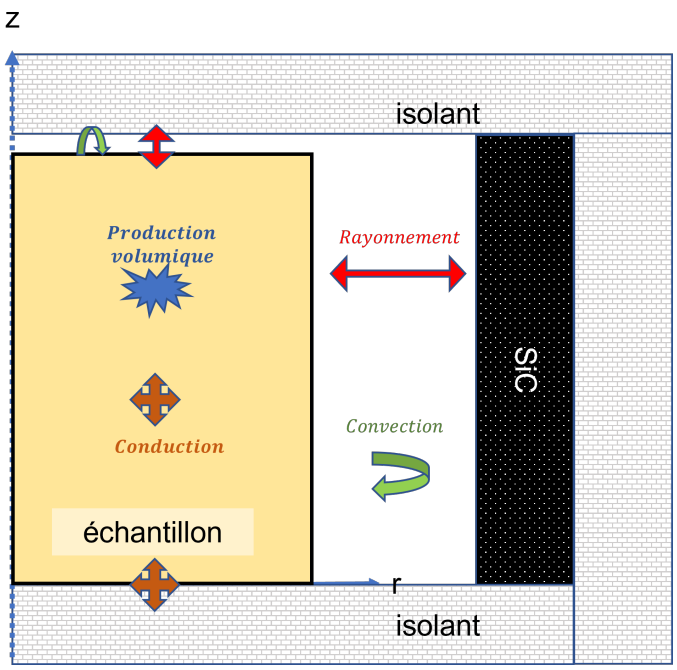


FIGURE 3.1 – Schéma du système avec les conditons aux limites

— **Rayonnement :** Ce mode de transfert, sans contact, correspond à l'émission ou à l'absorption d'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique. Tout corps absorbe, transmet et/ou réfléchit l'onde et en réémet une partie. Les échanges par rayonnement, dans la configuration du micro-ondes se font majoritairement par échanges entre le suscepteur et l'échantillon sur la paroi latérale, et par pertes au niveau de la face supérieure.

La prise en compte de tous ces échanges permettent de compléter l'équation de diffusion de la chaleur au sein de l'échantillon. Le détail des calculs est explicité dans les paragraphes suivants, mais l'estimation de chaque type d'échange se fait par des corrélations se basant sur des modèles physiques et/ou empiriques.

II Modélisation thermique par méthode nodale

A Méthode de résolution

1 Principe de la méthode nodale

Selon les travaux reportés dans les articles de Boglietti et al. [8] et dans la thèse de Jandaud [28], il peut exister trois grandes méthodes pour construire une modélisation thermique : la modélisation par méthode nodale, la modélisation par éléments finis et la modélisation Computational Fluid Dynamics (CFD). Dans les travaux cités précédemment, les modélisations sont appliquées pour le cas de machines thermiques. Ici, dans le cas de la modélisation du frittage micro-ondes, nous utiliserons la modélisation par méthode nodale.
La méthode nodale considère le système comme une somme de petits volumes de propriétés thermiques homogènes et isothermes joints entre eux par des conductances thermiques comme pour un circuit électrique. Une conductance thermique est l'inverse d'une résistance thermique. L'expression des conductances dépend de la géométrie et de la nature du transfert thermique. Cette méthode est donc inscrite dans les méthodes de réso-

lutions par volumes finis.

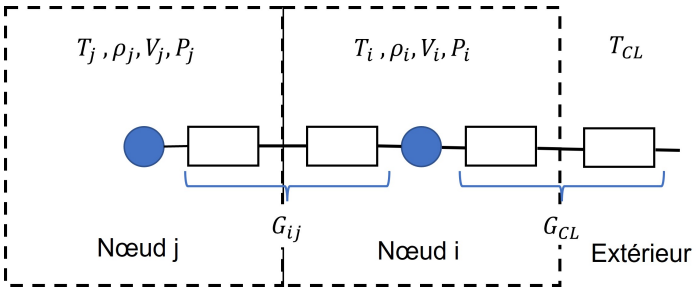


FIGURE 3.2 – Schéma de principe de la méthode nodale

La figure 3.2 schématise le principe de la méthode. En intégrant l'équation 3.3 sur chaque maille, il est possible de ramener le calcul à un simple système matriciel, qui revient au final à faire un bilan de flux sur chaque maille. Les solutions des équations sont alors trouvées en inversant le système matriciel, ce qui fait de la méthode nodale une méthode peu gourmande en ressources et en temps de calcul.
Dans cette méthode, le plus délicat réside souvent à trouver des expressions pour les conductances thermiques G surtout pour les conditions aux limites comme la convection ou le rayonnement.
En appliquant cette méthode à la maille associée à un noeud i, de volume V_i, isotherme à la température T_i, il est possible d'obtenir l'équation suivante :

$$\rho_i \mathrm{V}_i \mathrm{C}_{p\,i} \frac{d\mathrm{T}_i}{dt} + \sum_{i \neq j} \mathrm{G}_{ij}(\mathrm{T}_i - \mathrm{T}_j) + \sum_{i,\mathrm{CL}} \mathrm{G}_{\mathrm{CL}}(\mathrm{T}_i - \mathrm{T}_{\mathrm{CL}}) = \mathrm{P}_i \tag{3.4}$$

Avec

- ρ_i la masse volumique de la maille en $kg.m^{-3}$
- V_i le volume de la maille en m^3
- C_{pi} la capacité thermique massique de la maille en $\mathrm{J}.kg^{-1}.\mathrm{K}^{-1}$
- G_{ij} la conductance thermique entre la maille i et les mailles j voisines de i, en $\mathrm{W}.\mathrm{K}^{-1}$
- G_{CL} la conductance thermique entre la maille i et les conditions aux limites en dehors du domaine, en $\mathrm{W}.\mathrm{K}^{-1}$
- P_i la production de chaleur associé à la maille en W
- T_{CL} la température de la condition aux limites en K

En appliquant cette équation sur toutes les mailles du système, un système de n équations est obtenu, où n est le nombre de mailles. Ce système est alors mis sous forme de système matriciel :

$$\mathbf{D}.\frac{d\mathrm{T}}{dt} = \mathbf{E}.\mathrm{T} + \mathbf{P} + \mathbf{F} \tag{3.5}$$

où **D** est une matrice correspondant au terme de stockage de chaleur entre l'instant t et l'instant $t + dt$, **E** une matrice correspondant aux transferts d'énergie par les différents modes, **P** le vecteur de production d'énergie pour chaque noeud i et **F** un vecteur contenant toutes les conductances et températures aux limites.
L'enjeu suivant consiste à exprimer la partie correspondant à la dérivée temporelle en fonction du pas de temps choisi, ce qui influence la forme des équations et du système.

2 Schéma de discrétisation implicite

Dans l'équation 3.5, le terme correspondant à la dérivée temporelle peut être exprimé de plusieurs manières suivant si l'on considère principalement le pas de temps t ou le pas correspondant à $t+\Delta t$, où Δt correspond à l'intervalle de temps entre les deux instants. Dans la notation, l'instant t correspond à l'indice l et l'instant $t+\Delta t$ à l'indice $l+1$, ainsi les températures aux instants respectifs sont alors T^l et T^{l+1}.
En utilisant les formules de Taylor et un développement limité, le terme de dérivation temporel peut être approximé par :

$$\frac{d\mathrm{T}}{dt} = \frac{\mathrm{T}^{l+1} - \mathrm{T}^l}{\Delta t} \tag{3.6}$$

Pour le reste de l'équation pour la méthode nodale, il est possible d'utiliser soit un schéma implicite soit explicite.
Le schéma de discrétisation explicite consiste à déterminer les températures au nœud i à l'instant $t+\Delta t$ à partir des températures au nœud i et aux nœuds voisins à l'instant t, comme schématisé sur la figure 3.3 à droite.

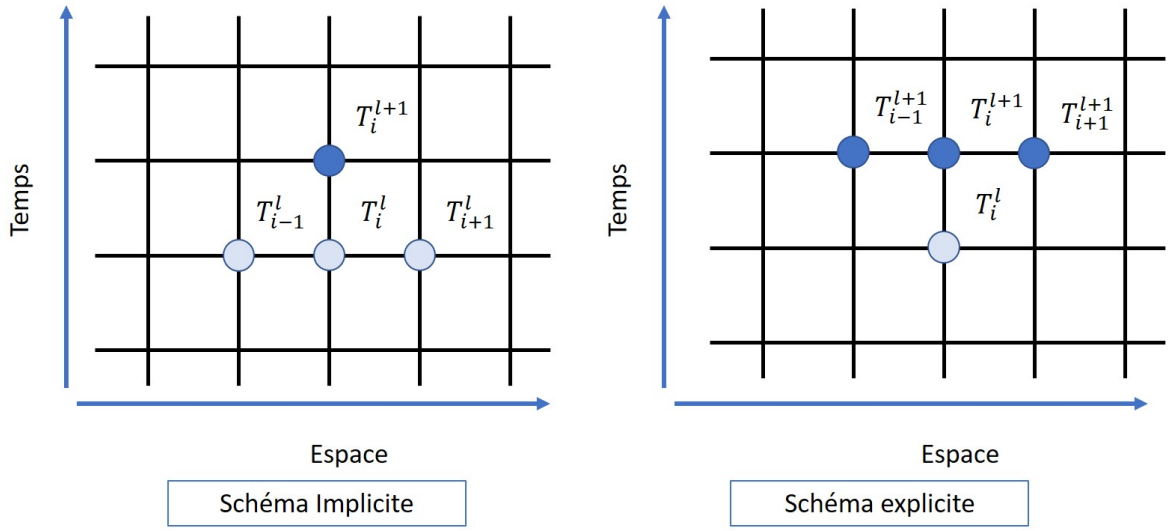


FIGURE 3.3 – Schémas de discrétisation implicite et explicite

Quant au schéma de discrétisation implicite, il consiste à calculer la température au noeud i à l'instant $t+\Delta t$ à partir de la température du nœud i à l'instant t et des températures aux nœuds voisins à l'instant $t+\Delta t$ comme illustré sur la figure 3.3 à gauche. Le schéma de discrétisation implicite étant moins sujet au choix du pas de temps et donc plus stable, c'est celui-ci qui est choisi pour la modélisation thermique.

3 Modification de l'équation de diffusion de la chaleur

En utilisant la méthode nodale et la discrétisation implicite, l'équation 3.4 est légèrement modifiée, la puissance qui dépend des températures est estimée au pas de temps $l+1$ en partant des températures obtenues au pas de temps l et est donc notée ${\mathrm{P}_i}^l$.

$${\rho_i}^l {\mathrm{V}_i}^l {\mathrm{C}_{p_i}}^l \frac{\mathrm{T}^{l+1} - \mathrm{T}^l}{\Delta t} + \sum_{i \neq j} {\mathrm{G}_{ij}}^l (\mathrm{T}_i^{l+1} - \mathrm{T}_j^{l+1}) + \sum_{i,\mathrm{CL}} {\mathrm{G}_{\mathrm{CL}}}^l (\mathrm{T}_i^{l+1} - \mathrm{T}_{\mathrm{CL}}^{l+1}) = {\mathrm{P}_i}^l \tag{3.7}$$

Le système matriciel 3.5 peut être modifié par un nouveau système matriciel :

$$\mathbf{A}.\mathrm{T}^{l+1} = \mathbf{C} \tag{3.8}$$

où **A** est une matrice relative à l'instant $t + \Delta t$ qui traduit l'influence du nœud i sur ces voisins j et réciproquement. Celle-ci tient compte du terme de stockage de chaleur pour le nœud i et de la conduction avec j.
Le vecteur **C** est relatif à tous les phénomènes à l'instant t, il est homogène à une puissance thermique. Il est la somme des termes P, F et E de l'équation 3.5. Il comprend pour le nœud i les phénomènes de conduction, et tous les autres phénomènes de transferts (production, convection et rayonnement) à travers des conductances thermiques.
A partir des conditions initiale du système ($\mathrm{T}_i^0 = \mathrm{T}_0$) et de l'estimation des conditions aux limites, et grâce à un processus itératif, les température à l'instant suivant T_i^1 sont calculées, et ainsi de suite jusqu'au pas de temps final. Les températures trouvées sont utilisées comme conditions initiales pour l'instant d'après. Le système permettant d'obtenir le vecteur T_i^{l+1}, c'est-à-dire la température à l'instant suivant pour chaque nœud i, est le suivant :

$$\mathrm{T}_i^{l+1} = \mathbf{A}^{-1}.\mathbf{C} \tag{3.9}$$

Les différents termes utilisés dans la matrice A et le vecteur C sont explicités dans les paragraphes suivants. L'avantage de cette méthode de calcul est qu'en utilisant les températures trouvées au pas de temps précédent qui deviennent solutions initiales pour le calcul suivant, le système à calculer est toujours linéaire, ce qui est pratique surtout pour le terme lié au rayonnement qui est proportionnel à une température à la puissance 4.

B Géométrie et maillage

1 Discrétisation du domaine

Dans le cadre de la modélisation thermique, l'échantillon considéré est un cylindre constitué d'un matériau céramique, comme l'alumine, de 10 mm de hauteur sur 13 mm de diamètre. Afin de simplifier la résolution du problème, et dans la mesure où la majeure partie des éléments (suscepteur + échantillon) disposés dans le micro-ondes ont la même géométrie caractéristique cylindrique, l'hypothèse d'un problème axisymétrique est faite. L'échantillon qui est un objet en 3 dimensions selon les axes (r, θ, z) est simplifié en prenant uniquement une tranche selon les axes (r, z) et en considérant que le problème est symétrique par rapport à l'axe de révolution. Le problème initialement en 3 dimensions est ramené à un problème en 2 dimensions comme représenté à gauche de la figure 3.4.
Dès lors, c'est la tranche qui est modélisée. Celle-ci est ensuite discrétisée, c'est-à-dire découpée en M × N nœuds espacés respectivement d'un intervalle de distance dr et dz comme sur la droite de la figure 3.4. Le nombre de sous éléments est un paramètre d'entrée pour la modélisation et pourra être amené à varier afin d'améliorer la précision des résultats.

La relation liant les paramètres géométriques est la suivante :

$$\begin{aligned} dr &= \frac{\mathrm{R}_0}{\mathrm{M} - 1/2} \\ dz &= \frac{\mathrm{H}_0}{\mathrm{N} - 1} \end{aligned} \tag{3.10}$$

Avec R_0 le rayon initial de l'échantillon ($6,5mm$) et H_0 la hauteur initiale de l'échantillon ($10mm$). La tranche modélisée est alors divisée en P = M × N nœuds chacun entouré par un volume V_i dépendant de la position.

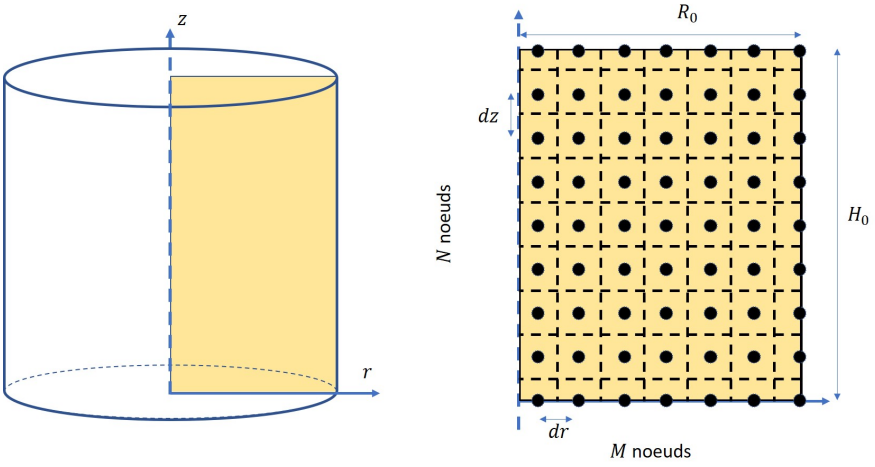


FIGURE 3.4 – Représentation de l'échantillon complet, vue de côté

2 Rayons, surfaces et volumes

Dans la modélisation thermique par méthode nodale, la conductance thermique entre chaque nœud est calculée. Celle-ci varie en fonction des surfaces d'échanges entre le nœud considéré et ses voisins directs selon les axes r et z. De plus, dans l'équation 3.7 de diffusion de la chaleur appliquée à la méthode nodale, le volume élémentaire V_i est nécessaire pour estimer le stockage d'énergie du noeud i. En conclusion, il est nécessaire de quantifier les paramètres géométriques tels que :

— la position de chaque élément par ses coordonnées dans le repère (O, r, z) ;
— la surface d'échange entre les deux volumes élementaires séparant les noeuds dans la direction de l'axe r et dans la direction de l'axe z;
— le volume élémentaire du noeud considéré, sachant que le noeud est placé au barycentre du volume.

Dans le sens de l'axe r, l'indice i varie entre 1 et M, et il est possible de calculer la position du noeud en fonction de l'indice :

$$r(i) = \frac{dr}{2} + (i-1).dr \tag{3.11}$$

Dans le sens de l'axe z, si l'on considère un indice j variant de 1 à N alors l'ordonnée du nœud est calculée selon $z(j) = (j-1).\mathrm{N}$, par conséquent un nœud d'indice (i, j) est repéré par les coordonnées :

$$noeud(i,j) = \left(\frac{dr}{2} + (i-1).dr;\ (j-1).\mathrm{N}.dz\right) \tag{3.12}$$

Maintenant que les coordonnées de chaque nœud sont établies, il est possible de calculer les volumes élémentaires d'un noeud. Pour un nœud, le volume élémentaire (cf. figure 3.5) est un anneau délimité par les limites $(r - \frac{dr}{2})$ et $(r + \frac{dr}{2})$ et d'épaisseur dz, et par conséquent :

$$\mathrm{V}(i) = \pi.\left[\left(r + \frac{dr}{2}\right)^2 - \left(r - \frac{dr}{2}\right)^2\right].dz = 2\pi.r(i).dr.dz \tag{3.13}$$

Pour les noeuds où la rayon vaut R (soit $i = \mathrm{M}$) et s'ils ne se situent pas sur la face supérieure ou inférieure ($2 \leq j \leq \mathrm{N}-1$) alors :

$$\mathrm{V(M)} = \pi\left[\mathrm{R}_0^2 - \left(\mathrm{R}_0 - \frac{dr}{2}\right)^2\right].dz \tag{3.14}$$

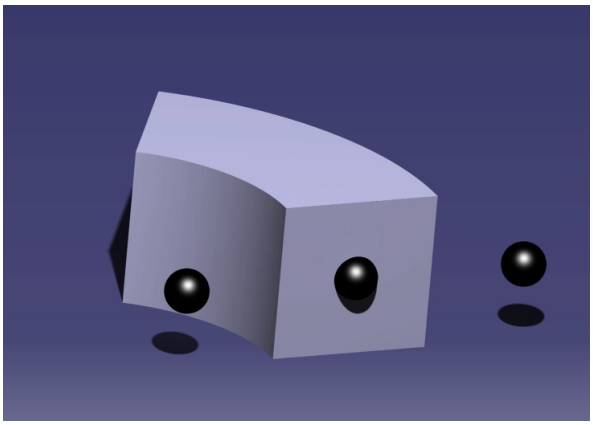


FIGURE 3.5 – Volume élémentaire

Cependant, les volumes élémentaires autour de chaque nœud ne possèdent pas tous la même valeur suivant l'endroit du domaine. Par exemple, un nœud sur la frontière inférieure, supérieure ou latérale du domaine ne représente que la moitié du volume(cf. figures 3.4 et 3.7). Par conséquent un coefficient correcteur $\frac{1}{2}$ est appliqué dans le modèle. De plus pour les noeuds situés aux coins du domaine, les volumes élémentaire ne représentent que $\frac{1}{4}$ d'un volume normal. Ce coefficient est donc appliqué à ces deux endroits.
Pour les surfaces élémentaires délimitées par un volume élémentaire, il est nécessaire de distinguer la surface supérieure qui correspond à la surface entre deux anneaux sur la hauteur, et les surfaces latérales de chaque volume élémentaire. Les surfaces supérieures sont schématisées en rouge sur la figure 3.6, et la surface latérale est représentée sur la figure 3.7.

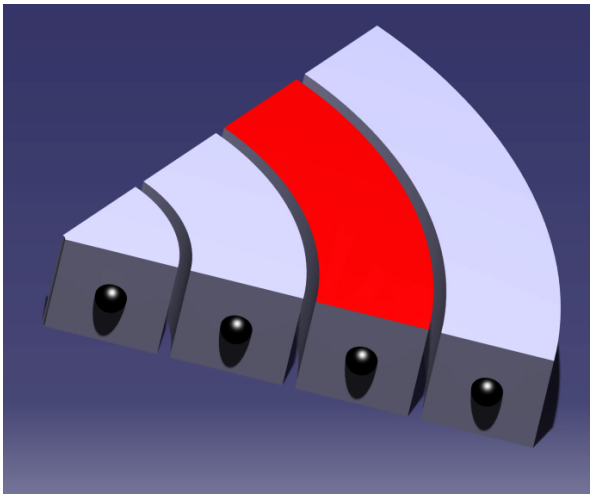


FIGURE 3.6 – Surface supérieure pour une ligne au sein du domaine, exceptée sur les faces supérieures et inférieures

L'expression de la surface $S_{ep}(i)$ entre deux éléments dans le sens de la hauteur correspond à la surface de l'anneau du noeud i :

$$S_{ep}(i) = \pi.\left[\left(r+\frac{dr}{2}\right)^2 - \left(r-\frac{dr}{2}\right)^2\right] = 2\pi.r(i).dr \tag{3.15}$$

La surface latérale $S_{lat}(i)$ entre deux éléments dans le sens de l'axe r est calculée selon :

$$S_{lat}(i) = 2.\pi.(r(i) + \frac{dr}{2}).dz \tag{3.16}$$

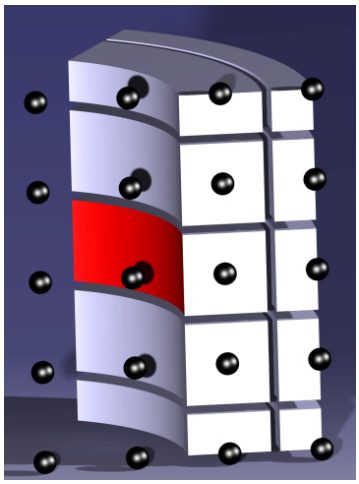


FIGURE 3.7 – Surface latérale

C Calcul des conditions d'échanges

1 Généralités

L'objectif des paragraphes suivants est de présenter comment il est possible d'exprimer les résistances thermiques pour les divers modes d'échanges. Les résistance thermiques (R_{th}) et les conductances thermiques (G_{th}) sont liées par la relation :

$$R_{th} = \frac{1}{G_{th}} \tag{3.17}$$

Avec la méthode nodale, l'association de résistances thermiques en série est utilisée comme indiqué sur la figure 3.2. Il est ainsi possible d'exprimer la résistance thermique R_{ij} entre un noeud i et son voisin j comme :

$$R_{ij} = R_i + R_j \tag{3.18}$$

2 Conduction

A présent que toutes les données géométrique sont définies, il est possible d'estimer les conductances thermiques G_{ij} entre le noeud i et ses voisins dans le sens latéral et dans le sens de la hauteur. La résistance thermique, dans le sens de l'axe radial entre un noeud au rayon $r(i)$ et un noeud au rayon $r(i+1)$ séparés respectivement de dr s'exprime par :

$$R_{th,cond} = R_{th_{i\to i+1}} = \frac{ln\left(\frac{r(i+1)}{r(i+1)-\frac{dr}{2}}\right)}{2\pi dz\lambda_{i+1}} + \frac{ln\left(\frac{r(i+1)-\frac{dr}{2}}{r(i)}\right)}{2\pi dz\lambda_i} \tag{3.19}$$

La corrélation pour estimer la conductivité thermique λ en fonction de la température (et également de la densité relative) est présentée plus tard dans ce chapitre. La plage de

température pour les applications céramiques, et notamment pour le frittage, s'étend de la température ambiante à 300K jusqu'à la température de frittage maximale aux alentours de 2000K. Par conséquent, il est nécessaire de tenir compte de l'évolution des propriétés thermiques, comme la conductivité thermique et la capacité calorifique, en fonction de la température et par la suite de la densité.
En effet, la conductivité thermique intervient dans les calculs pour les conductances thermiques et donc de la matrice **A**, du vecteur **C**. De plus, la capacité calorifique intervient également dans la matrice **A**. Il est donc important d'étudier la variation de ces paramètres nécessaires à l'inversion du système matriciel et de la résolution du problème.

Un premier paramètre variant pendant la modélisation est la masse d'un volume élémentaire. En effet, la masse d'une cellule dépend de la masse volumique de celle-ci et donc de la densité. La masse m, la densité relative ρ_r, le volume V d'un élément sont liés avec la masse volumique du matériau dense ρ_D par la relation :

$$\rho_r = \frac{\frac{m}{V}}{\rho_D} \tag{3.20}$$

La densité dépend indirectement de la température et sera calculée par la modélisation mécanique. Par défaut, dans ce chapitre, le matériau est considéré comme dense ($\rho_r = 1$) ou avec une densité qui ne varie pas au cours du chauffage. Dans le cadre de l'étude sur l'alumine, la masse volumique du matériau dense est fixée à $4000 kg.cm^{-3}$.

Les corrélations présentées ci-dessous portent sur les propriétés thermique de l'alumine. Pour quantifier la thermodépendance de la conductivité thermique et de la chaleur spécifique, une étude bibliographique doit être menée. Pour la chaleur spécifique, trois sources ont été utilisées. Tout d'abord une modélisation a été établie à partir de données expérimentales tirées d'un ouvrage technique [73] et récapitulées sur le site internet [1]. Celle-ci (appelée corrélation 1) est valable sur une gamme de températures allant de 298K à 1600K, et est approximée par le polynôme suivant :

$$C_p(T) = -40,92+4.024.T-5,0048.10^{-3}.T^2+2,8852.10^{-6}.T^3-6,2488.10^{-10}.T^4 \textbf{ (avec T en K)} \tag{3.21}$$

Ensuite, une autre modélisation a été extraite d'une publication de Gremillard [22] traitant de la modélisation des propriétés mécaniques et thermiques pour des sphères en céramique (alumine et zircone) chauffées par micro-ondes. Elle consiste également à modéliser la capacité calorifique par une fonction linéaire et non polynomiale entre 298 K et 2000 K, en incluant un terme en inversement proportionnel à la température au carré (corrélation 2) :

$$Cp(T) = 1,126.10^3 + 1,256.10^{-1}.T - \frac{3,47.10^7}{T^2} \textbf{ (avec T en K)} \tag{3.22}$$

Pour finir, une autre fonction est proposée par un ouvrage technique[36], sur une gamme de température entre 298 K et 1800K, et ressemble au modèle précédent (corrélation 3) :

$$Cp(T) = 1044,6 + 1,742.10^{-1}T - 2,796.10^7.\frac{1}{T^2} \textbf{ (avec T en K)} \tag{3.23}$$

L'ensemble des modèles proposés sont récapitulés sur le graphique de la figure 3.8.

1. http ://www-ferp.ucsd.edu/LIB/PROPS/PANOS/al2o3.html

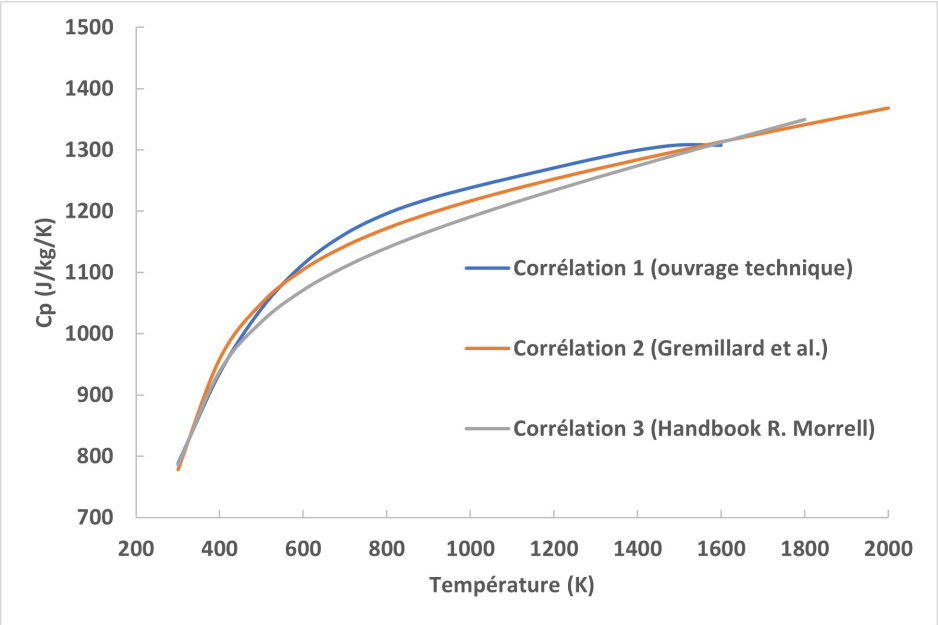


FIGURE 3.8 – Capacité thermique massique en fonction de la température

Toutes les modélisations sont proches pour des températures en dessous de 600 K. Au delà de cette température, les résultats s'écartent légèrement. L'article de Gremillard [22] et les données du livre de Morrell [36] sont assez proches même pour des températures élevées au-dessus de 1000 K. L'article de Gremillard [22] proposant des modélisations pour d'autres propriétés de l'alumine, la fonction de la formule 3.22 est gardée afin de rester cohérent entre les corrélations.

A l'instar de la capacité calorifique, une étude bibliographique a été menée sur la conductivité thermique pour vérifier la dépendance en température. Les modèles suivants représentent la conductivité thermique de l'alumine dense λ_D (en W/m/K). La dépendance en fonction de la porosité sera étudiée par la suite. Un premier modèle est proposé par une interpolation polynômiale à partir du même ouvrage technique que précédemment [2] entre 298 K et 1600 K :

$$\lambda_D(T) = 85,868 - 0,22972T + 2,607.10^{-4}T^2 - 1,3607.10^{-7}T^3 + 2,7092.10^{-11}T^4 \ (avec\ T\ en\ K) \tag{3.24}$$

Le second modèle est proposé par Gremillard [22] entre 298 K et 2000 K :

$$\lambda_D(T) = 5,5 + 34,5e^{-3,310^{-3}(T-273)} \tag{3.25}$$

Les deux modélisations proposées sont très semblables (cf. figure 3.9). Néanmoins, la seconde étant sur une plage de température plus étendue et correspondant mieux au cadre du frittage des céramiques, c'est cette dernière corrélation qui est gardée. A présent, l'influence de la porosité et donc de la densité apparente est étudiée. Grâce à l'article de Gremillard et al. [22] une corrélation est proposée pour tenir compte de la porosité du matériau. Cette corrélation est également utilisée dans d'autres publications [2, 12, 59, 63] et est basée sur des données expérimentales. Dans la figure 3.10, l'influence de la porosité sur la conductivité thermique (exceptionnellement ici notée K) est étudiée. Tout d'abord

2. http ://www-ferp.ucsd.edu/LIB/PROPS/PANOS/al2o3.html

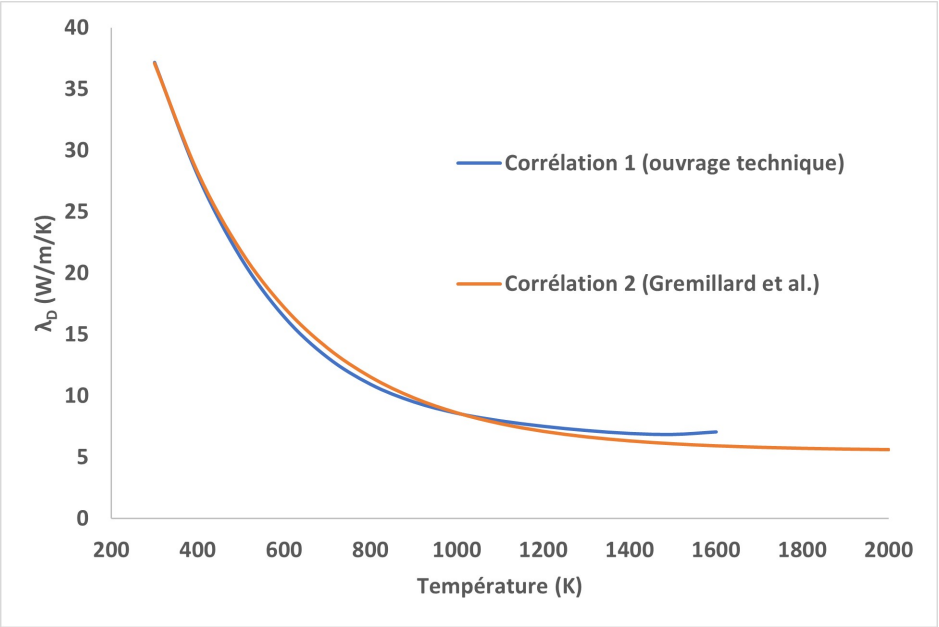


FIGURE 3.9 – Conductivité thermique en fonction de la température

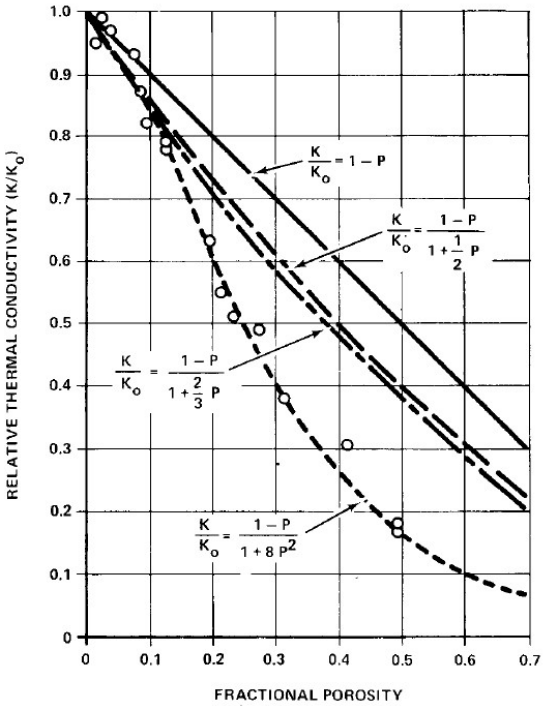


FIGURE 3.10 – Corrélation pour l'influence de la porosité sur la conductivité thermique [48]

la conductivité thermique du matériau dense reprend l'équation 3.25. Ensuite l'influence de la porosité $p = 1 - \rho_r$ est traduite par :

$$\lambda(\mathrm{T}) = \lambda_{\mathrm{D}} \frac{1 - p(\mathrm{T})}{1 + n\left(p(\mathrm{T})\right)^2} \ (\mathrm{T}\ en\ \mathrm{K}) \tag{3.26}$$

Où $\lambda(\mathrm{T})$ représente la conductivité du matériau présentant un taux de porosité $p(\mathrm{T})$ qui varie en fonction de la température. L'indice n représente un indice entier d'ajustement. Cette modélisation est extraite des travaux de Rhee et al. [48] qui étudient l'influence de la porosité sur la conductivité thermique des matériaux céramiques, et notamment sur la valeur à affecter au coefficient n pour mieux interpoler les données expérimentales. Selon la figure 3.10, la meilleure valeur pour le coefficient n est de 8. C'est donc cette valeur qui sera retenue dans l'article de Gremillard et également pour la modélisation. En conclusion, l'équation utilisée est :

$$\lambda(\mathrm{T}, p) = \frac{1 - p}{1 + 8.p^2} . \left(5,5 + 34,5 e^{\left(-3,3.10^{-3}.(\mathrm{T}-273)\right)}\right) \tag{3.27}$$

A partir de ces données, la conductivité thermique est modélisée sous Matlab et tracée dans la figure 3.11 pour différentes valeurs de porosité.

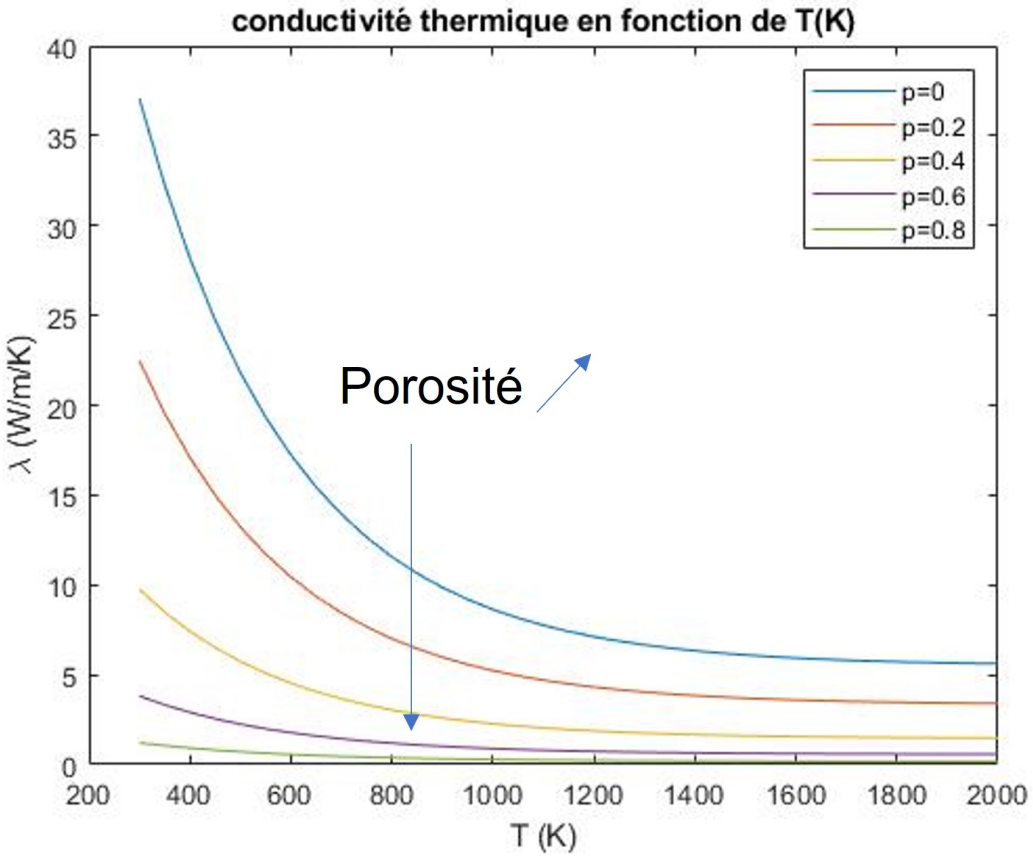


FIGURE 3.11 – Influence de la porosité sur la conductivité thermique

Il est possible de remarquer que l'influence de la porosité est très grande sur la conductivité thermique. En effet, la valeur de la conductivité est multipliée par 5 quand la porosité passe de 0,8 à 0. Il est également possible d'observer que l'influence de la porosité est

plus importante pour des températures proches de l'ambiante, avec par exemple à 400K une conductivité 40 fois supérieure pour un matériau dense par rapport à un matériau avec une porosité de 0,8.
Dans les paragraphes précédents, les dépendances distinctes en température et porosité ont été établies. A partir de données expérimentales de la littérature ou des première expérimentations, un profil de densité peut être supposé. Le profil supposé d'une densification selon une rampe à 2,5°C/s par micro-ondes est tracé sur la figure 3.12 en fonction de la température.

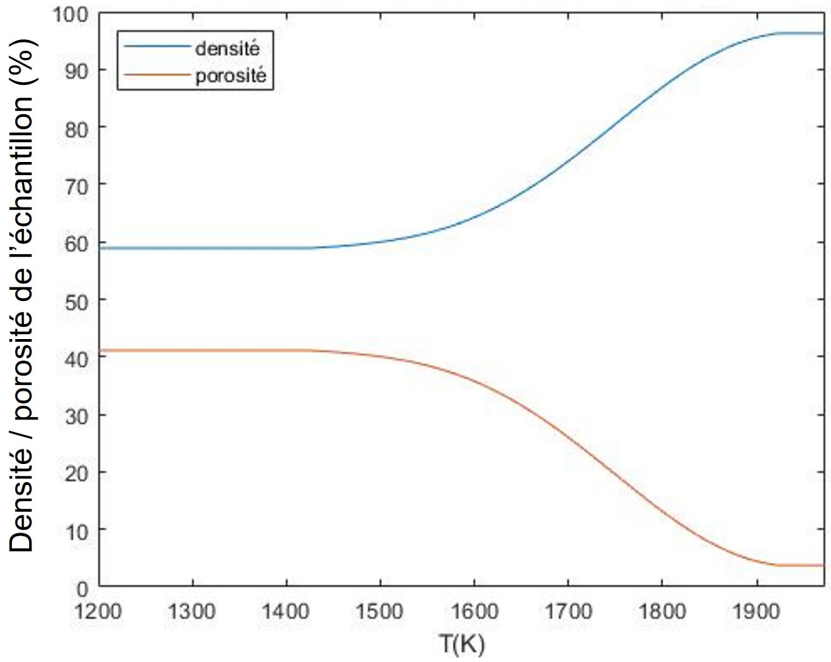


FIGURE 3.12 – Profil de densité et de porosité modélisé sur MATLAB à partir des données expérimentales, MO rampe 2,5°C.s^{-1}

Ensuite, maintenant qu'une estimation de $\rho_r = 1 - p = f(\mathrm{T})$ a été réalisée, il est possible de tracer l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température mais également en fonction de la porosité. Les résultats sont récapitulés sur la figure 3.13 et comparés à une alumine complètement dense.

La courbe montre que la conductivité thermique est principalement affectée par la température en début de frittage. Puis à partir de 1200 °C, la conductivité thermique évolue avec la diminution de la porosité et la densification due au frittage. En fin de traitement thermique, la conductivité est presque égale à celle d'un matériau dense, dans la mesure où la porosité est proche de 0% et donc que le terme correctif vaut 1. Ce paragraphe a présenté les corrélations utilisées afin d'estimer la conductivité thermique et la capacité calorifique en fonction de la température. Ces corrélations sont donc utilisées dans le script du modèle thermique. Les propriétés thermiques, pour un nouveau pas de temps l, sont calculées à partir des températures issues du pas de temps précédent.

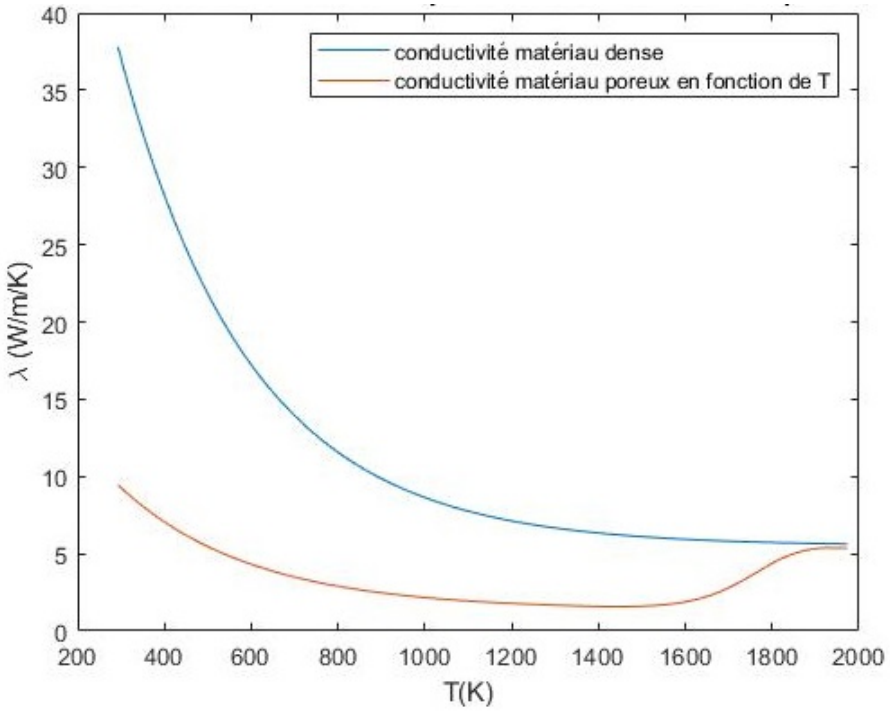


FIGURE 3.13 – Profil de conductivité thermique d'un matériau dense et d'un matériau dont la densité évolue selon le profil précédent

3 Convection

La convection correspond aux échanges avec l'air contenu entre l'échantillon et le suscepteur pour la face latérale, et avec l'air et la face supérieure de l'échantillon d'alumine. L'échange par conduction intervient dans le calcul des conditions aux limites et donc dans le vecteur **C**. Un flux d'énergie échangé par convection est calculé de manière générale par :

$$\phi_{conv} = h_{conv}.\mathrm{S}.(\mathrm{T} - \mathrm{T}_{ref}) \tag{3.28}$$

Avec ϕ_{conv} le flux échangé par convection (en W), h_{conv} le coefficient d'échange par convection (en W.m^{-2}.K^{-1}), S la surface d'échange considérée (en m^2), T la température de la paroi, T_{ref} la température de référence. Dans le cas de la convection, la résistance thermique de l'équation 3.17 s'exprime comme :

$$\mathrm{R}_{th,conv} = \mathrm{R}_{ij} = \frac{1}{h_{conv}\mathrm{S}} \tag{3.29}$$

L'enjeu principal est de calculer le coefficient d'échange h_{conv} qui varie en fonction de la configuration, de la géométrie, de la température. Pour quantifier ce terme des abaques et des corrélations peuvent être utilisées. Tout d'abord il est nécessaire de poser et de définir certaines grandeurs concernant les propriétés de l'air en fonction de la température. Les valeurs des propriétés de l'air sont extraites de l'ouvrage ref. [46] et récapitulées dans le tableau en annexe C. Toutes ces données sont interpolées par des polynômes afin d'être utilisées dans des routines sous MATLAB pour déterminer le coefficient h_{conv}. A ce tableau il est nécessaire de définir un autre terme, noté β (en K^{-1}), qui correspond au coefficient de dilatation de l'air, supposé être un gaz parfait, et qui est défini par :

$$\beta = \frac{1}{\mathrm{T}} \text{ avec T en K} \tag{3.30}$$

Afin de calculer le coefficient d'échange par convection h_{conv}, il est nécessaire de calculer le nombre de Nusselt, Nu. Ces deux paramètres sont reliés par l'expression 3.31. Celui-ci est un terme adimensionel qui compare le coefficient d'échange par convection et la contribution de la conduction de la chaleur dans le fluide, ici l'air.

$$\mathrm{N}u = h_{conv} \cdot \frac{\mathrm{X}}{\lambda_{air}} \tag{3.31}$$

Avec X un paramètre géométrique caractéristique, λ la conductivité thermique de l'air à la température considérée. Le nombre de Nusselt est calculé à partir de corrélations et dépend du régime de l'écoulement et de la géométrie. Le principe est de choisir la corrélation qui se rapproche le plus de la configuration, de calculer des termes géométriques, puis des grandeurs de mécaniques des fluides (Ra, Re). En fonction de ces valeurs, une fonction permettant de calculer le nombre Nusselt est choisie, puis le calcul de h_{conv} est réalisé.
Dans le cas du frittage par micro-ondes de l'alumine, et selon la géométrie deux corrélations ont été retenues [43] : la convection naturelle d'air dans un espace annulaire entre deux cylindres fermés verticaux de dimensions finies et la convection naturelle d'air sur les parois d'un cylindre vertical ouvert sur l'extérieur.

a) Première corrélation : convection naturelle verticale dans un espace annulaire clos de hauteur finie
Pour la première situation, l'espace annulaire est schématisé par la figure 3.14.

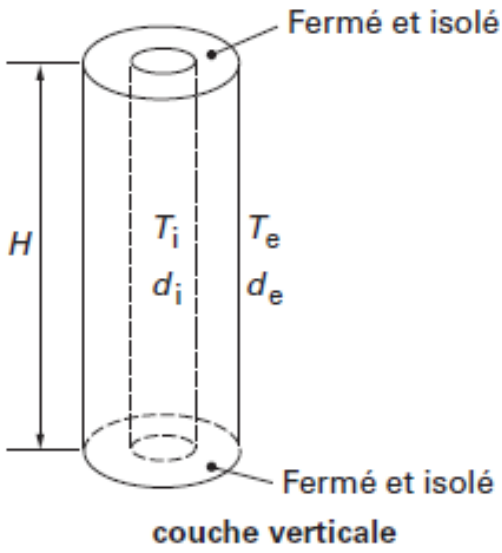


FIGURE 3.14 – Représentation du système dans le cas d'un espace annulaire fermé, convection naturelle verticale [43]

Avec T$_i$ la température interne (alumine), d_i le diamètre interne ($13mm$), T$_e$ la température externe (face interne du suscepteur), d_e le diamètre externe (ici le diamètre interne du suscepteur de $30mm$), H la hauteur du système ($10mm$). L'air contenu entre les parois est supposé à la température suivante :

$$\mathrm{T} = \frac{\mathrm{T}_e + \mathrm{T}_i}{2} \textbf{ avec T en K} \tag{3.32}$$

Cette température sert notamment à estimer les propriétés de l'air telles que décrites dans le tableau en annexe C. les propriétés de l'air nécessaires à l'estimation du coefficient de convection sont : a la diffusivité thermique ($m^2.s^{-1}$), υ la viscosité cinématique ($m^2.s^{-1}$), λ_{air} la conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$), g l'accélération de la pesanteur ($g = 9,81$ $m.s^{-2}$), μ la viscosité dynamique ($Pa.s$). Ensuite on définit plusieurs propriétés ou grandeurs telles que :

— Des termes géométriques

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{d_e - d_i}{2} \\ H^+ &= \frac{H}{\delta} \\ K^+ &= \frac{d_e}{d_i} \end{aligned} \tag{3.33}$$

— Le nombre de Rayleigh Ra

$$Ra = \frac{g\beta\delta^3 [T_e - T_i]}{a\upsilon} \tag{3.34}$$

— Le nombre de Prandtl Pr :

$$Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{\mu.C_p}{\lambda_{air}} \tag{3.35}$$

A partir de ces données il existe alors 3 régimes :

— si $\frac{Ra}{H^+} \leq 10^3$ (régime laminaire) alors :

$$\overline{Nu} = \frac{\overline{h}_{conv}\delta}{\lambda_{air}} = 0,595\frac{Ra^{0.101}K^{+0.505}Pr^{0.024}}{H^{+0.052}} \tag{3.36}$$

— si $1000 \leq \frac{Ra}{H^+} \leq 3000$ (régime de transition) alors :

$$\overline{Nu} = \frac{\overline{h}_{conv}\delta}{\lambda_{air}} = 0,202\frac{Ra^{0.294}K^{+0.423}Pr^{0.0097}}{H^{+0.264}} \tag{3.37}$$

— si $\frac{Ra}{H^+} \geq 3.10^3$ (régime turbulent) alors :

$$\overline{Nu} = \frac{\overline{h}_{conv}\delta}{\lambda_{air}} = 0,286\frac{Ra^{0.258}K^{0.442}Pr^{0.006}}{H^{+0.238}} \tag{3.38}$$

En calculant le nombre Nusselt moyen, il est possible d'obtenir le coefficient d'échange moyen $\overline{h}$ par convection sur la paroi :

$$\overline{h}_{conv} = \frac{\overline{Nu}\lambda_{air}}{\delta} \tag{3.39}$$

b) Deuxième corrélation : convection naturelle verticale autour d'un cylindre

Dans la deuxième configuration, le fluide est en contact avec la paroi de l'échantillon, et le système est ouvert sur le dessus. Bien que de configuration éloignée par rapport au dispositif expérimental, le calcul du coefficient h_{conv} dans cette configuration est tout de même réalisé afin de comparer ces résultats avec la première corrélation. La situation peut être schématisée par la figure 3.15. La paroi est caractérisée par une hauteur H, une température T_p, un fluide à une température T_f qui correspond à la moyenne entre la

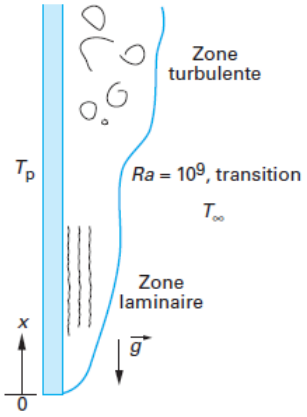


FIGURE 3.15 – Représentation du système dans d'un écoulement naturel le long d'une paroi verticale [43]

température de paroi et la température du fluide au loin de l'écoulement T_∞, ici assimilée à la température du suscepteur. Le rapport $\frac{D}{H}$ est calculé et comparé au coefficient $35.Gr^{-1/4}$, où Gr représente le nombre de Grashof exprimé par :

$$Gr = \frac{g.\beta.|T_p - T_\infty|.H^3}{\nu} \tag{3.40}$$

— si $\frac{D}{H} \geq 35.Gr^{-1/4}$ et en calculant le nombre de Rayleigh Ra avec :

$$Ra = \frac{g.\beta.(T_p + T_\infty).H^3}{2.a.\upsilon} \tag{3.41}$$

$$\begin{aligned} &\textbf{si } Ra \leq 10^9 \textbf{ alors } \overline{Nu} = 0,59.Ra^{\frac{1}{4}} \\ &\textbf{si } Ra \geq 10^9 \textbf{ alors } \overline{Nu} = 0,13.Ra^{\frac{1}{3}} \end{aligned} \tag{3.42}$$

— si $\frac{D}{H} \leq 35.Gr^{-1/4}$ alors :

$$\overline{Nu}.exp\left(\frac{-2}{\overline{Nu}}\right) = 0,6\left(\frac{D.Ra}{H}\right)^{\frac{1}{4}} \tag{3.43}$$

Quelle que soit la corrélation, le coefficient d'échange est calculé par : $\overline{h}_{conv} = \frac{\overline{Nu}\lambda_{air}}{H}$

Les calculs des coefficient h_{conv} ont été faits selon les deux cas (cylindre ouvert ou non). Les dimensions du problème sont les dimensions standards de l'échantillon, diamètre 13mm, hauteur 10mm. Le diamètre interne du suscepteur est de 28mm. Les corrélations sont codées sur MATLAB, et les coefficients de convection ainsi que les flux par convection et par rayonnement sont calculés automatiquement. Une cartographie des coefficients h et des flux échangés par convection et par rayonnement est effectuée. Elle consiste à faire varier à la fois la température de l'échantillon et la température du suscepteur (ou de l'air ambiant selon la corrélation). Les températures augmentent selon des échelons de 100°C. L'influence du gradient de température entre les deux éléments peut alors être évalué, ainsi que les flux échangés. Lorsque l'on compare les deux corrélations, les deux résultats sont assez semblables. La corrélation « cylindre ouvert » donne des valeurs supérieures à la corrélation « cylindre fermé ». En se basant sur des premières observations, les valeurs les plus probables pour le coefficient de convection sont les valeurs entourant la diagonale, c'est-à-dire des faibles gradients entre le SiC et l'échantillon.

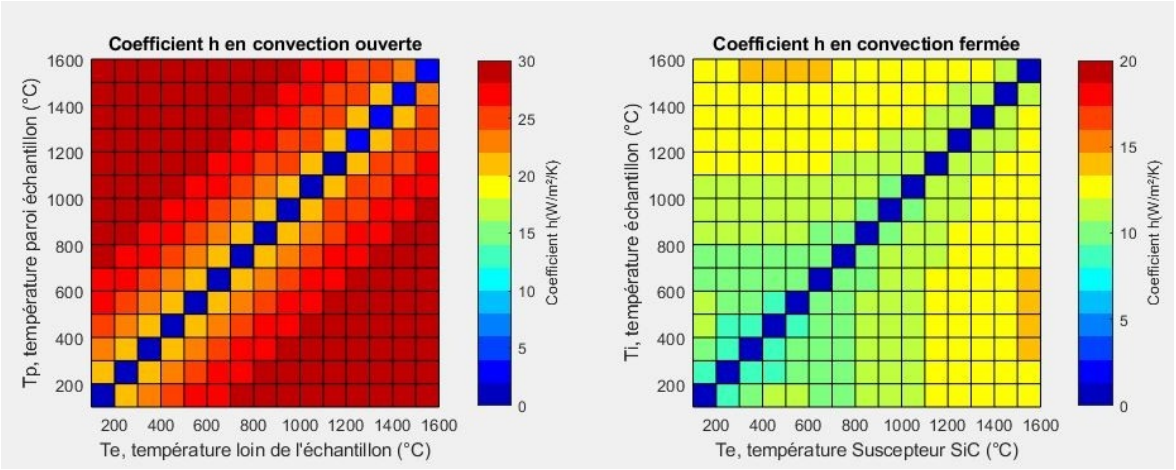


FIGURE 3.16 – Résultats des calculs pour le coefficient de convection selon les corrélations (ouverte et fermée)

Cependant, cette affirmation n'est pas forcément réaliste pour le cas « ouvert ». En effet, dans la bibliographie, il est stipulé que la valeur de Te est la température dite à l'infini de l'échantillon. La question qui peut se poser pour critiquer les résultats est : peut -on considérer que cette valeur de T_∞ est celle du SiC? Ou doit-on faire une moyenne et estimer une température de l'environnement de l'échantillon?
Par hypothèse on peut considérer que l'écart de température entre le suscepteur et l'échantillon n'excède pas 100°C, et donc les coefficients d'échange correspondants sont situés sous la diagonale de la matrice de cartographie.
Dans le cas de la corrélation ouverte, le coefficient de convection peut être encadré entre 20 et 30 $W/m^2/K$. Dans le cas de la corrélation fermée, h_{conv} peut être compris entre 5 et 15 $W/m^2/K$.

c) Configuration d'une plaque plane horizontale avec un flux ascendant :

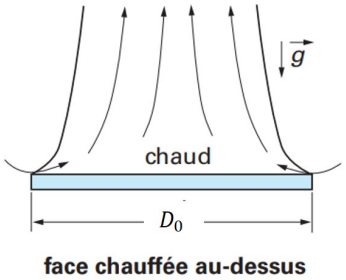


FIGURE 3.17 – Schéma de la corrélation utilisée pour la face supérieure de l'échantillon, adaptée de [43]

Pour la face du dessus, le système peut être assimilé à une plaque circulaire de diamètre D_0 qui échange avec un fluide sur le dessus. La corrélation utilisée est alors celle d'une plaque horizontale de largeur $D_0 = 2.R_0$, en convection naturelle verticale, avec un fluide à une température T_∞. Les corrélations utilisées [43] sont utilisées à une température $T = \frac{T_p+T_\infty}{2}$ (en K) et dépendent de l'écoulement :

— en régime laminaire la corrélation de Mc Adams est utilsée si $3\times10^5 \leq Ra_L \leq 3\times10^{10}$

alors

$$\overline{\mathrm{N}u}_{\mathrm{L}} = 0,27.\mathrm{R}a_{\mathrm{L}}{}^{\frac{1}{4}} \tag{3.44}$$

— en régime turbulent la corrélation de Fujii et Imura est utilisée si $10^6 \leq \mathrm{R}a_{\mathrm{L}} \leq 10^{11}$ alors

$$\overline{\mathrm{N}u}_{\mathrm{L}} = 0,58.\mathrm{R}a_{\mathrm{L}}{}^{\frac{1}{5}} \tag{3.45}$$

Les calculs effectués sous Matlab montrent que le coefficient de convection h_{conv} est au maximum de 5 W.m^{-2}.K^{-1}, ce qui est plus faible que le coefficient de convection sur la face latérale.
Il serait intéressant de pousser les investigations concernant le coefficient d'échange par convection sur la face supérieure dans la mesure où la couche d'air comprise entre l'échantillon et l'isolant est très fine. De plus il pourrait exister une contribution du flux d'air ascendant provenant de la face latérale qui augmenterait la mobilité du fluide sur la face supérieure.

4 Rayonnement

Selon la littérature, dans le cas d'un chauffage hybride, le chauffage par rayonnement serait le mode d'échange prépondérant. Il convient alors d'estimer au mieux les flux échangés.
Dans notre cas d'étude, au vu des températures très élevées (entre 20°C et 1700°C), les rayonnements du suscepteur et de l'échantillon sont pris en compte. Les deux corps sont considérés comme des corps gris et il est important de tenir compte de la géométrie et de l'émissivité des deux corps.
Pour un corps gris réel, le flux émis par rayonnement s'exprime par :

$$\phi_{ray} = \sigma_{ray}\varepsilon_{ray}\mathrm{S}\left(\mathrm{T}^4 - \mathrm{T}_\infty{}^4\right) \tag{3.46}$$

Dans cette équation ϕ_{ray} correspond au flux (en W) émis par un corps vers son environnement, σ_{ray} ($\approx 5,670.10^{-8}$ J.s^{-1}.m^{-2}.K^{-4}) à la constante de Stefan-Boltzmann, ε_{ray} à l'émissivité du corps, et T ainsi que T_∞ à la température du corps et à une température de référence (en K). Contrairement aux autres modes d'échanges, le rayonnement est exprimé en fonction de la température en puissance 4.
Il est alors possible d'exprimer la résistance thermique équivalente à des échanges par rayonnement comme :

$$\mathrm{R}_{th,ray} = \frac{\Phi_{ray}}{\mathrm{S}\left(\mathrm{T} - \mathrm{T}_\infty\right)} \tag{3.47}$$

Néanmoins, dans le cas réel, il faut tenir compte du flux émis par l'échantillon ainsi que du flux gagné par le corps grâce au suscepteur. La valeur réelle du flux net entre l'alumine (1) et le SiC (2), respectivement d'émssivités ε_1 et ε_2, s'exprime alors par :

$$\begin{aligned} \Phi_{net} &= \frac{\sigma_{ray}\left(\mathrm{T}_2^4 - \mathrm{T}_1^4\right)}{\frac{1-\varepsilon_1}{\mathrm{S}_1.\varepsilon_1} + \frac{1}{\mathrm{S}_1.\mathrm{F}_{12}} + \frac{1-\varepsilon_2}{\mathrm{S}_2.\varepsilon_2}} = k_{ray}.\sigma_{ray}\left(\mathrm{T}_2^4 - \mathrm{T}_1^4\right) \\ k_{ray} &= \frac{1}{\frac{1-\varepsilon_1}{\mathrm{S}_1.\varepsilon_1} + \frac{1}{\mathrm{S}_1.\mathrm{F}_{12}} + \frac{1-\varepsilon_2}{\mathrm{S}_2.\varepsilon_2}} \end{aligned} \tag{3.48}$$

Dans cette expression, k_{ray} est un coefficient de rayonnement, et le terme F_{12} correspond au facteur de forme de la surface 1 vers la surface 2 qui tient compte de la fraction du flux émis par 1 qui atteint 2. Pour calculer ce terme, des corrélations sont disponibles [27]

et permettent de calculer les termes F_{11}, F_{21}, F_{22}. En l'état, le modèle nodal n'utilise pas l'expression de F_{22} car le SiC est considéré comme une condition aux limites. Il pourrait être utilisé dans le cadre d'un modèle étendu qui modéliserait la température à l'intérieur du SiC. La corrélation choisie est celle de deux cylindres concentriques de hauteur l, de rayons r_1 et r_2 ($r_1 \leq r_2$), et en prenant $R = \frac{r_2}{r_1}$, $L = \frac{l}{r_1}$, $A = L^2 + R^2 - 1$ et $B = L^2 - R^2 + 1$.

$$
\begin{aligned}
F_{21} =& \frac{1}{R} - \frac{1}{\pi R}\left(arccos\frac{B}{A} - \frac{1}{2L}\left[\sqrt{(A+2)^2 - 4R^2}.arccos\frac{B}{A} + B.arcsin\frac{1}{R} - \frac{\pi A}{2}\right]\right) \\
F_{11} =& 0 \\
F_{22} =& 1 - \frac{1}{R} - \frac{2}{\pi R}arctan\frac{\sqrt{R^2-1}}{L} \\
& - \frac{L}{2\pi R}\left(\frac{\sqrt{4R^2+L^2}}{L}arcsin\frac{4(R^2-1)+(L^2/R^2)(R^2-2)}{L^2+4(R^2-1)} - arcsin\frac{R^2-2}{R^2} + \frac{\pi}{2}\left[\frac{\sqrt{4R^2+L^2}}{L} - 1\right]\right)
\end{aligned}
\tag{3.49}
$$

Le coefficient F_{12} est déduit de la relation :

$$F_{12} = F_{21}\frac{S2}{S1} \tag{3.50}$$

r_1 (m)	0,0065
r_2 (m)	0,014
l (m)	0,01
$S_1(m^2)$	0,00040841
$S_2(m^2)$	0,00087965
$\varepsilon_1(alumine)$[34]	0,8
$\varepsilon_2(SiC)$ [34]	0,95
F_{12}	0,56
F_{11}	0
F_{21}	0,26
F_{22}	0,19
k_{ray}	0.0001976

TABLEAU 3.1 – Valeurs des différentes grandeurs pour le calcul des échanges par rayonnement

Sur la figure 3.18, la valeur du flux échangé par rayonnement entre le suscepteur et l'échantillon est représentée, en fonction de leurs températures respectives, de la température ambiante à la température limite de 2000 K. La zone probable dans le cas d'étude est la diagonale inférieure. Selon les quelques observations thermiques, la température du suscepteur est supérieure d'au moins une centaine de degrés par rapport à l'alumine. Dans ces conditions, la valeur du flux vaut entre 20W et 150W pour des températures extrêmes.
Dans notre cas d'étude, nous ne tiendrons pas compte des réflexions sur les faces inférieures et supérieures de l'isolant qui pourraient également rayonner ou absorber du rayonnement.

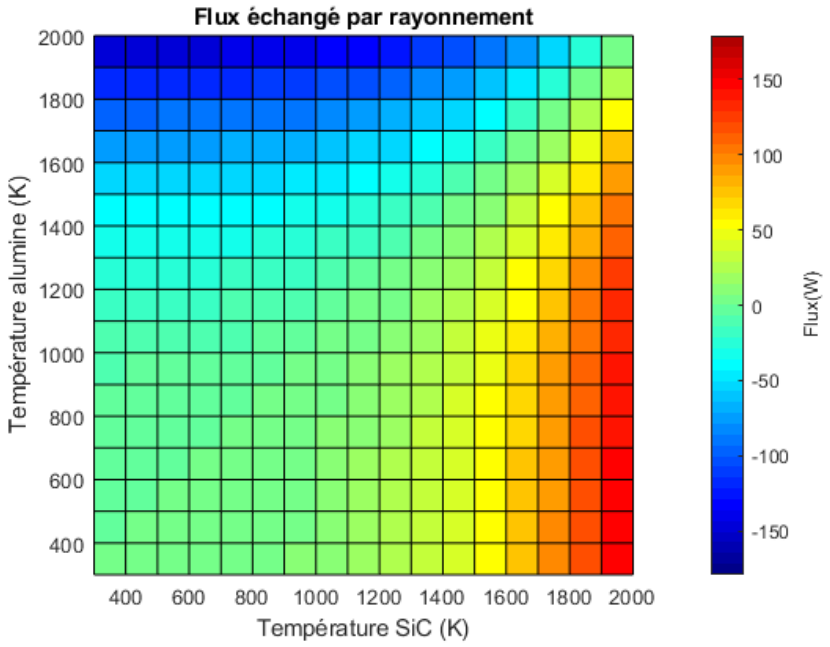


FIGURE 3.18 – Estimation du flux échangé par rayonnement entre le SiC et l'alumine pour des températures de l'ambiante à 2000 K

5 Estimation de la production

Le procédé par micro-ondes diffère du chauffage conventionnel avec l'utilisation du champ électromagnétique dans la cavité. Comme expliqué sur la figure 3.1, l'échantillon et le suscepteur peuvent absorber une partie de l'onde électromagnétique et la dissiper sous forme de chaleur selon la relation :

$$P = 2.\pi.f.\varepsilon' tan(\delta)|E|^2 \tag{3.51}$$

Il convient donc de quantifier les propriétés diélectriques de l'alumine et du SiC, ainsi que la valeur du champ électrique dans l'échantillon et le SiC. Pour ce faire, des données sont extraites de publications de Marinel et al.[34] et Croquesel et al. [17]. Les données sont récapitulées dans le tableau 3.2.

Al_2O_3	ε'_r	[273K – 1700K]	$\left(1,34.10^{-3}\right)T+8,3$
Al_2O_3	ε''_r	[273K – 1700K]	$\left(4,62.10^{-5}\right)T-8,87.10^{-3}$

TABLEAU 3.2 – Propriétés diélectriques relatives de l'alumine [34]

A défaut de modélisation électromagnétique, les valeurs de champ électrique sont extraites d'une modélisation sur COMSOL de Croquesel et al.[17]. La norme du champ E est estimée à $0,3.10^5$ V/m dans l'alumine et à $0,2.10^5$ V/m dans le SiC. La puissance absorbée par l'alumine est calculée avec les valeur précédentes, et les résultats montrent que la puissance est comprise entre 4 et 15 W et les résultats montrent que dans le SiC la puissance est environ 100 fois supérieure à celle dans l'alumine (entre 36 W et 500 W).

De plus, à partir de ces données (tableau 3.2) et l'équation 3.51, il est possible d'estimer que la production volumique dans l'échantillon est de l'ordre de 1×10^6 W.m^{-3} comme le montre la figure 3.21, soit pour un échantillon de 13 mm de diamètre et de 10 mm de hauteur, une production estimée de 2 W.

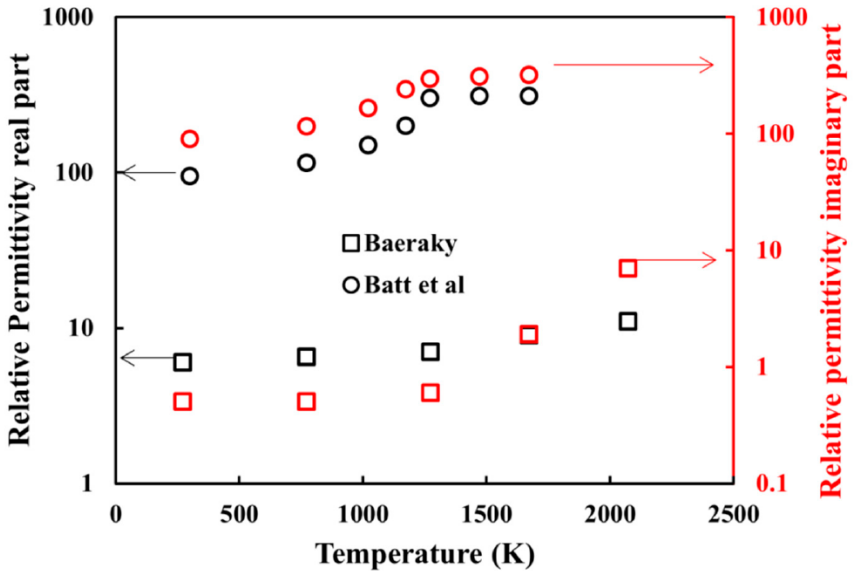


FIGURE 3.19 – Estimation des propriétés diélectriques du SiC en fonction de la température [34]

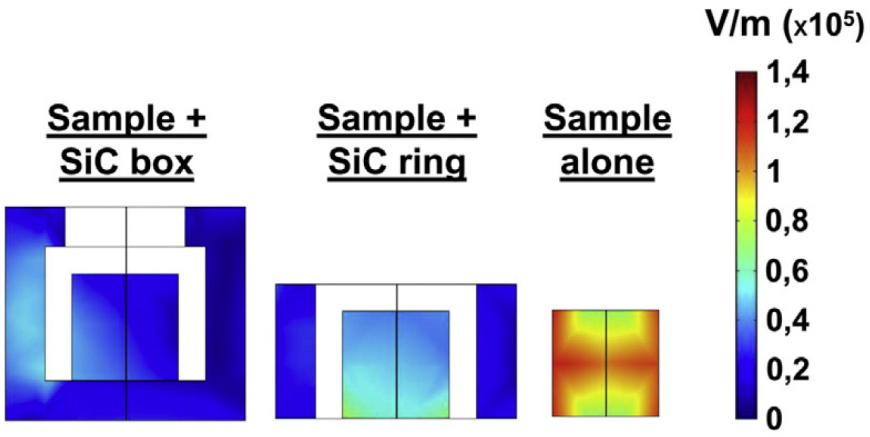


FIGURE 3.20 – Estimation du champ électrique dans l'échantillon et le SiC [17]

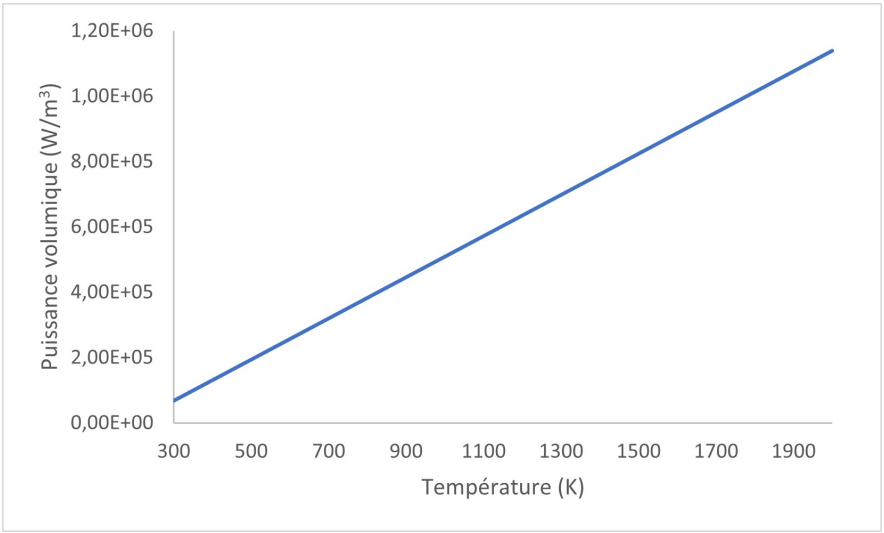


FIGURE 3.21 – Estimation de la puissance volumique dissipée dans l'échantillon

6 Comparaison des flux

L'objectif de cette partie est de comparer les différentes contributions des types d'échanges possibles lors du frittage par MO. Pour cela, trois flux sont comparés sur la paroi latérale où les échanges sont majoritaires :

— **le flux par rayonnement :** estimé par l'expression :

$$\Phi_{net} = \frac{\sigma_{ray}\left(T_2^4 - T_1^4\right)}{\frac{1-\varepsilon_1}{S_1.\varepsilon_1} + \frac{1}{S_1.F_{12}} + \frac{1-\varepsilon_2}{S_2.\varepsilon_2}} = k_{ray}\sigma_{ray}\left(T_2^4 - T_1^4\right) \tag{3.52}$$

Avec les indices (1) pour l'alumine et (2) pour le SiC, et avec une valeur de $k_{ray} = 1,9760.10^{-4}$SI

— **le flux par convection** estimé par :

$$\phi_{conv} = h_{conv}.S_{lat}.(T_{SiC} - T_{alumine}) \tag{3.53}$$

— **le flux par production :** estimé dans le paragraphe précédent à partir des propriétés diélectriques de l'alumine.

La figure 3.22 représente dans la première partie, les valeurs brutes des flux pour chaque type d'échange, et dans la partie inférieure la valeur du rapport du flux par rayonnement et du flux considéré : $rapport = \frac{\varphi_{ray}}{\varphi_i}$. Ainsi, il est possible de comparer l'importance des contributions à la fois en fonction de la température de l'alumine et du SiC (en K).
Expérimentalement, on a pu pressentir, avec de premières observations, que la température du SiC est toujours supérieure à celle de l'alumine et que la différence peut varier entre une centaine de degrés pendant la montée en température et de quelques dizaines de degré en régime permanent. Sur les figures, il faut donc se focaliser principalement sur la diagonale et légèrement en dessous.
Pour la valeur brute des flux, il est possible de constater que le flux par rayonnement s'étend de 50 W à 150 W pour des températures élevées. Pour la convection, le flux semble relativement plus faible avec des valeurs entre 5 W et 10 W. Pour finir, la production volumique s'étend de 5 W à 15 W.
Maintenant, en comparant les rapports des flux, il est possible de voir que le flux par convection, pour des températures Alumine/SiC réalistes, est négligeable par rapport au flux par rayonnement. Pour des températures inférieures à 1200 K, le flux par rayonnement est 5 à 10 fois supérieur au flux par convection. Pour des températures plus élevées, le rapport augmente et devient 15 à 35 fois plus élevé. Par conséquent, il n'est pas nécessaire d'avoir une grande précision sur la valeur du coefficient de convection, et dans le code cette valeur est donc fixée afin de gagner du temps de calcul.
Pour la production, le flux est toujours inférieur à celui par rayonnement. Le rapport s'étend de 2 à 15. La contribution de la production volumique est moins négligeable en basse température par rapport à la convection. Aux températures élevées ($T \geq 1000$K), la production devient négligeable face au rayonnement. Cependant, il faut prendre garde à nuancer ces propos. En effet, l'alumine est un matériau absorbant peu les micro-ondes. Pour rappel, c'est pour cela qu'il est nécessaire d'utiliser un suscepteur en configuration hybride ou indirecte. Avec un autre matériau comme la Zircone par exemple, les résultats seraient modifiés avec une production par absorption accrue. Pour conclure, d'après les résultats des calculs, il est très important de bien estimer le rayonnement. A l'inverse une imprécision sur l'estimation des coefficients de convection ne devrait pas impacter les résultats de manière significative.

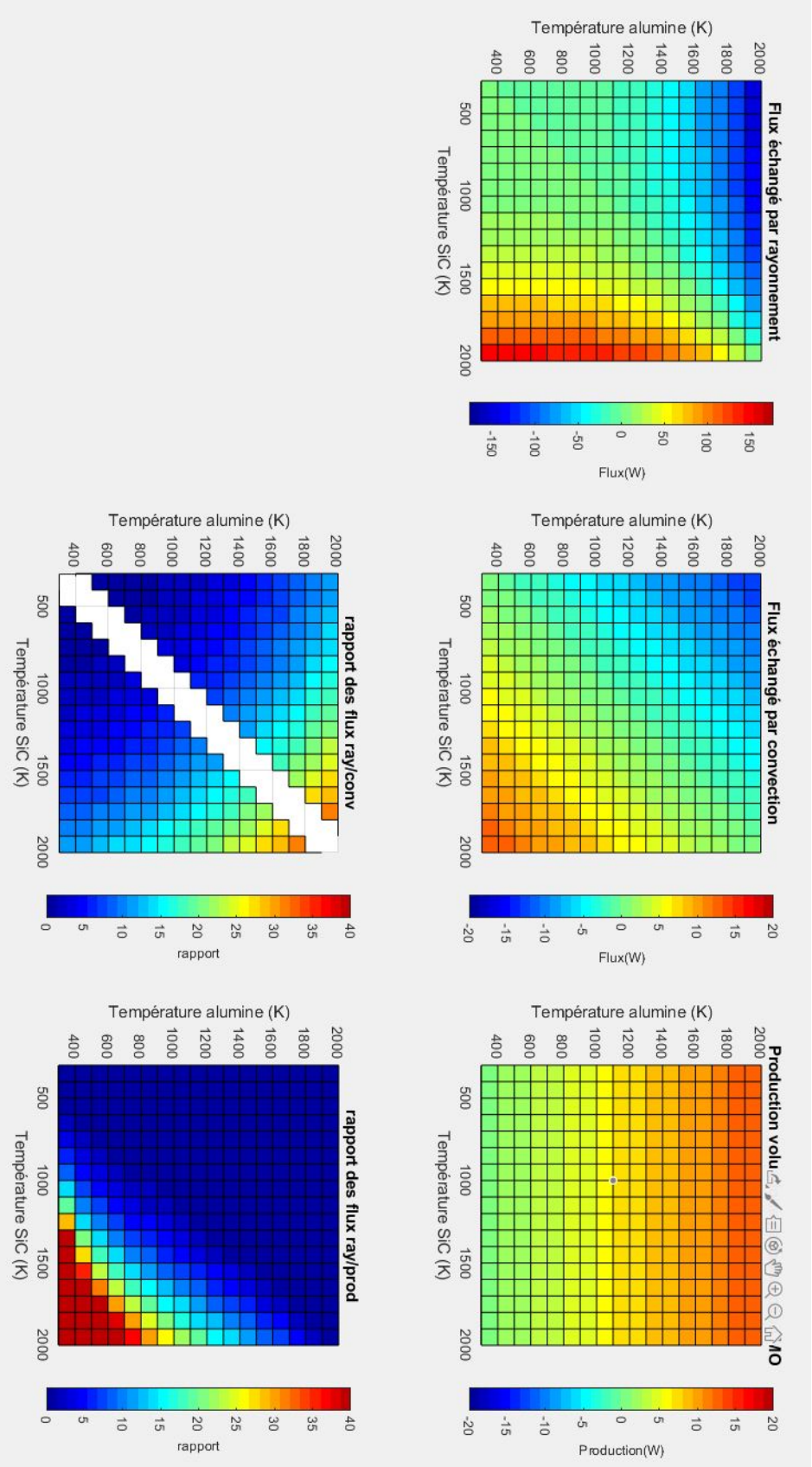


FIGURE 3.22 – Comparaison des flux échangés par convection selon les corrélations, et le flux échangé par rayonnement avec une émissivité variable

7 Estimation des pertes par conduction sur la face inférieure

L'échantillon et le suscepteur sont posés dans une boîte en isolant fibreux. Il est donc légitime de se demander dans quelle mesure de l'énergie est perdue par conduction par le contact avec l'isolant. Pour cela, nous allons tenter d'estimer un coefficient d'échange h_{cond} qui correspond à la conduction sous l'échantillon.
Nous allons utiliser l'analogie thermique/électrique dans un cylindre d'isolant qui correspont à l'isolant posé sous l'échantillon. Nous allons supposer que le transfert de chaleur majoritaire se fait dans le sens de la hauteur (en première approximation) afin d'avoir un flux de chaleur selon une dimension. Nous sommes conscients cependant qu'il peut exister une dissipation d'énergie sur les côtés de l'isolant. Nous supposerons également qu'il n'y a pas de production dans l'isolant et que l'isolant est un matériau homogène et isotrope.
La conductivité thermique de cet isolant n'est pas connue mais il est possible de l'estimer en se basant sur des valeurs d'isolants fibreux classiques ($\lambda_{iso} \approx 0.03\text{W}.m^{-1}.\text{K}^{-1}$). L'épaisseur d'isolant sous l'échantillon est de 1,5 cm. Par conséquent il est possible de calculer :

$$h_{cond} = \frac{\lambda_{iso}}{e_{iso}} \approx 2\text{W}.m^{-2}.\text{K}^{-1} \tag{3.54}$$

Ce coefficient d'échange est très faible et il est donc possible de supposer que peu d'énergie est perdue par la face inférieure de l'échantillon.
Afin d'aller plus loin dans le raisonnement, il est supposé que l'isolant fibreux repose sur une paroi en acier ($\lambda \approx 14\text{W}.m^{-1}.\text{K}^{-1}$) d'épaisseur de 1 cm. Le bas de cette plaque d'acier est exposé à l'air à la température ambiante de 20°C. En supposant le haut de l'isolant à 1600°C (contact avec l'alumine pendant le frittage), le flux échangé serait inférieur à 1 W. Ce flux peut être négligé car les pertes correspondantes représentent moins de 2% des flux apportés par les autres modes de transfert.

III Essais et validations sur des cas tests

A Principe et notations

Grâce aux paragraphes suivants nous avons pu présenter et estimer les divers modes d'échanges d'énergie sur l'échantillon et le suscepteur. De plus, le code de calcul par méthode nodale est mis en place. Il convient dès lors de tester les résultats de ce dernier par rapport aux modes de transferts en régime permanent et en régime transitoire afin de décrire au mieux à chaque instant le profil de température au sein de l'échantillon.
Après avoir comparé les résultats des simulations avec les conditions expérimentales, il convient de les comparer à des profils de températures attendus par rapport à des cas analytiques. C'est l'objet de ce paragraphe.
Les notations utilisées concernant les températures et les coefficients d'échanges sont récapitulées sur chaque cas test. Sauf indication contraire, les grandeurs utilisées sont les suivantes :

Grandeur	Valeur
M, N	15, 15
R, H	1.10^{-2} m
Δt	1 s
$\rho = \rho_D$	$4000 kg.m^{-3}$
C_p (si constant)	$1000 J.kg^{-1}.K^{-1}$
C_p(si variable)	$Cp(T) = 1,126.10^3 + 1,256.10^{-1}.T - \frac{3,47.10^7}{T^2}$ **(avec T en K)**
λ (si constant)	$25 W.K^{-1}.m^{-1}$
λ (si variable)	$\lambda = (T) = 5,5 + 34,5e^{-3,310^{-3}(T-273)}$ (T *en* K)

TABLEAU 3.3 – Paramètres utilisés pendant les cas tests

De nombreux cas ont été comparés en régime transitoire et en régime permanent, selon plusieurs directions de propagation (r ou z), avec des conditions aux limites différentes (convection, prodution, rayonnement). Ici nous ne présenterons que deux cas tests. D'autres tests sont rassemblés sur la figure C.1 de l'annexe C.

B Propagation au sein du matériau en régime permanent dans le sens de la hauteur

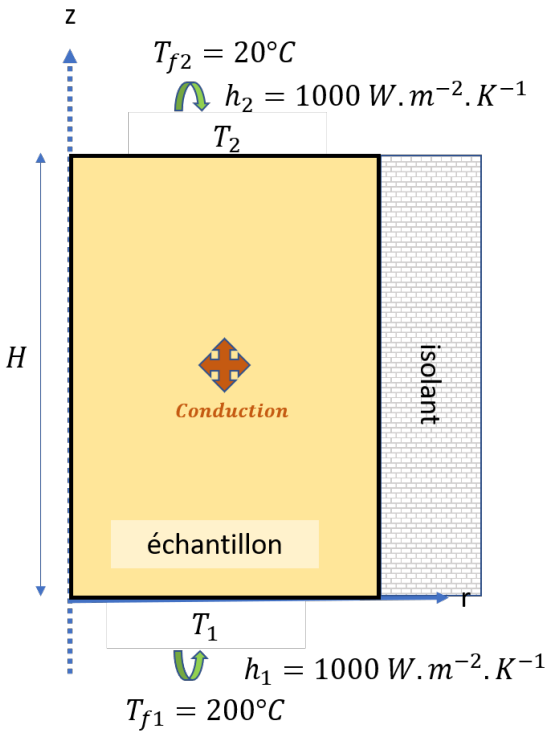


FIGURE 3.23 – Schéma représentatif de l'échantillon avec les différents échanges

L'équation de diffusion de la chaleur dans un milieu homogène et isotrope est modélisée par :

$$\rho.C_p.\frac{\partial T}{\partial t} = P + \lambda.\nabla^2 T \tag{3.55}$$

Avec :

— ρ la masse volumique de l'échantillon (en kg/m^3)

— C_p la capacité calorifique de l'échantillon (J.kg^{-1}.K^{-1})
— T la température (en K)
— P la production de chaleur (en W/m^3)
— λ la conductivité thermique de l'échantillon (W/m.K)

Hypothèses de calcul : On considère que les propriétés thermiques (Cp, λ et la masse volumique) sont indépendantes de la température (pour ce test). Dans le cas du régime permanent, l'équilibre est atteint et par conséquent on a : $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$. On considère qu'il n'y a pas production de chaleur P = 0 et l'on considère que le problème est axisymétrique. L'équation devient donc :

$$\lambda.\nabla^2 T = 0 \tag{3.56}$$

Dans le cas d'un système en coordonnées cylindriques l'équation devient :

$$\lambda\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T}{\partial r}\right)+\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right]=0 \tag{3.57}$$

Dans cette partie on considère uniquement une variation de température et de flux selon l'axe z, et on isole la face latérale telle que $\frac{\partial T}{\partial r} = 0$. Le système revient alors à $\frac{d^2T}{dr^2} = 0$. Après deux intégrations, la température en fonction de la hauteur z vaut :

$$T(z) = \frac{T_2 - T_1}{H}z + T_1 \tag{3.58}$$

Néanmoins, dans le cas où on impose un échange avec un fluide à une certaine température (T_{f1} et T_{f2}). Le but est de trouver les températures au niveau des parois du cylindre (T_1 et T_2), et de réintégrer ces solutions dans l'équation 3.58. En utilisant la loi de Fourier et en faisant un bilan sur le flux de chaleur $\overrightarrow{\varphi(z)}$ l'équation 3.59 est obtenue.

$$\overrightarrow{\varphi(z)} = \lambda.\left(\frac{T_1 - T_2}{H}\right).\overrightarrow{u_z} \tag{3.59}$$

et en utilisant les conditions aux limites :

$$\begin{aligned}\varphi(z=0) &= \lambda.\frac{T_1 - T_2}{H}.z = h_1.(T_{f1} - T_1)\\ \varphi(z=H) &= \lambda.\frac{T_1 - T_2}{H}.z = h_2.(T_2 - T_{f2})\end{aligned} \tag{3.60}$$

Afin de remonter aux températures de parois, il est possible de faire une analogie avec un circuit électrique en posant des résistances équivalentes pour la conduction et les convections comme indiqué sur la figure 3.24.

En posant la résistance totale équivalente R_{eq} telle que :

$$R_{eq} = \frac{1}{h_1.S} + \frac{H}{\lambda S} + \frac{1}{h_2.S} \tag{3.61}$$

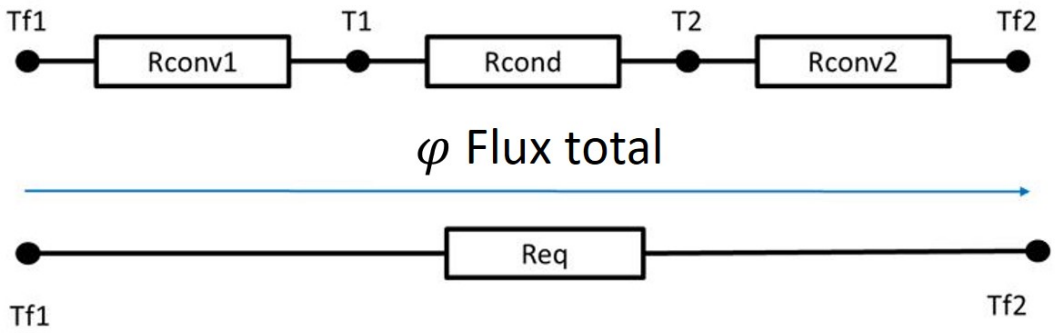
Ainsi le flux total ϕ, équivalent à une intensité électrique peut être exprimé de deux manières :

$$\varphi = \frac{T_{f1} - T1}{\frac{1}{h_1.S}} = \frac{T2 - T_{f2}}{\frac{1}{h_2.S}} \tag{3.62}$$

Par conséquent les températures des parois valent :

$$\begin{aligned}T_1 &= T_{f1} - \frac{1}{h_1.S_1}\frac{T_{f1} - T_{f2}}{R_{eq}}\\ T_2 &= T_{f2} + \frac{1}{h_2.S_2}\frac{T_{f1} - T_{f2}}{R_{eq}}\end{aligned} \tag{3.63}$$

Afin de valider ce cas, les paramètres sont les suivants :



$$\varphi = \frac{T_{f1} - T_{f2}}{R_{eq}}$$

FIGURE 3.24 – Schéma électrique équivalent pour la propagation selon z

— $T_{f1} = 200°C$ et $T_{f2} = 20°C$
— $h_1 = h_2 = 1000 W.m^{-2}.K^{-1}$ afin que les températures de parois soient les plus proches possibles des températures des fluides

Après calculs, le modèle thermique présenté en début de chapitre estime $T_1 = 169.7°C$ et $T_2 = 50.3°C$. La résolution analytique selon l'équation 3.63 montre que $T_1 = 170°C$ et $T_2 = 50°C$. Les résultats entre la simulation et la résolution sont concordants. Les valeurs de températures des parois (T_1 et T_2) sont les mêmes à 0.17% près.

C Prise en compte des échanges en régime transitoire : exemple du rayonnement

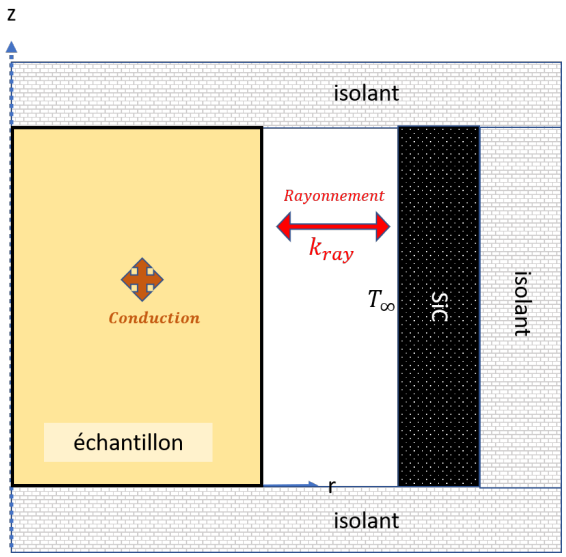


FIGURE 3.25 – Schéma représentatif de l'échantillon avec les différents échanges

Dans cette partie, l'évolution temporelle du profil de température de l'échantillon soumis à un rayonnement latéral provenant du SiC est comparée aux équations théoriques en transitoire. Pour cela, les faces supérieures et inférieures sont isolées, et la conduc-

tivité thermique est supposée suffisante pour considérer que la température est homogène dans l'échantillon. Il peut être considéré que l'équation de diffusion de la chaleur pour du rayonnement est de la forme :

$$m.\mathrm{C}_p.\frac{d\mathrm{T}}{dt} = k_{ray}.\sigma.\mathrm{S}_{lat}({\mathrm{T}_\infty}^4 - \mathrm{T}^4) \tag{3.64}$$

Dans l'équation, k_{ray} est une constante qui tient compte de la géométrie, de l'émissivité de l'échantillon et du suscepteur, et donc du facteur de forme comme explicité dans l'équation 3.48. En faisant un changement de variable $\mathrm{X} = \frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T}_\infty}$ et $d\mathrm{X} = \frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{T}_\infty}$ l'équation devient alors :

$$\begin{gathered}\frac{d\mathrm{X}}{\left(\mathrm{X}^4-1\right)} = -\mathrm{A}.dt \\ \textbf{avec } \mathrm{A} = \frac{k_{ray}.\sigma.\mathrm{S}_{lat}}{m.\mathrm{C}_p}.{\mathrm{T}_\infty}^3\end{gathered} \tag{3.65}$$

Il reste alors à décomposer cette fraction en éléments simples afin de pouvoir calculer l'intégrale. Après décomposition et identification des facteurs le terme devient :

$$\int \frac{d\mathrm{X}}{\left(\mathrm{X}^4-1\right)} = -\frac{1}{4}\int \frac{d\mathrm{X}}{(\mathrm{X}+1)} + \frac{1}{4}\int \frac{d\mathrm{X}}{(\mathrm{X}-1)} - \frac{1}{2}\int \frac{d\mathrm{X}}{(\mathrm{X}^2+1)} \tag{3.66}$$

Après intégration des termes, l'équation différentielle de la chaleur revient à résoudre l'équation linéaire 3.67.

$$-\frac{1}{4}ln\left|\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T}_\infty}+1\right| + \frac{1}{4}\ln\left|\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T}_\infty}-1\right| - \frac{1}{2}\arctan\left(\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T}_\infty}\right) = -\mathrm{A}.t + \mathrm{B} \tag{3.67}$$

$$\mathrm{A} = \frac{k_{ray}.\sigma.\mathrm{S}_{lat}}{m.\mathrm{C}_p}.{\mathrm{T}_\infty}^3 \tag{3.68}$$

$$\mathrm{B} = -\frac{1}{4}ln\left|\frac{\mathrm{T}_{ini}}{\mathrm{T}_\infty}+1\right| + \frac{1}{4}\ln\left|\frac{\mathrm{T}_{ini}}{\mathrm{T}_\infty}-1\right| - \frac{1}{2}\arctan\left(\frac{\mathrm{T}_{ini}}{\mathrm{T}_\infty}\right) \tag{3.69}$$

Dans le membre de gauche correspondant de l'équation 3.67, la température T (en K) est la température moyenne obtenue grâce au modèle thermique, puis tout le membre est calculé. Ensuite il est comparé au profil linéaire attendu par le membre de droite $(\mathrm{B}-\mathrm{A}.t)$ calculé de manière analytique. Les simulations sont effectuées avec les propriétés thermiques constantes, un maillage de 15 par 15, une température initiale de 20°C, une température de SiC de 1500°C, une émissivité de 0,1 et une constante $k_{ray} = 1,9760.10^{-4}$ (calculée à partir des données géométriques), pas de convection et pas de production volumique. Les échanges par rayonnement se font uniquement par la paroi latérale.

Les deux membres ainsi que l'écart entre les membres sont tracés sur la figure 3.26. L'objectif est de vérifier l'équation 3.70. Les résultats de ce test sont représentés sur la figure 3.26. La différence entre les résultats du modèle et l'équation analytique est de l'ordre du résidu et toujours inférieure à 1%. Il est possible de conclure que les échanges par rayonnement sont bien pris en considération dans le modèle thermique. Par conséquent il est possible de considérer que les températures fournies par le modèle sont bien solutions de l'équation 3.70.

$$\underbrace{-\frac{1}{4}ln\left|\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T}_\infty}+1\right| + \frac{1}{4}\ln\left|\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T}_\infty}-1\right| - \frac{1}{2}\arctan\left(\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T}_\infty}\right)}_{\text{extrait du modèle thermique}} + \underbrace{\mathrm{A}.t-\mathrm{B}}_{\text{calculé analytiquement}} = 0 \tag{3.70}$$

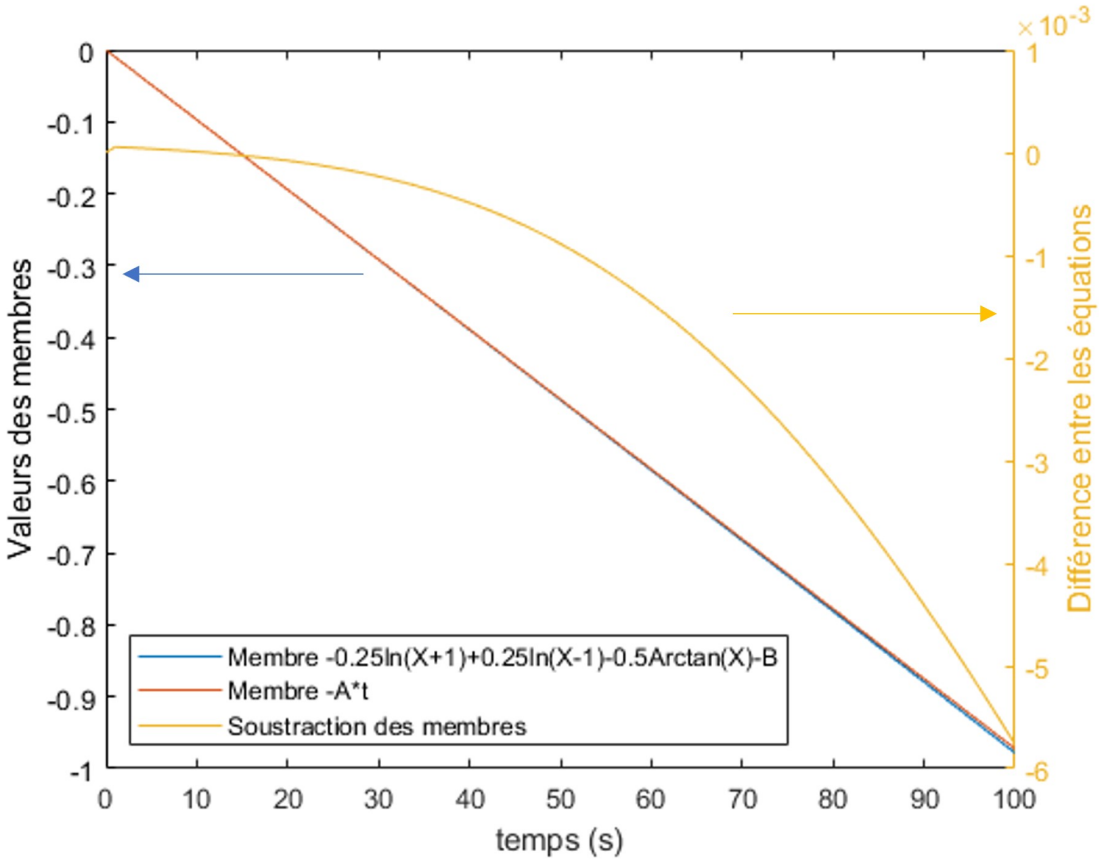


FIGURE 3.26 – Evolution temporelle des membres de l'équation 1.70 et écart entre ces derniers

En plus de comparer le profil attendu à l'évolution temporelle, l'énergie transmise par rayonnement est comparée à l'échauffement du matériau. L'énergie transmise par rayonnement pendant un intervalle de temps Δt est calculé par :

$$\int_{t_0}^{t} \Phi_{ray} dt = \int_{t_0}^{t} k_{ray} \left(T_{SiC}^4 - T^4 \right) dt \textbf{ avec T en K} \tag{3.71}$$

et celle due à l'élévation de température par :

$$\Delta E = \int_{T_0}^{T_f} m.C_p.dT \textbf{ avec T en K} \tag{3.72}$$

Pour cela, l'évolution de la température est simulée par le modèle thermique sur MATLAB et l'intégrale est calculée à partir des relevés de températures à chaque instant. L'évolution de l'échauffement est également tracée en parallèle :

T_0 (K)	293	293	293	293
T_f (K)	372.99	673	1273	1773
Φ_{ray} (W)	106,04	504,09	1301,78	1972,42
ΔE (W)	106,17	504,38	1300,78	1964,44
écart relatif (%)	-0,12	-0,06	-0,08	0,40

On constate que l'écart estimé entre le flux rayonné et l'échauffement est très faible (inférieur à 1%). Par conséquent, nous pouvons conclure que la simulation permet de bien estimer l'évolution de la température suite à des échanges par rayonnement. L'écart

a tendance à augmenter avec la température. Néanmoins, la température de 1500 °C est proche des limites du domaine d'étude.

D Etude de sensibilité

1 Sensibilité à la dépendance en température de la capacité thermique

Avec la large plage de température, il n'est pas possible de considérer que la capacité thermique reste constante avec la température. La thermodépendance de celle-ci est donnée selon l'équation 3.21. Il est donc d'autant plus important de vérifier si les résultats obtenus sont en accord avec les résultats attendus et de quantifier l'impact de la variation du C_p en fonction de la température et du temps.
Pour cela, un flux par production P est imposé pendant un intervalle de temps Δt, pour obtenir une variation d'énergie théorique ΔE_t. L'échantillon est supposé isolé de l'extérieur, il n'y a donc pas de convection, de rayonnement ni de conduction à l'extérieur. Cet accroissement est ensuite comparé à une élévation d'énergie calculée à partir des températures issues du modèle nodal ΔE_m :

$$\begin{aligned} \Delta E_t &= P.\Delta t \\ \Delta E_m &= m.\int_{T_0}^{T_f} C_p(T)dT \end{aligned} \tag{3.73}$$

Les calculs sont faits pour une production volumique de $1.10^6 W.m^{-3}$ pendant un intervalle de temps de 10 secondes à 60 secondes, avec des températures initiales de 50°C à 1500°C. Pour des raisons de clarté, seul le cas avec une température de 1500°C est indiqué ici. L'écart relatif correspond à :

$$écart(\%) = 100.\frac{\Delta E_t - \Delta E_m}{\Delta E_t} \tag{3.74}$$

Δt (s)	écart relatif %
10	0,0048
30	0,0048
60	0,0047

TABLEAU 3.4 – Evolution de l'écart relatif de gain énergétique en prenant en compte la thermodépendance du C_p en fonction du temps de maintien

Les résultats montrent que la prise en compte de la dépendance en température de la capacité thermique est en adéquation avec les résultats attendus. L'écart relatif reste extrêmement faible quel que soit le temps de maintien de la puissance volumique.

2 Sensibilité à la dépendance en température de la conductivité thermique

Comme pour la capacité thermique massique, la large gamme de température ne permet pas de considérer que la conductivité thermique reste constante pendant le chauffage. Par conséquent les corrélations, choisies à partir de l'étude bibliographique, permettent de quantifier l'évolution de cette grandeur en fonction de la température. Dans les cas de validations précédents, un cas avec une conductivité thermique constante a

été effectué pour voir si la conduction était bien quantifiée par le code. Maintenant, des cas avec une conductivité thermique thermodépendante sont effectués. La face latérale est isolée, et les faces inférieures et supérieures sont soumises à des échanges (h_{conv} = 1000W.m^{-2}.K^{-1}) avec des fluides à des températures fixées.
Deux grandeurs sont comparées :

— le flux par convection sur la face inférieure : $\phi_{conv,inf} = h_{conv,inf}.\mathrm{S}.(\mathrm{T}_{f1} - \mathrm{T}_1)$

— le flux par convection sur la face supérieure : $\phi_{conv,sup} = h_{conv,sup}.\mathrm{S}.(\mathrm{T}_2 - \mathrm{T}_{f2})$

— le flux par conduction dû aux conditions limites de convection, celui-ci est évalué par :

$$\phi_{cond} = -\lambda.\overrightarrow{grad}(\mathrm{T}).\vec{u}_z \approx \lambda_{moyen}\frac{\mathrm{T}_2 - \mathrm{T}_1}{\mathrm{H}} \approx \int_{\mathrm{T}_1}^{\mathrm{T}_2}\frac{\lambda(\mathrm{T})}{\mathrm{H}}d\mathrm{T} \tag{3.75}$$

En régime permanent, les flux doivent normalement être tous égaux. Les simulations sont lancées pour plusieurs températures limites, et les résultats de la comparaison des flux sont récapitulés dans le tableau :

T_{f1} **en** °C	50	250	800	1300
T_1 **en** °C	138	351	862	1355
T_{f2} **en** °C	250	500	1000	1500
T_2 **en** °C	168	410	941	1445
ϕ_{cond} (W)	80480,59	90662,57	57528,20	52510,30
ϕ_{conv} (W)	80479,53	90658,98	57526,38	52509,74
erreur relative (%)	-0,001	-0,004	-0,003	-0,001

TABLEAU 3.5 – Comparaison des flux par conduction et par convection, conductivité thermique dépendante de la température

L'écart entre les flux est très faible selon les résultats du tableau 3.5. Il est donc possible de dire que la dépendance de la conductivité thermique est bien prise en compte.

3 Influence du pas de temps

Pour ce cas d'étude, un échange par convection sur la paroi supérieure est imposé avec une température de 1700°C et avec un coefficient de convection h_2 = 1000W.m^{-2}.K^{-1} et les autres faces sont isolées. Ensuite différents calculs sont lancés avec des pas de temps différents entre chaque itération. Les résultats sont rassemblés sur la figure 3.27. Ceux-ci montrent que le pas de temps influence grandement les résultats. En effet pour un pas supérieur à 1s il apparait des oscillations pour la température aux noeuds, jusqu'à des écarts de 50% au temps de 10s. A contrario, il est possible que l'écart entre $dt = 1s$ et $dt = 0.1s$ est négligeable avec des valeurs inférieures à 1%.
Afin d'optimiser le temps de calcul, dans la mesure où les résultats sont faiblement impactés et pour représenter correctement la réalité expérimentale, un pas de 1s est fixé dans la modélisation thermique. La résolution implicite devrait nous permettre de nous affranchir du pas de temps. Néanmoins, ici on observe des irrégularités qui proviennent du fait que certaines propriétés du modèles sont estimées au pas de temps $l+1$ à partir des données à l'instant l. Donc plus le pas de temps est long, plus la source d'instabilité peut être importante. C'est surtout le cas aux premiers instants.

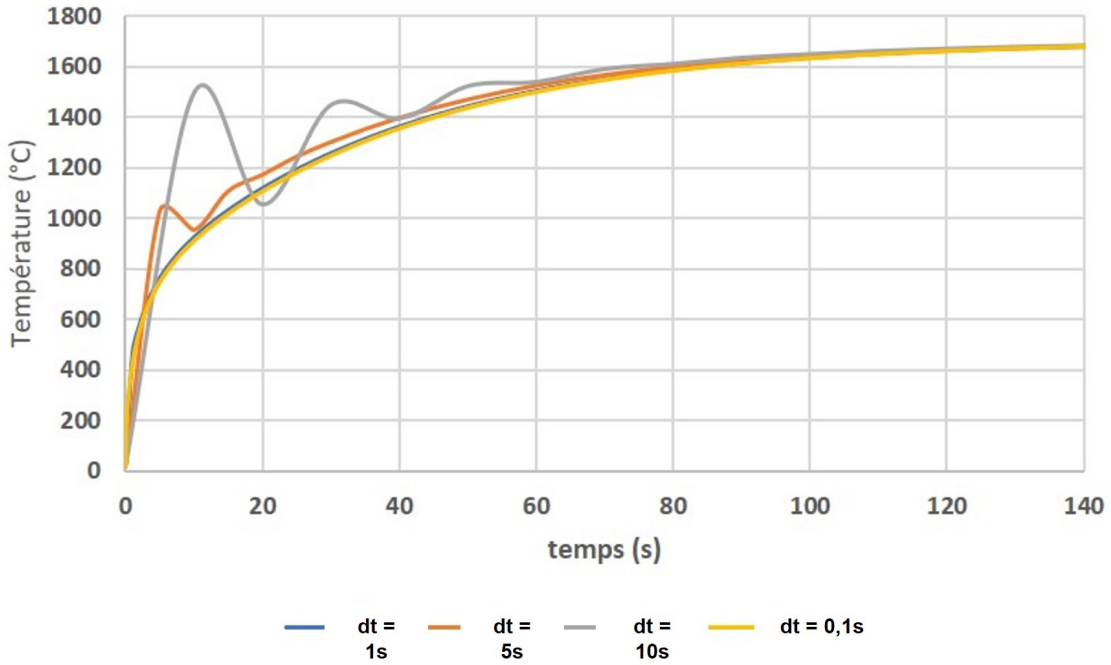


FIGURE 3.27 – Influence du pas de temps, pour un échange par convection sur la face supérieure $h_2 = 1000\text{W}.m^{-2}.\text{K}^{-1}$

4 Sensibilité au maillage

Ici l'influence de la densité du maillage est étudiée. Pour cela, des échanges par convection sont réalisés sur les faces supérieures et inférieures ($h = 1000\text{W}.m^{-2}.\text{K}^{-1}$) avec des températures de fluides imposées ($\text{T}_{f1} = 20°\text{C}$ et $\text{T}_{f2} = 200°\text{C}$). Pour chaque calcul, les valeurs de M et N varient et l'impact sur les résultats est étudié. Les températures de parois calculées selon les équations théoriques sont comparées aux résultats du code. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.6. En parallèle, le temps de calcul total pour d'autres simulations est donné dans la figure 3.28 toujours en fonction du maillage M et N.

M,N	T1 (°C)	T1calculée	erreur %	T2 (°C)	T2calculée	erreur %
3	168	170	1,19	52	50	-3,85
5	169,1	170	0,53	50,95	50	-1,86
7	169,3	170	0,41	50,65	50	-1,28
9	169,5	170	0,29	50,51	50	-1,01
11	169,6	170	0,24	50,42	50	-0,83
13	169,6	170	0,24	50,35	50	-0,70
15	169,7	170	0,18	50,3	50	-0,60
21	169,8	170	0,12	50,21	50	-0,42
25	169,8	170	0,12	50,18	50	-0,36
31	169,9	170	0,06	50,15	50	-0,30
41	169,9	170	0,06	50,11	50	-0,22
61	169,9	170	0,06	50,07	50	-0,14

TABLEAU 3.6 – Evolution de l'écart entre la température modélisée et celle attendue

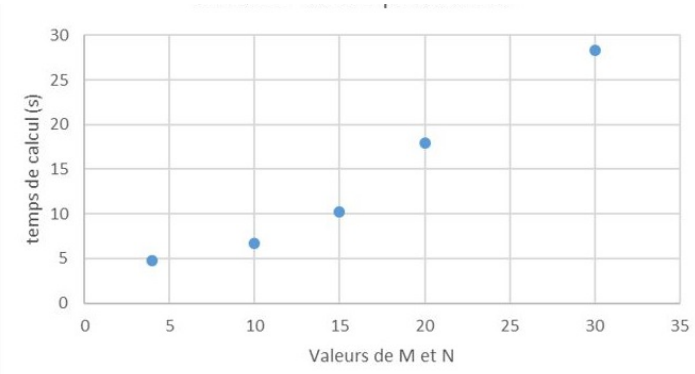


FIGURE 3.28 – Evolution du temps de calcul en fonction du maillage

Les résultats montrent que pour un maillage grossier, l'erreur commise s'élève jusque 4% de la température attendue. Puis, l'erreur commise diminue quand le maillage se densifie. Pour le temps de calcul, on remarque qu'il augmente de manière non linéaire avec le maillage. Par exemple en passant d'un couple M, N à 15 à une valeur de 20, le temps de calcul total est presque doublé.
Afin de trouver un compromis entre le temps de calcul et la précision des résultats un couple [M;N] = 15 est choisi. Le temps de calcul reste tout de même assez court pour la modélisation thermique. Néanmoins, le couplage thermomécanique risque de multiplier le temps global de manière significative, par conséquent l'optimisation en choisissant un temps de calcul thermique court est nécessaire.

IV Utilisation et validation du modèle thermique

Grâce aux études menées préalablement, il est possible de considérer que notre modèle thermique permet de bien modéliser l'évolution de température théorique selon diverses conditions aux limites d'échanges. Il est alors nécessaire de comparer ces résultats à des relevés expérimentaux réalisés pendant le frittage.

A Hypothèses d'études

Dans le cadre de ce chapitre, nous ferons l'hypothèse que les propriétés structurales de l'échantillon n'évoluent pas avec la montée en température. De plus, nous ferons l'hypothèse que la production d'énergie par absorption des micro-ondes par l'alumine est négligeable.
Maintenant que les conditions aux limites ont été estimées dans les parties précédentes, il est légitime de se demander si la température dans l'échantillon pendant le frittage peut être considérée comme homogène. Pour cela, le nombre de Biot Bi est approximé. Il compare le temps de convection par rapport au temps de conduction dans l'échantillon et s'exprime par :

$$\mathrm{B}i = h.\frac{\mathrm{X}}{\lambda} \tag{3.76}$$

Avec h le coefficient d'échange par convection (en W.m^{-2}.K^{-1}), X (en m) une grandeur caractéristique ici le rayon de l'échantillon et λ la conductivité thermique (en W.m^{-1}.K^{-1}).
Il a été montré que l'échange majoritaire est réalisé par rayonnement. Un coefficient

h_{global} est posé et représente un coefficient d'échange par rayonnement et convection sur la face latérale de l'échantillon selon :

$$h_{global} = h_{convection} + h_{rayonnement} \tag{3.77}$$

Avec :

$$h_{rayonnement} = \frac{1}{S_1} \frac{\sigma_{ray}}{\frac{1-\varepsilon_1}{S_1.\varepsilon_1} + \frac{1}{S_1.F_{12}} + \frac{1-\varepsilon_2}{S_2.\varepsilon_2}} \frac{{T_{SiC}}^4 - {T_{echantillon}}^4}{T_2 - T_1} \tag{3.78}$$

En supposant que l'écart de température entre le SiC et l'échantillon reste de l'ordre de 100 K, en se plaçant à un stade initial et à un stade final du frittage, à partir des corrélations sur la conductivité thermique et l'hypothèse que $h_{convection} \leq 20 W.m^{-2}.K^{-1}$, le tableau 3.7 détaille le calcul du nombre de Biot :

$T_{echantillon} = T_1$ (K)	1223	1823
$T_{suscepteur} = T_2$ (K)	1323	1923
Densité relative	0.6	0.95
Porosité relative	0.4	0.05
λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	1.78	5.29
h_{global} ($W.m^{-2}.K^{-1}$)	141	388
X (m)	0.0065	0.0055
Bi	0.49	0.39

TABLEAU 3.7 – Estimation du nombre de Biot pour deux stades du frittage

Grâce à ces approximations, le nombre de Biot est supérieur à 0.1. Il n'est pas possible de faire l'hypothèse du corps thermiquement mince et de supposer que la température est homogène dans l'échantillon. Le modèle thermique a bien une utilité, et il devrait exister des gradients thermiques au sein de l'échantillon.
Néanmoins, l'ordre de grandeur de Bi reste proche de 0.1, les gradients ne devraient donc pas être importants. Dans le cadre de l'établissement d'un modèle structurel comme dans le chapitre 4, il pourra être possible, en première approximation de considérer la température globalement homogène dans l'échantillon.

B Comparaison de relevés thermiques

L'objectif de cette partie est de comparer les résultats du modèle thermique avec des relevés de température au moment du frittage.

1 Présentation des observations thermiques

Avec l'estimation du nombre de Biot (cf. tableau 3.7), il semblerait que la température au sein de l'échantillon soit presque homogène, en première approximation. Afin de vérifier cette hypothèse, des observations avec une caméra thermique ont été faites.
La caméra utilisée est une caméra infrarouge Optris PI1M, elle fonctionne sur une plage de 450 à 1800 °C, sur une plage spectrale de 0,85 à 1,1 µm. La plage de température permet de visualiser l'évolution de la température pendant l'ensemble du cycle de frittage.
Pour les observations, la caméra est placée au-dessus de la cheminée de la cavité du micro-ondes de manière perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Le pyromètre monochromatique est placé en parallèle de la caméra afin de contrôler le cycle thermique

et donc la puissance incidente du micro-ondes. Le système à fritter reste le même et est toujours composé du suscepteur, de l'échantillon et de la boite en alumine fibreuse. Seul le chapeau disposé sur la face supérieure de l'échantillon est modifié. Un trou plus large est réalisé afin d'observer une section de la surface de l'échantillon plus importante. Une petite encoche est également réalisée au-dessus du SiC afin d'observer également une petite zone du suscepteur. Le chapeau de la boite peut être observé sur la figure 3.29.

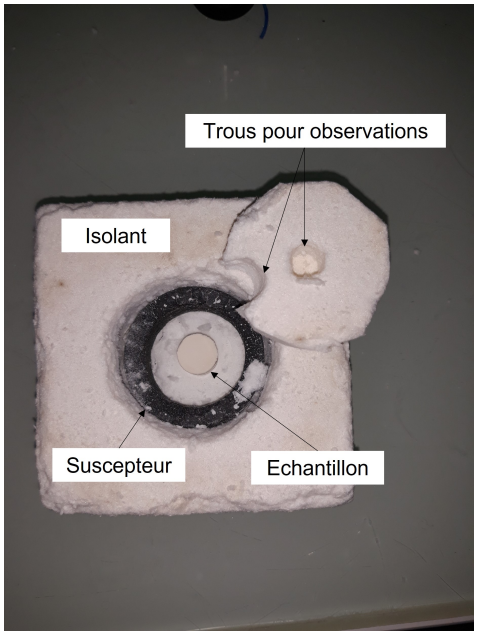


FIGURE 3.29 – Modification du dessus de la boite pour les observations thermiques

Avec le dispositif, des relevés de température sont faits sur l'échantillon et le SiC pendant le frittage. Plusieurs conditions de rampes et de températures, détaillées ci-après, sont utilisées. Après frittage, les images sont traitées et des relevés sur plusieurs zones (cf. figure 3.30) sont réalisés. Ainsi les zones relevées sont :

— une mesure ponctuelle sur le centre ;

— des mesures ponctuelles sur les extrémités (nommées haut, bas, gauche, droit) ;

— une mesure ponctuelle sur le SiC ;

— une mesure d'une zone circulaire sur l'échantillon (valeur moyenne sur la zone) ;

— une mesure d'une zone circulaire sur le SiC, de taille relativement restreinte.

Un exemple d'image est présenté sur la figure 3.31 . Cette image provient d'une montée en température au micro-ondes sur une pastille d'alumine CT3000SG selon une rampe de $2,5°C/s$. Les températures en fonction du temps et de la position peuvent être exportées et exploitées ensuite sur un tableur.

Les premières images, tendent à montrer que l'hypothèse d'un problème axi-symétrique est tout à fait valable dans notre configuration.

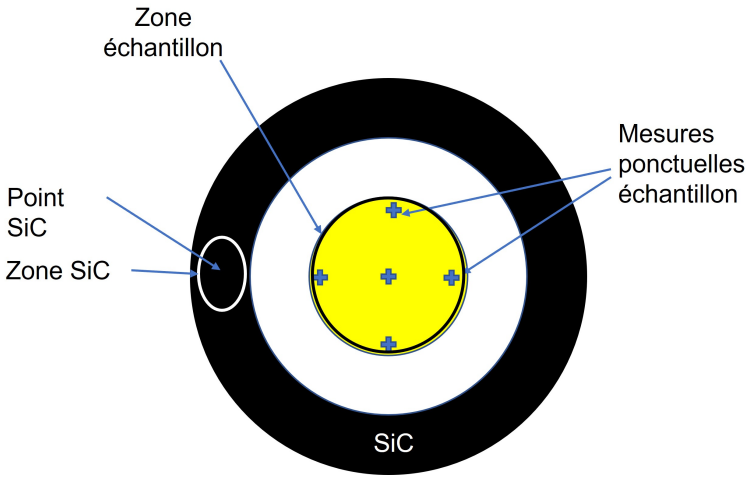


FIGURE 3.30 – Récapitulatif des zones mesurées pendant les observations à la caméra thermique

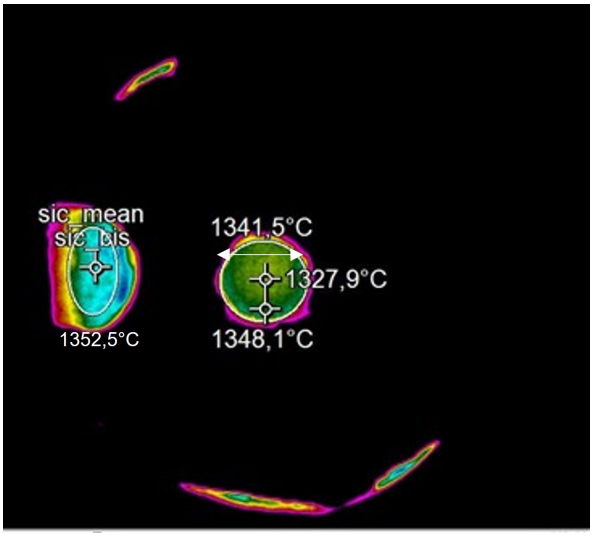


FIGURE 3.31 – Pointé à la caméra thermique sur le système pendant le frittage MW, début de frittage, rampe 2.5°C/*s*

2 Observations

Dans cette partie, 3 essais d'observations sont présentés. Les mesures sont réalisées pendant le chauffage par micro-ondes. La régulation de température avec le pyromètre se fait par un pointé sur le SiC ($\varepsilon_{SiC} = 0,9$) et la montée en température de l'alumine ($\varepsilon_{Al_2O_3} = 0,8$) selon les conditions aux limites du SiC est suivie. Par ce biais, le SiC est utilisé comme conditions aux limites comme pour la modélisation thermique. Grâce à ces essais il pourra être possible de voir s'il existe, ou non, une relation entre la température du suscepteur et l'échantillon.
Le premier essai consiste à utiliser une pastille déjà frittée afin de pouvoir supposer que sa densité ne peut plus évoluer, ou alors de manière peu significative. La rampe utilisée est de 2,5°C/*s* de la température ambiante à environ 1550 °C. L'acquisition de la caméra n'est débutée qu'à 500 °C. Le relevé des température des zones est présenté sur la figure 3.32.

Sur la figure 3.32, il est possible de constater que tous les relevés de température sont quasiment confondus. La mesure sur le SiC et sur le centre de l'échantillon est également

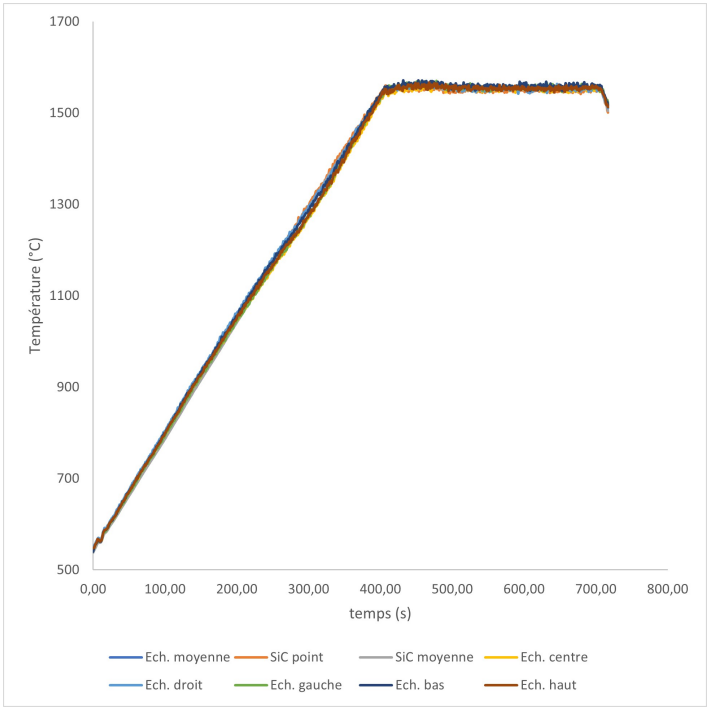


FIGURE 3.32 – Relevés de températures à la caméra thermique sur une alumine déjà frittée, rampe 2.5°C/s

quasiment équivalente. Il semblerait donc que l'écart de température pendant la régulation soit très faible. Une modification de la température du SiC semble donc impacter de manière équivalente l'échantillon sur toute sa surface.
La figure 3.33 représente les écarts de température (moyenne mobile) entre le SiC et la zone indiquée de l'échantillon. Il est possible de remarquer sur celle-ci que l'écart de température entre le SiC et l'échantillon est de l'ordre de la dizaine de degrés. Un maximum d'écart peut être constaté vers 300 s (soit une température de 1300 ° C environ) avec un écart de 30°C. Il pourrait être possible qu'une légère densification s'effectue à cette température, modifiant la conductivité thermique. La figure 3.34 représente les écarts de température (moyenne mobile) entre deux zones de l'échantillon. Celle-ci a pour but de mettre en évidence d'éventuels gradients thermiques au sein même de l'échantillon. Les nuages de points (cf. figure 3.34) montrent que la dispersion de l'écart de températures reste globalement assez limité sur un intervalle de $[-30;25]$° C. Grâce aux deux figures précédentes, il pourrait être possible de supposer que, au vu des incertitudes de mesures et d'estimation des émissivités, les écarts de températures suscepteur/échantillon et les écarts de températures au sein de l'échantillon sont négligeables, même pour une rampe rapide de 2,5 °C/s au micro-ondes. Si cela se confirme pour les autres rampes, il serait possible de considérer que la température est homogène en surface de l'échantillon pour ces conditions de dimension et de propriétés thermiques.

Le même travail d'observation à la caméra thermique a été effectué pour une rampe de 1°C/s. Cette fois, la pastille n'a pas été frittée au préalable afin de voir si des modifications de propriétés structurales peuvent influer sur les profils de températures relevés. La mesure s'étend de 450°C à environ 1650°C. La régulation du micro-ondes automatique se fait par un pointé au pyromètre sur le SiC ($\varepsilon = 0,9$). La figure 3.35 représente les mesures de température sur toutes les zones précédemment citées (échantillon et suscepteur). En regardant ces profils, il est possible de noter qu'ils ont tous la même tendance. L'évolution

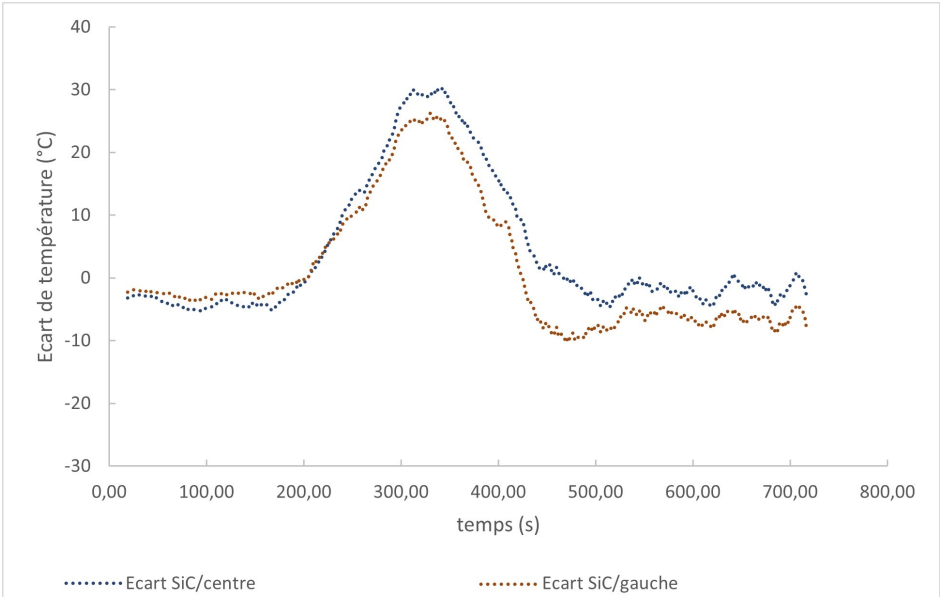


FIGURE 3.33 – Ecart de température entre le Suscepteur et la zone de l'échantillon indiquée

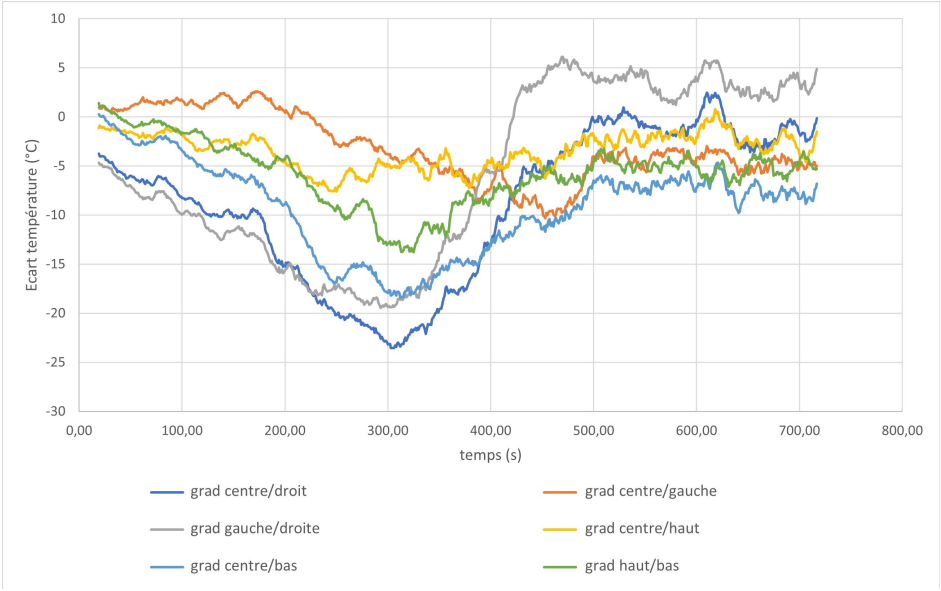


FIGURE 3.34 – Ecart de température entre les différentes zones de l'échantillon

de température est globalement linéaire. Il semble cependant qu'un écart de température soit à noter mais il reste assez limité aux alentours de 50°C. Une légère inflexion des courbes concernant l'échantillon est relevée vers 1250°C. Cette inflexion pourrait être due à une dérive du micro-ondes dans la régulation, ou alors à un changement de propriétés du matériau pendant le frittage. En effet, cette température coincide plus ou moins avec une évolution significative du frittage. La densité relative commence à atteindre les 65%. Celle-ci peut influer sur la conductivité thermique (cf. éq 3.27). En augmentant la densité relative avec le frittage, la conductivité thermique augmente et pourrait permettre de diminuer l'écart de température au sein de l'échantillon. Encore une fois, les écarts de température en surface ne sont pas significatifs vis-à-vis des incertitudes de mesure, il pourrait être possible de considérer que la température est homogène en surface de l'échantillon.

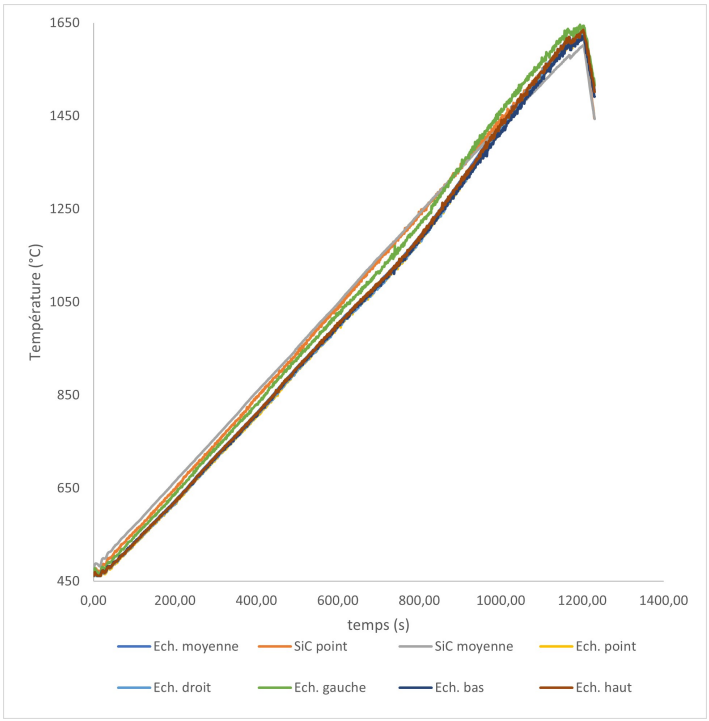


FIGURE 3.35 – Relevés de températures à la caméra thermique sur une alumine non frittée préalablement , rampe 1°C/s

Afin d'observer le comportement du matériau en situation "réelle" de frittage, un cycle thermique plus complexe est appliqué avec une régulation de température sur l'échantillon ($\varepsilon = 0,8$). Il est composé d'une montée à 1,5 °C/s, d'un palier d'une minute à 750 °C, d'une montée à 2 °C/s jusqu'à 1550 °C et une coupure des micro-ondes pour un refroidissement naturel. Les relevés de température sont tracés sur la figure 3.36. Toutes les observations faites précédemment sont encore valables. Globalement les écarts de température SiC/échantillon et sur les différentes zones de l'échantillon sont sur une plage très restreinte de 30 °C. Avec les incertitudes de mesure liées à la caméra, il est encore possible de supposer que la température est globalement uniforme en surface de l'échantillon.

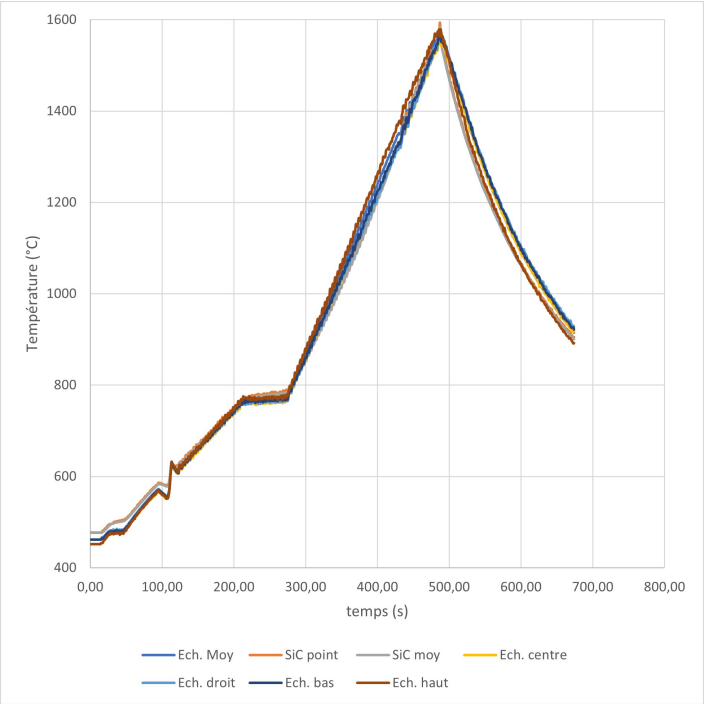


FIGURE 3.36 – Relevés de températures à la caméra thermique sur une alumine non frittée préalablement , cycle thermique complet

3 Comparaison avec le modèle thermique

Pour cette partie, la modélisation thermique est utilisée telle que décrite dans les paragraphes précédents. Une simulation est réalisée pour simuler un chauffage par MO (avec une production volumique uniforme à $P_v = 1.10^6 W.m^{-3}$). Dans ce chapitre, la densité relative ainsi que les dimensions sont gardées constantes au cours du chauffage. Par conséquent, seule la température modifie la conductivité thermique et la capacité calorifique massique.
Pour l'essai numérique avec la rampe de 2,5°C/s, une simulation est effectuée de 500°C à 1550°C avec un temps de palier de 100 secondes. Cet essai numérique est effectué en premier car cette rampe est la rampe la plus rapide observée. Si des gradients thermiques sont présents, il est fort probable qu'ils soient mis en évidence par cette simulation. Les relevés de température étant réalisés sur une pastille déjà frittée, la densité relative est fixée à 0,95 et les dimensions correspondantes à cette densité pour la simulation sont $R = 0,0054m$ et $H = 0.0084m$. Le tableau 3.8 récapitule les principaux paramètre utilisés pour la simulation dans ce cas. Après calculs, plusieurs informations peuvent être extraites :

— le profil de température au cours du temps pour plusieurs noeuds

— l'écart de température sur la face supérieure entre le noeud du milieu et le noeud sur la peau (cf. figure 3.37)

— les cartographies des températures en chaque noeud à des instants choisis (cf. figure 3.37)

Cette liste est non-exhaustive et bien d'autres informations pourraient être utilisées (variation des propriétés thermiques, variation des flux,...).

Paramètres variables	
Cp variable?	OUI
λ variable?	OUI
Conditions initiales	
densité initiale	0.95
diam de grain (m)	1.25e-07
H_0 (m)	0.0084
R_0 (m)	0.0054
Maillage	
M	15
N	15
P (MxN)	225
Conditions températures	
Température initiale (°C)	500
T inférieure (°C)	500
T latérale (°C)	500
T supérieure (°C)	500
T SiC (°C)	1550
h inférieur (W/m²/K)	2
h latéral (W/m²/K)	25
h supérieur (W/m²/K)	5
émissivité latérale	0,8
émissivité supérieure	0,8
émissivité SiC	0,9
production (W/m^3)	1,00E+06
Données temporelles	
temps total (s)	1150 s
dt Matlab (s)	1
rampe (°C/s)	2.5

TABLEAU 3.8 – Principaux paramètres utilisés pour la simulation

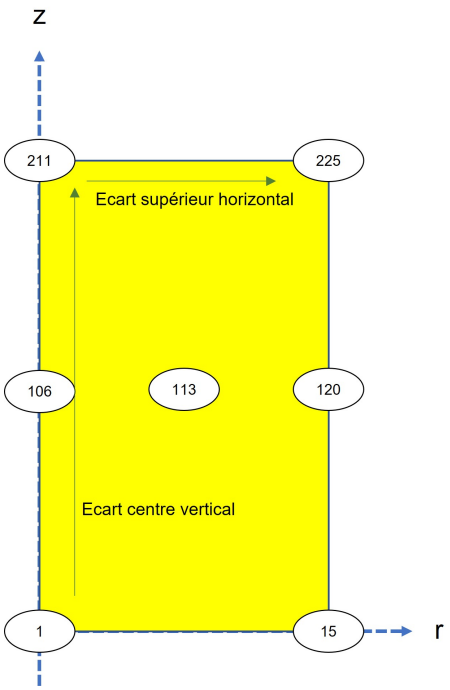


FIGURE 3.37 – Notation utilisée pour décrire les résultats des simulations

La figure 3.38 représente l'évolution des températures sur la surface de l'échantillon au centre (noeud 211) et sur la paroi (noeud 225), ainsi que l'évolution de la température du suscepteur (condition aux limites imposée dans Matlab). Il est possible de noter qu'en début de chauffe un écart se crée entre les températures du suscepteur et des noeuds. Par la suite cet écart diminue et reste inférieur à 50°C vers 900°C. Sur la fin du frittage vers

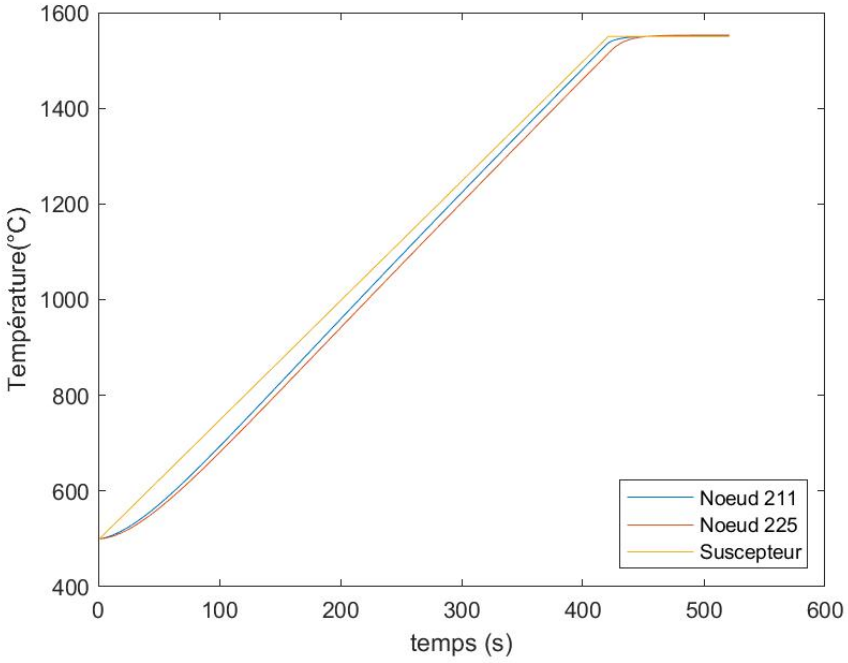


FIGURE 3.38 – Profils de températures simulées pour le suscepteur (condition limite imposée), les noeuds 211 et 225, rampe $2,5°C/s$

400s l'écart se réduit à moins de 30°C, jusqu'à devenir négligeable au moment du palier, où l'équilibre thermique semble atteint. L'écart initial peut provenir du fait qu'au début de la chauffe les échanges par rayonnement ne sont pas très importants étant donné qu'à l'état initial tout le système est à la même température. Avec la chauffe du SiC rapide les écarts de températures se creusent, amplifiant dès lors les échanges par rayonnement et par convection sur les faces latérales et supérieures.

Les figures 3.39, 3.40, 3.41 représentent respectivement une cartographie de la température sur une section de l'échantilllon à la moitié de la rampe, à la fin de la rampe et après 100s de palier à la température finale. On observe globalement la même répartition du champ thermique sur les figures 3.39 et 3.40. La peau de l'échantillon est plus chaude que le coeur. Cela provient du fait que la peau échange par rayonnement et par convection, tandis que c'est la conduction qui assure le transfert d'énergie de l'extérieur vers l'intérieur. La production volumique d'énergie n'est pas suffisante pour homogénéiser la température à l'intérieur ou inverser la distribution de température.
A l'inverse, comme observé sur la figure 3.41, la répartition de température est inversée. C'est le coeur qui est légèrement plus chaud que la peau, avec un écart de température inférieur à 5°C. A ce stade les échanges par rayonnement et par convection sont devenus négligeables. Alors la production volumique continue d'assurer le chauffage de l'ensemble de l'échantillon. Cependant celle-ci est limitée par la conduction qui assure alors le transfert du coeur vers les parois. Si les parois sont plus chaudes que l'environnement extérieur (suscepteur), les échanges se font alors dans l'autre sens. C'est-à-dire que c'est l'échantillon qui donne de l'énergie au système par rayonnement et convection. Un équilibre se crée alors entre ces conditions. La faible valeur de production n'a qu'un faible impact sur la distribution de température dans l'ensemble de l'échantillon.

Afin de quantifier les éventuels gradients thermiques au sein de l'échantillon, la figure

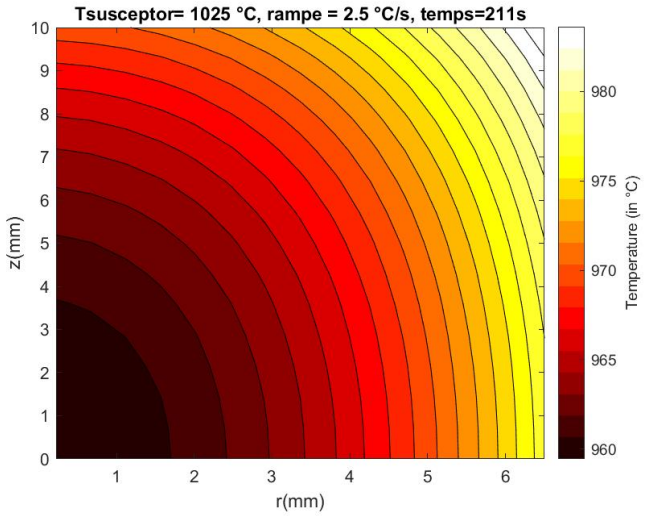


FIGURE 3.39 – Profil de température, rampe $2,5°C/s$, $T_{SiC} = 1025°C$, à la moitié de la rampe, t= 211 s

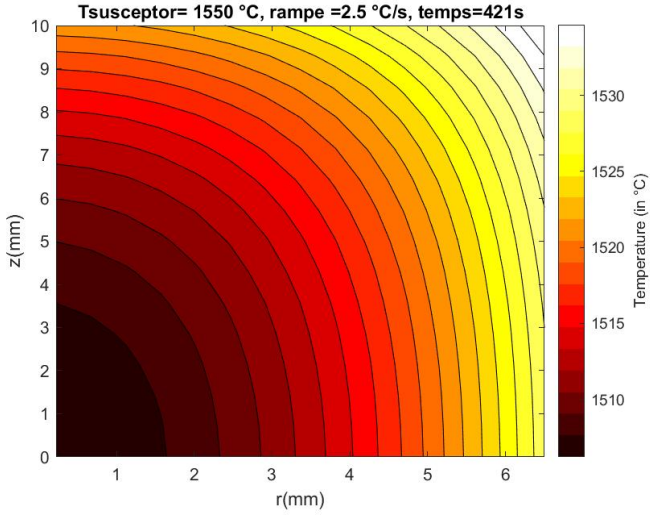


FIGURE 3.40 – Profil de température, rampe $2,5°C/s$, $T_{SiC} = 1550°C$, fin de la rampe, t=421 s

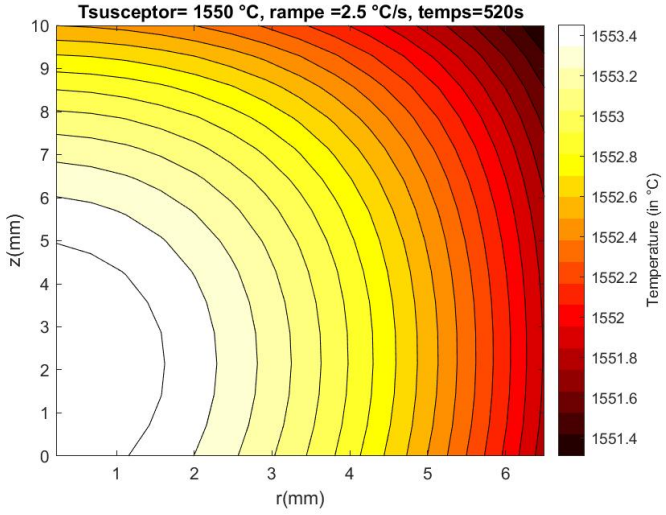


FIGURE 3.41 – Profil de température, rampe $2,5°C/s$, $T_{SiC} = 1550°C$, fin du palier, t=520 s

3.42 est tracée. Celle-ci représente l'écart de température entre les noeuds 1 et 211 (variation sur l'axe dans le sens de la hauteur), puis entre les noeuds 211 et 225 (variation sur la face supérieure dans le sens horizontal). Les résultats montrent que ces écarts de température sont très faibles en fonction du temps. L'écart maximum noté est de 15°C (pour une température de 1550 °C, soit 1%). Au moment du palier, il peut être noté que l'écart s'inverse car le coeur devient plus chaud que l'extérieur, mais reste très limité avec moins de 2°C d'écart.

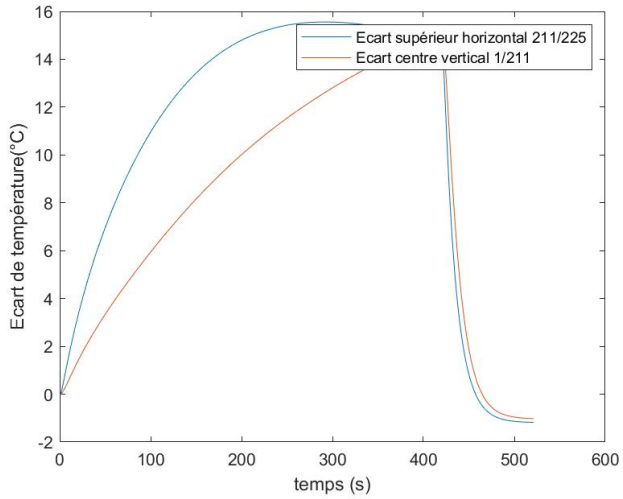


FIGURE 3.42 – Ecarts de température en fonction du temps entre les noeuds 211/225 et 1/211, rampe 2,5°C/*s*

La figure 3.43 reprend l'évolution de la température pour plusieurs noeuds. Il est possible de noter que le profil de température en fonction du temps pour chaque noeud reste dans un domaine restreint avec un écart inférieur à 15°C. De plus chaque profil évolue de la même manière. Cet argument, ainsi que les précédents pourraient donc nous permettre de supposer que la température est quasiment homogène dans l'échantillon, dans ces conditions de frittage. Une simulation avec une rampe de 1°C/*s* est réalisée,

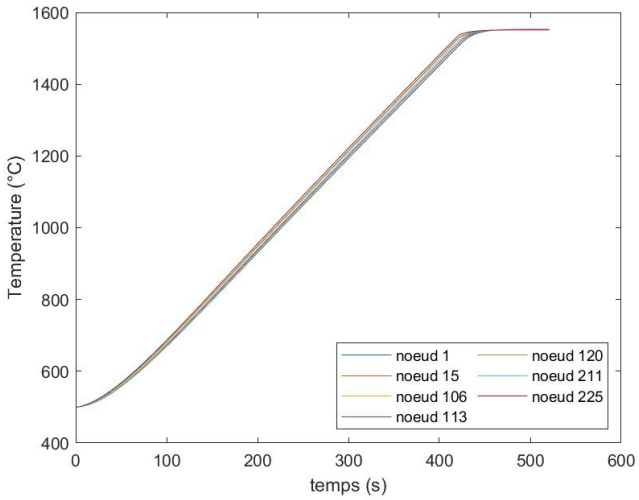


FIGURE 3.43 – Profils de températures simulés pour les noeuds 1, 15, 106, 113, 120, 211, 225, rampe 2,5°C/*s*

avec cette fois une densité relative de 0,58 (comme pour les observations à la caméra), R = 0.0065mm et H = 0.01m. Les figures 3.44, 3.45, 3.46, 3.47, 3.48 et 3.49 reprennent les même analyses que celles faites pour la rampe à 2,5°C/s. Le tableau 3.9 récapitule les paramètres utilisés pour cette simulation.

Paramètres variables	
Cp variable?	OUI
λ variable?	OUI
Conditions initiales	
densité initiale	0.58
diam de grain (m)	1.25e-07
H_0 (m)	0.01
R_0 (m)	0.0065
Maillage	
M	15
N	15
P (MxN)	225
Conditions températures	
Température initiale (°C)	500
T inférieure (°C)	500
T latérale (°C)	500
T supérieure (°C)	500
T SiC (°C)	1650
h inférieur (W/m²/K)	2
h latéral (W/m²/K)	25
h supérieur (W/m²/K)	5
émissivité latérale	0,8
émissivité supérieure	0,8
émissivité SiC	0,9
production (W/m^3)	1,00E+06
Données temporelles	
temps total (s)	variable
dt Matlab (s)	1
rampe (°C/s)	1

TABLEAU 3.9 – Tableau récapitulatif des principaux paramètres utilisés pour cette simulation

Dans la mesure où la rampe est plus lente que précédemment, la conduction a plus de temps pour s'effectuer au sein de l'échantillon. C'est pour cela que les écarts de températures observés sur les tranches mais aussi sur les profils temporels sont moins importants. Dès lors, quel que soit l'instant la température est plus homogène dans le système.

En faisant un bilan entre les simulations et les relevés de température faits à la caméra thermique, il est possible de noter une bonne adéquation entre les résultats théoriques et expérimentaux. Les résultats du modèles décèlent, dans la plus rapide des rampes, un écart maximal d'environ 15°C. Pour les observations, cet écart peut aller jusqu'à 30°C. Cette imprécision sur la mesure pourrait provenir du moyen de mesure (calibration de la caméra et qualité des observations) ou d'une mauvaise estimation quant à l'émissivité du matériau.
Néanmoins, compte tenu que l'écart relatif mesure/modèle reste inférieur à 5% il est possible de considérer que, pour cette configuration, le modèle thermique seul permet de bien prévoir l'évolution temporelle de la température en surface de l'échantillon.

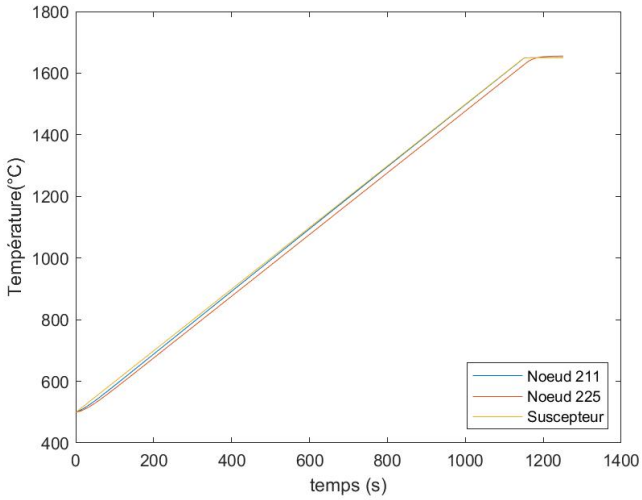


FIGURE 3.44 – Profils de températures simulés pour le suscepteur, les noeuds 211 et 225, rampe 1°C/s

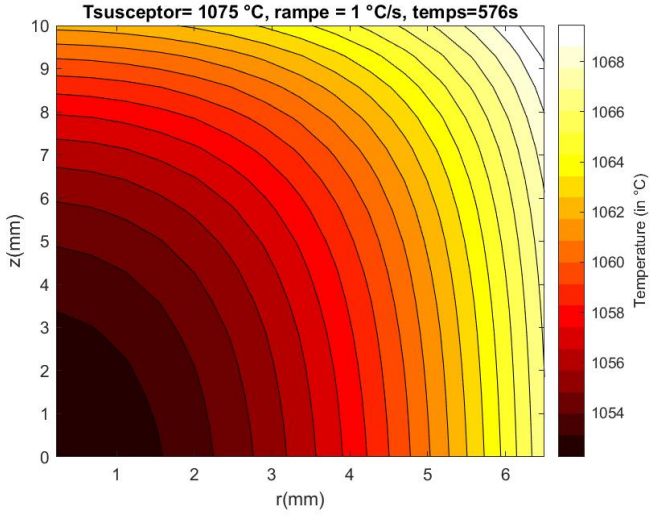


FIGURE 3.45 – Profil de température, rampe 1°C/s, T_{SiC} = 1075°C, à la moitié de la rampe, t= 576 s

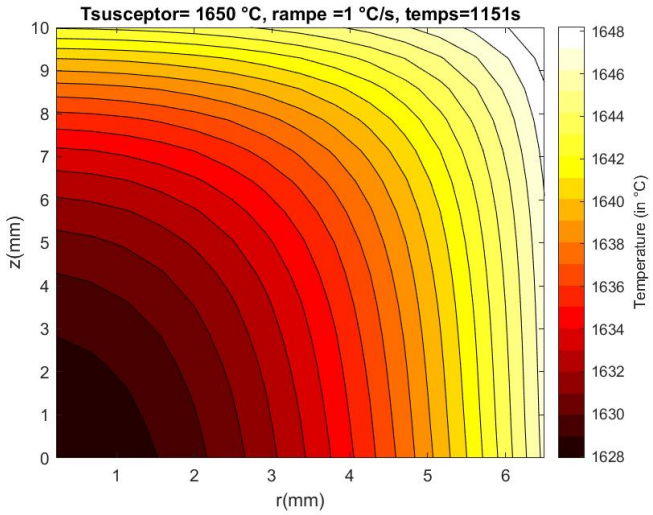


FIGURE 3.46 – Profil de température, rampe 1°C/s, T_{SiC} = 1650°C, à la fin de la rampe, t= 1151 s

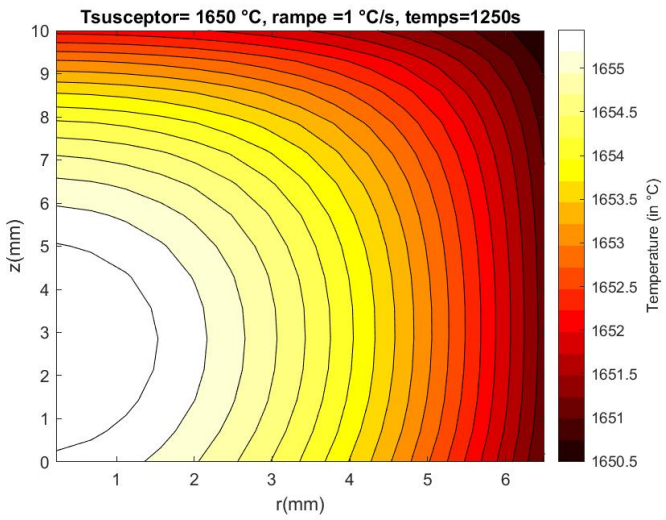


FIGURE 3.47 – Profil de température, rampe 1°C/s, T_{SiC} = 1650°C, à la fin du palier, t= 1250 s

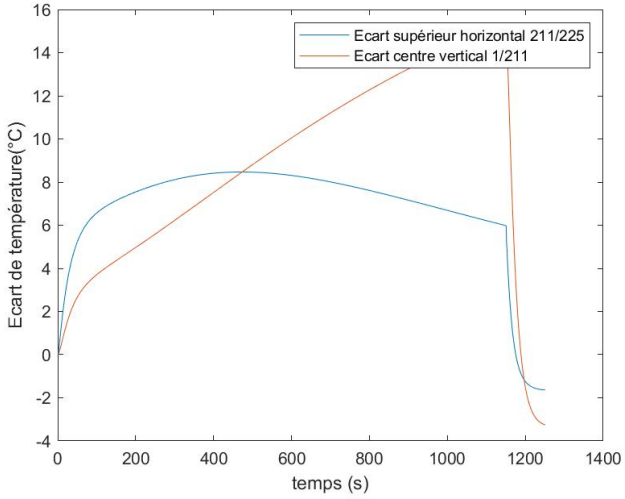


FIGURE 3.48 – Ecarts de température en fonction du temps entre les noeuds 211/225 et 1/211, rampe 1°C/s

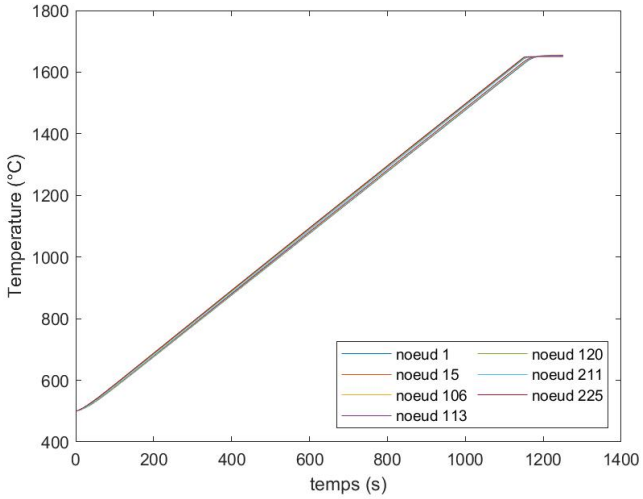


FIGURE 3.49 – Profils de températures simulés pour les noeuds 1, 15, 106, 113, 120, 211, 225, rampe 1°C/s

V Conclusion

Dans ce chapitre, le développement d'un outil numérique pour la modélisation du champ de température au sein d'un échantillon cylindrique d'alumine a été présenté. Le modèle a été réalisé sous Matlab, par méthode nodale. Le système cylindrique a été simplifié par un problème axisymétrique. Ce comportement axisymétrique a été vérifié par mesure de la température surfacique sur l'ensemble de l'échantillon par caméra thermique. La température peut donc être supposée quasi homogène.
La méthode nodale permet grâce à une analogie électrique (le réseau de noeuds thermiques est modélisé par un réseau de noeuds équivalent électrique). Un système matriciel tenant compte des échanges par convection, conduction, rayonnement et production a été mis en place. Un bilan d'énergie est réalisé sur chaque élément dans un système matriciel tenant compte des échanges par conduction, convection, rayonnement et par production volumique.

La capacité thermique de l'échantillon est constante puisque sa masse n'évolue pas. Seul son état de densification évolue (on négligera le peu d'influence de la capacité de l'air emprisonné dans les porosités). En terme de conductivité thermique, pour des taux de porosité relativement élevés la qualité des échanges thermique au sein de l'empilement granulaire n'est pas parfaite. On obtient alors une conductivité thermique plus faible que celle obtenue par simple loi de mélange. Nous avons pu utiliser, sur la base de résultats bibliographiques réalisés sur des systèmes poreux, des lois de conductivité thermique équivalentes tenant compte de cette porosité. La modélisation thermique réalisée sous MATLAB s'approche ainsi au plus près des évolutions du matériau. La dépendance de la conductivité thermique de l'alumine avec la température a été estimée sur la base de résultats bibliographiques.
Le modèle développé a été testé sur de nombreux cas afin de s'assurer de la véracité des résultats pour plusieurs modes de transfert, dans plusieurs directions de l'espace, en régime transitoire et en régime permanent. Un tableau récapitulatif de nombreux tests est présenté en annexe C.
Il a été possible de quantifier les échanges par les divers modes de transfert. Les coefficients d'échanges par convection pour chaque état de densification de l'empilement granulaire ont été estimés. On observe qu'ils sont relativement constants (sur la face latérale $h_{conv,lat} \leq 20\text{W}.m^{-2}.\text{K}^{-1}$ et sur la face supérieure $h_{conv,sup} \leq 5\text{W}.m^{-2}.\text{K}^{-1}$). Ces valeurs seront donc supposées constantes dans le code de calcul.
Parallèlement, les multiples échanges par rayonnement entre l'échantillon et le suscepteur ont été modélisés. D'autre part un effet de couplage endogène entre l'alumine et les micro-ondes a pu être testé sur la base de données bibliographiques. Nous avons montré que cet effet est relativement négligeable ou est en tout cas dans la gamme d'incertitude de mesures de température. La production volumique a été estimée inférieure à 1×10^6 $\text{W}.m^{-3}$ dans l'échantillon.
En conclusion, il apparait, qu'aux températures possibles pendant le frittage, les flux par rayonnement sont largement supérieurs aux flux par convection et a fortiori à la production volumique.
Des simulations thermiques ont été réalisées dans une gamme de vitesse de montée en température correspondant au frittage par micro-ondes sur notre échantillon cylindrique. Avec les conditions aux limites estimées, il est montré que l'évolution de la température se fait de manière quasiment homogène dans l'échantillon. Des légers écarts de températures inférieurs à 20°C peuvent être notés entre le coeur, la paroi latérale, la surface

supérieure et la surface inférieure de l'échantillon.
Des mesures de températures surfaciques (paroi latérale et surface supérieure) ont été faites, par caméra thermique, pendant le frittage par micro-ondes, pour plusieurs rampes de température. L'écart de température en surface entre la surface supérieure et la paroi est globalement inférieur à 30°C pour ces conditions de frittage, valeurs légèrement supérieures aux résultats obtenus par modélisation. De plus l'écart de température entre le bord de l'échantillon et le suscepteur demeure inférieur à 30°C. Compte-tenu des incertitudes de mesures liées à la caméra, nous avons estimés que la température peut être considérée comme identique en tout point des surfaces accessibles de l'échantillon. Par modélisation on peut estimer que l'on est relativement homogène en allant au cœur de l'échantillon (plus ou moins à 30°C).

Nous avons ainsi pu mettre en place un outil de modélisation thermique relativement simplifié tenant compte des spécificités de l'alumine et des dimensions de notre échantillon. Le prochain chapitre s'attache à développer un modèle de simulation de l'évolution microstructurale des échantillons d'alumine au cours du frittage.

Chapitre 4

Modélisation de la densification

Sommaire

I Etat de l'art sur la modélisation du frittage 114
A Enjeux de la modélisation 114
B Etat de l'art 114
II Implémentation du modèle SOVS 118
A Présentation du modèle 118
B Méthodologie 120
III Application à un frittage conventionnel 123
A Comparaison avec les mesures expérimentales 123
B Adaptation de la taille de grain 124
C Validation et conclusion sur le frittage conventionnel 126
IV Application au frittage par MO 127
A Comparaison avec les résultats expérimentaux 127
B Adaptation possible du modèle Olevsky 128
V Conclusion 136

I Etat de l'art sur la modélisation du frittage

A Enjeux de la modélisation

L'objectif du frittage est de densifier le matériau à partir d'un compact mis en forme par différentes techniques qui conditionnent une densité initiale. Le frittage permet alors d'obtenir, suite au traitement thermique, une cohésion mécanique du matériau et une évolution de ses propriétés microstructurales qui influent elles-mêmes sur d'autres propriétés comme par exemple la conductivité thermique.
Afin de maitriser au mieux le procédé de frittage par micro-ondes, il est possible de mettre en place un outil permettant de quantifier l'évolution de ces propriétés afin de contrôler les propriétés finales du matériau et de limiter le coût énergétique du traitement. Pour cela, il est intéressant de développer une modélisation afin d'estimer l'évolution en particulier de la densité, et ce en fonction de la température et du temps de traitement.

B Etat de l'art

Dans la littérature, il existe plusieurs modèles concernant le frittage des céramiques, principalement en chauffage conventionnel. Quelques modèles sont décrits pour les frittages non conventionnels comme le SPS ou le MO mais ne sont pas très répandus.
Il est possible de diviser les modélisations proposées en deux catégories :

— les modélisations empiriques qui consistent à utiliser les données expérimentales afin de trouver des lois phénoménologiques,

— les modélisations à base physique qui consistent à utiliser des lois constitutives pour modéliser les phénomènes,

Dans certains modèles, les deux approches interagissent, et les données expérimentales sont utilisées pour déterminer des paramètres théoriques manquants. Une présentation succincte de quelques modèles est faite dans les paragraphes suivants.

1 Approche empirique

Cette section s'appuie fortement sur les travaux de Su and Johnson [61] et exploités par Zuo et al. [76–79] dans sa thèse et ses articles concernant le frittage de l'alumine par méthode conventionnelle et par micro-ondes.
Tout d'abord la méthode **CHR (Constant Heating Rate)**, consiste à exprimer la vitesse de densification comme une loi d'Arrhenius tenant compte de l'énergie d'activation du procédé :

$$\frac{d\rho}{dt} = \mathrm{A}.\frac{e^{-\frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{R.T}}}}{\mathrm{T}}\frac{f(\rho)}{\mathrm{G}^n} \tag{4.1}$$

où A est un facteur pré-exponentiel qui dépend du matériau, $f(\rho)$ une fonction dépendant de la densité propre au matériau, G une fonction quantifiant la taille de grain et n un exposant dépendant du mécanisme de diffusion prédominant.
Afin d'exploiter cette méthode, de nombreux frittages sont réalisés en conventionnel et en MO, avec des rampes différentes. Ensuite, la loi 4.1 est linéarisée :

$$ln\left(\mathrm{T}\frac{d\rho}{dt}\right) = -\frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{RT}} + ln(f(\rho)) + ln(\mathrm{A}) - n.ln(\mathrm{G}) \tag{4.2}$$

La grandeur $ln\left(T\frac{d\rho}{dt}\right)$ est tracée en fonction de l'inverse de T pour chaque rampe et chaque procédé de frittage. Afin de déterminer l'énergie d'activation du mécanisme, une droite joignant les mêmes valeurs de densité pour les rampes différentes est interpolée, et la pente de celle-ci, $-\frac{Q}{RT}$, donne l'énergie d'activation Q. Il convient également de déterminer les coefficients n et la fonction $f(\rho)$ pour chaque matériau.
Cette approche a l'avantage d'être assez simple à mettre en place mais nécessite d'effectuer un grand nombre de frittages avec un suivi de densité en continu (par dilatométrie optique) afin d'obtenir tous les paramètres nécessaires.
Une fois ceux-ci déterminés, il pourrait être envisagé de discrétiser l'équation 4.1 et de l'intégrer dans un modèle :

$$\Delta\rho = \Delta t.\frac{A}{T}.exp\left(\frac{-Q}{R.T}\right)\frac{f(\rho)}{G^n} \tag{4.3}$$

et donc :

$$\rho_{t+\Delta t} = \rho_t + \Delta\rho_t \tag{4.4}$$

Cette méthode aurait l'avantage d'être facile à mettre en place, à coupler avec la modélisation thermique et d'obtenir une densité globale du matériau. Néanmoins, il ne semble pas possible d'avoir accès à des densités locales et donc de remonter à d'éventuelles hétérogénéités dans le matériau.

La méthode **MSC (Master Sintering Curve)** permet également d'estimer l'énergie d'activation du frittage et d'obtenir l'évolution de la densité relative en fonction d'un paramètre de densification Θ tel que :

$$\Theta(t,T(t)) \equiv \int_0^t \frac{1}{T}.exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)dt \qquad \rho = f(\Theta) \tag{4.5}$$

Après exploitation des données de densification sur plusieurs cycles thermiques, une optimisation paramétrique est faite dans les travaux de Zuo et al. [78] afin d'estimer la densité relative du matériau en fonction de son historique :

$$\phi = \frac{\rho-\rho_0}{1-\rho_0} = \frac{1}{\left(1+exp\left(-\frac{log(\Theta)-a}{b}\right)\right)^c} \tag{4.6}$$

où ρ_0 est la densité initiale, et a, b, c sont des paramètres d'ajustement de la courbe qui dépendent du matériau. Les deux méthodes donnent des résultats semblables pour l'alumine avec une estimation de l'énergie d'activation du frittage par MO aux alentours de $450kJ.mol^{-1}$ pour le MO et de $550kJ.mol^{-1}$ pour le CV.

2 Approche mécanique

Dans leur article, Van Nguyen et al. [69] comparent différents modèles pour le frittage de l'alumine. Ceux-ci sont valables à la fois pour un procédé de frittage conventionnel, et également pour des procédés de frittage sous pression.
Les trois modèles de l'article reposent sur une approche mécanique du frittage, en considérant que le matériau possède un comportement viscoplastique, et que la densité relative ρ est liée à la variation de volume $\dot{e}$, elle-même liée aux taux de déplacements et de déformations ($\dot{\varepsilon}_{kk}$) résultants d'une contrainte générée par le frittage (σ_s)

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho.\dot{\varepsilon}_{kk} = -\rho.\dot{e} \tag{4.7}$$

Afin de simplifier le propos de l'article de [69], il est possible de schématiser le matériau modélisé par un amortisseur. Par conséquent, le matériau n'est plus considéré comme élastique avec un module d'Young E et un coefficient de poisson ν, mais avec un écoulement visqueux caractérisé par une viscosité η, et sa loi de comportement peut s'exprimer en fonction d'une contrainte σ et du taux de déformation $\frac{d\varepsilon}{dt}$ suivant :

$$\sigma = E.\varepsilon \Rightarrow \sigma = \eta.\frac{d\varepsilon}{dt} \tag{4.8}$$

Les trois modèles présentés sont :

— le modèle de Riedel qui est un modèle à base physique, valable pour des frittages avec et sans pression extérieure appliquée. Celui à l'avantage d'être purement à base physique mais il est compliqué à mettre en place numériquement et nécessite de connaitre beaucoup de grandeurs physiques sur le matériau.

— le modèle de Skorohond-Olevsky (SOVS) qui est un modèle qui mélange base physique et phénoménologique. Valable également pour des frittages avec et sans pression, celui-ci est plus simple à mettre en oeuvre numériquement et tend à s'étendre à des frittages non conventionnels (SPS, Flash, MO) [33, 40].

— le modèle modifié de Abouaf, valable pour des frittages conventionnels avec et sans pression, et très utilisé pour les compactions isostatiques à chaud (HIP).

Ces trois modèles donnent de très bons résultats en termes de simulation d'évolution de densité en fonction du temps et de la température pour de l'alumine comme le montre la figure 4.1. Les résultats montrent que soumis à une rampe de température et un incrément de pression, il est possible de modéliser l'évolution de la densification. Comparativement aux données expérimentales, l'écart relatif en terme de densité reste inférieur à 5%. Les modèles de Abouaf et SOVS minimisent cet écart notamment vis à vis de la densité finale.
De plus, avec les outils numériques mis en place, il semble possible d'accéder à des grandeurs physiques locales au sein du matériau, comme la température, la densité ou la taille de grain. Cet aspect est très intéressant dans le cadre de la modélisation pour cette étude, et pourrait permettre de visualiser des hétérogénéités au sein du matériau pendant ou après le frittage en CV ou par MO.

3 Choix du modèle de densification

Parmi les possibilités explicitées ci-dessus, nous avons fait le choix de nous orienter vers le modèle de Olevsky. Tout d'abord, parce que ce modèle est valable en conventionnel, mais que d'après des travaux et tentatives récentes, il pourrait s'adapter pour le MO.
De plus, en comparaison avec les modèles empiriques avec les méthodes MSC et CHR, le choix d'une modélisation avec une approche mécanique pourrait permettre d'obtenir des informations locales au sein du matériau, ce qui à l'heure actuelle fait défaut avec les moyens et méthodes de mesure propres au MO.
Ensuite, dans des études ultérieures, il pourrait être intéressant d'utiliser le modèle mécanique afin de prévoir le comportement du matériau notamment en matière de retrait, de changement de forme, de prévision de fissures.
Pour toutes ces raisons, nous avons choisi le modèle SOVS pour la modélisation du comportement du matériau pendant le frittage, tout en étant conscients que cette méthode n'est pas la seule possible.

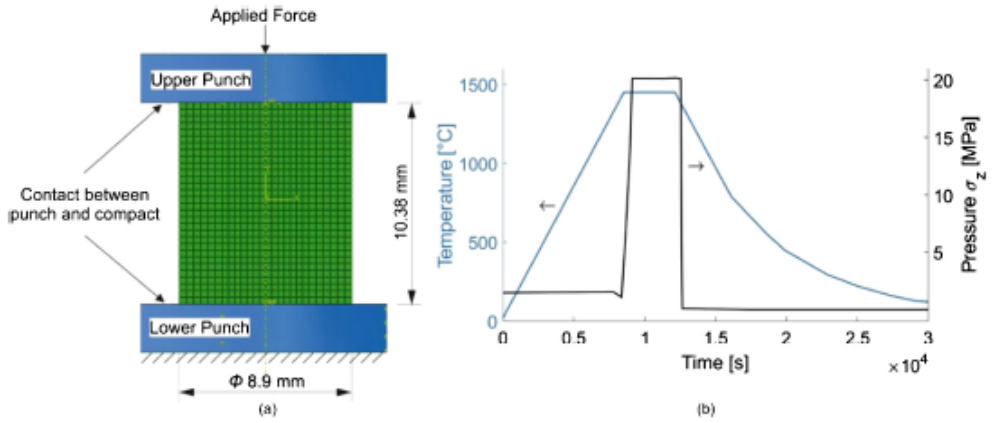


Fig. 5. (a) Half 3D cylindrical model (b) temperature, pressure profile.

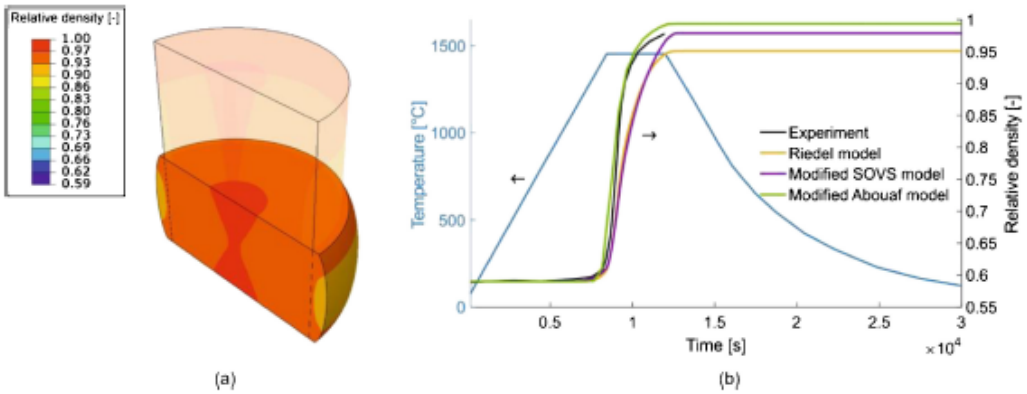


Fig. 6. Relative density: (a) Distribution predicted by the Abouaf model and (b) Evolution for 3 models.

FIGURE 4.1 – Résultats des modélisations Riedel, SOVS et Abouaf pour le frittage de l'alumine sous pression

II Implémentation du modèle SOVS

A Présentation du modèle

Le modèle initial a été développé par Skorohod, puis modifié par Olevsky[41]. Ce modèle numérique se fonde sur la théorie de la mécanique des milieux continus. De plus, il semble valable pour modéliser le frittage conventionnel de l'alumine. Des travaux récents de Olevsky essayent de l'étendre à d'autres procédés de frittage.
Dans ce modèle, le matériau poreux est considéré comme un corps contenant deux phases : un squelette du matériau constitutif et une phase de vide. La première phase est constituée de particules dont le comportement est considéré avec une viscosité non linéaire et comme incompressible. La porosité est supposée répartie de manière homogène, et les propriétés du matériau poreux (squelette + vide) sont supposées isotropes. Pour un matériau poreux non linéaire, l'équation de comportement dans le modèle SOVS peut s'exprimer par :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{eq}}{\dot{\varepsilon}_{eq}} \left(\varphi . \dot{\varepsilon}'_{ij} + \psi . \dot{\varepsilon}'_{kk} . \delta_{ij} \right) + \sigma_{s,\mathrm{SOVS}} . \delta_{ij} \tag{4.9}$$

Il est possible de distinguer deux parties dans l'expression du tenseur des contraintes σ_{ij} dans l'équation 4.9 :

— une partie visqueuse avec σ_{eq} la contrainte équivalente, $\dot{\varepsilon}_{eq}$ le taux de déformation équivalent, $\dot{\varepsilon}'_{ij}$ est la partie déviatorique du tenseur du taux de déformation, $\dot{\varepsilon}'_{kk}$ la trace du tenseur du taux de déformation qui correspond à la variation de volume du matériau, φ et ψ respectivement les modules normalisés de la viscosité en cisaillement et en volume.

— une partie correspondant à la contrainte générée pendant le frittage $\sigma_{s,\mathrm{SOVS}}$ (s pour sintering, et SOVS pour Skorohod Olevsky viscous sintering). Cette contrainte est générée par des forces capillaires intervenant pendant le frittage.

Il est possible de modifier l'expression 4.9 en utilisant l'hypothèse admise que pendant le frittage le matériau possède un comportement visqueux linéaire [41, 69]. L'expression de la contrainte équivalente peut alors être exprimée sous la forme d'un piston avec $\sigma_{eq} = 2.\eta_0.\dot{\varepsilon}_{eq}$, avec η_0 la viscosité en cisaillement du matériau complètement dense. Par conséquent, la loi de comportement du matériau dans le cas du modèle SOVS devient :

$$\sigma_{ij} = 2.\eta_0 . \left(\varphi . \dot{\varepsilon}'_{ij} + \psi . \dot{\varepsilon}'_{kk} . \delta_{ij} \right) + \sigma_{s,\mathrm{SOVS}} . \delta_{ij} \tag{4.10}$$

Ensuite, l'équation 4.10 est inversée afin d'exprimer le tenseur du taux de déformation avec d'abord la partie inélastique du tenseur des contraintes et une seconde partie regroupant la partie déviatorique et volumique du tenseur des contraintes :

$$\dot{\varepsilon}_{ij} = \frac{\sigma'_{ij}}{2\mathrm{G_{SOVS}}} + \frac{\sigma_m - \sigma_{s,\mathrm{SOVS}}}{3\mathrm{K_{SOVS}}} . \delta_{ij} \tag{4.11}$$

où $\mathrm{G_{SOVS}} = \eta_0.\phi$ est la viscosité en cisaillement effective, $\mathrm{K_{SOVS}} = 2.\eta_0.\psi$ est la viscosité effective en volume, $\sigma_m = \frac{\sigma_{kk}}{3}$ est la contrainte hydrostatique.
Il apparait ainsi que trois paramètres, $\mathrm{G_{SOVS}}$, $\mathrm{K_{SOVS}}$ et $\sigma_{s,\mathrm{SOVS}}$ gouvernent le comportement du matériau et que ces grandeurs sont dépendantes de la température, de la viscosité et de la densité.
L'enjeu, ensuite, est de trouver des expressions pour ces trois paramètres, notamment en fonction de la viscosité qui dépend elle-même de la densité. Dans ces travaux, Shinagawa [56] propose une expression de la viscosité à partir de données expérimentales [11, 55].

Celui-ci suggère que la viscosité du matériau peut s'exprimer avec une loi de type Arrhénius dépendante de la température et de la taille de grain. De plus, il propose également une loi concernant la contrainte de frittage σ_s qui dépend de la taille de grain et de la densité. En combinant ses travaux avec le modèle SOVS, il en résulte le modèle SOVS modifié qui à partir de peu de données expérimentales peut être facilement implémenté numériquement. L'équation de comportement devient alors [56, 69] :

$$\dot{\varepsilon}_{ij} = \frac{1}{2\eta}\frac{1}{\rho_r^{2n-1}}\left[\sigma'_{ij} + \frac{2}{9.f_s^2}\left(\sigma_m - \sigma_{s,\mathrm{SOVS}}\right).\delta_{ij}\right] \tag{4.12}$$

où f_s est une fonction de la densité telle que :

$$f_s(\rho_r) = \frac{1}{2,5\sqrt{1-\rho_r}} \tag{4.13}$$

et où la contrainte de frittage a pour expression :

$$\sigma_{s,\mathrm{SOVS}} = \frac{2\gamma}{\xi \mathrm{R}}.\rho^{\mathrm{N}_s}\left[\frac{\rho_r(1-\rho_{r,0})}{\rho_{r,0}(1-\rho_r)}\right]^{\frac{1}{3}} \tag{4.14}$$

avec : γ l'énergie de surface, N_s est un exposant de corrélation, R le rayon de la taille de grain ($\mathrm{R} = \frac{d}{2}$),d le diamètre de grain, ρ_0 la densité relative initiale.
Pour finir la viscosité η en cisaillement s'exprime sous la forme d'une loi Arrhénius dépendante de la température et de la taille de grain telle que :

$$\eta = \mathrm{C}_{s1}.\mathrm{T}.exp\left(\frac{\mathrm{C}_{s2}}{\mathrm{T}}\right)d^3 \tag{4.15}$$

où C_{s1} et C_{s2} sont des constantes qui peuvent être déterminées par interpolation avec des données expérimentales d'essais en fluage de l'alumine[55].
Dans le modèle, une loi d'évolution de taille de grain est proposée pour une alumine pure par Shinagawa en s'appuyant sur les travaux de Coble[14]. Cette loi dépend de la température, de la taille de grain initiale et donne l'évolution de la taille de grain à la puissance m (un exposant déterminé expérimentalement) et est exprimée selon l'équation 4.16. Grâce à celle-ci il est alors possible d'utiliser ces valeurs de diamètres dans l'équation de la viscosité. Par la suite, nous verrons qu'il est possible d'utiliser une loi de croissance de grain à partir de données expérimentales.

$$d^m = d_0^m + \beta.\mathrm{T} \tag{4.16}$$

Il convient ensuite de donner une expression aux modules de viscosité φ et ψ. Dans ses travaux Olevsky compare plusieurs expressions de la littérature pour ces derniers [39] et propose alors deux expressions correspondant aux modules de viscosité effectifs en cisaillement G_s et en volume K_s exprimés en fonction de la viscosité et de la densité relative.

$$\begin{aligned} \mathrm{G}_s &= \eta\varphi = \eta{\rho_r}^{2n-1} \\ \mathrm{K}_s &= 2\eta\psi = 3{f_s}^2\eta{\rho_r}^{2n-1} \end{aligned} \tag{4.17}$$

A partir de tous les paramètres explicités précédemment, il est possible de reformuler l'équation de comportement 4.10 sous forme matricielle selon l'équation 4.18, avec I la matrice identité.

$$\sigma = 2\mathrm{G}_s\dot{\varepsilon} + \left(\mathrm{K}_s - \frac{2}{3}\mathrm{G}_s\right)\mathrm{Tr}(\dot{\varepsilon})\mathrm{I} + \sigma_s\mathrm{I} \tag{4.18}$$

Toutes les valeurs des différents paramètres utilisés dans le modèle SOVS modifié sont récapitulées dans le tableau 4.1.

Parameters	Symbol	Value
Material constants for viscosity	C_1 [$Pa.s.K^{-1}.m^{-3}$]	7.82×10^{17}
	C_2 [K]	3.23×10^4
Exponential constant for viscosity	n	2.5
Exponential constant for sintering stress	N_s	5.0
Correction factor for sintering stress	ξ	0.5
Specific surface energy	γ [$J.m^{-2}$]	0.9
Exponent for grain evolution	m	1/0.37
Coefficient of grain evolution	β [K^{-1}]	4.84×10^{-20}

TABLEAU 4.1 – Paramètres utilisés dans le modèle SOVS selon [55, 68]

Pour finir, l'échantillon d'alumine est soumis au principe de conversation de la masse. C'est à dire qu'une diminution de volume entraine une augmentation de la densité :

$$\dot{\rho_r} = -\rho_r.\dot{e} = -\rho_r.\frac{d(\varepsilon_{kk})}{dt} \tag{4.19}$$

où $\dot{e}$ est la trace du tenseur du taux de déformation, et de manière pragmatique à la variation de volume d'un élément. En utilisant les conditions initiales, avec $\rho_{r,0}$ la densité relative initiale, il est possible de trouver une solution à l'équation différentielle précédente :

$$\rho_r = \rho_{r,0}.exp(-\varepsilon_{kk}) \tag{4.20}$$

Dans ce travail, ce modèle fait l'objet d'une implémentation sur un code de calcul par éléments finis, associée à une subroutine utilisateur décrivant l'évolution de la densité du matériau fritté. La mise en oeuvre est tout d'abord décrite ci-dessous et est ensuite appliquée à deux types de frittage : conventionnel et micro-onde.

B Méthodologie

Pour mettre en place la simulation, nous avons choisi d'utiliser ABAQUS. Ce logiciel est un logiciel commercial de simulation par éléments finis, possédant des capacités multiphysiques. Un avantage d'utiliser ABAQUS avec le modèle SOVS, est qu'il sera possible d'obtenir des évolutions locales de grandeurs au sein du matériau tout au long du frittage. Cependant, dans la mesure où le modèle SOVS utilise une loi de comportement non définie, il est nécessaire de compléter ABAQUS avec une routine matériau. Le module mécanique classique sous ABAQUS permet de calculer le tenseur des contraintes et des déformations à partir du module d'Young et du coefficient de Poisson, en considérant que le matériau est élastique. Or nous avons vu dans la description du modèle SOVS que le matériau était considéré comme visqueux non linéaire comme le montre l'équation 4.18. Il faut donc trouver un moyen de calculer non plus le tenseur de déformation en fonction des contraintes mais le tenseur du taux de déformation en fonction des contraintes. Ce type de calcul n'est pas prévu initialement, mais par le biais d'une routine il est possible de modifier les lois de comportement. Par conséquent, une routine utilisateur, nommée UMAT pour User Material, est codée sous FORTRAN afin d'interagir avec le modèle principal sous ABAQUS.
La routine UMAT a deux objectifs principaux :

— calculer et incrémenter le tenseur des contraintes pour chaque élément
— calculer et incrémenter la matrice Jacobienne J = $\frac{\partial \Delta \sigma}{\partial \Delta \varepsilon}$ qui permet de fournir un critère de convergence pour le calcul.

Une fois la routine UMAT mise en place, il est possible d'utiliser les équations du modèle SOVS modifié pour la modélisation dans ABAQUS. Le processus de calcul et d'interaction ABAQUS/routine UMAT est présenté dans la figure 4.2.
Tout d'abord dans ABAQUS, son fichier input, permet de définir la géométrie du système, le type d'éléments utilisés, certaines propriétés initiales, le pas de temps et la durée totale de la simulation. Un profil de température peut être imposé, constant dans tout l'échantillon ou non. Dans le cas d'étude, le profil de température de l'échantillon est considéré comme linéaire, débutant à une température initiale T_0 et devant atteindre une température finale T_f au bout d'un certain temps Δt. Le temps final est calculé selon la température finale et la rampe (en $°C/s$) souhaitée.
Au début de chaque itération, la routine UMAT importe les données initiales ou déjà calculées par ABAQUS à l'itération précédente. Puis elle calcule tous les paramètres nécessaires au modèle comme ρ, d, η, K_s, G_s, puis dans un second temps le tenseur des contraintes σ et la matrice Jacobienne J. Toutes ces données sont alors exportées vers ABAQUS afin de calculer le taux de déformation $\dot{\varepsilon}$, puis les déplacements pour en déduire la variation de volume e. Ces données sont stockées dans ABAQUS et serviront pour l'incrément de temps suivant pour la routine UMAT. Le script Fortran est explicité dans l'annexe C.
A la fin du calcul, il est possible d'accéder à tout l'historique local et global pour chaque élément ou noeud dans le calcul.

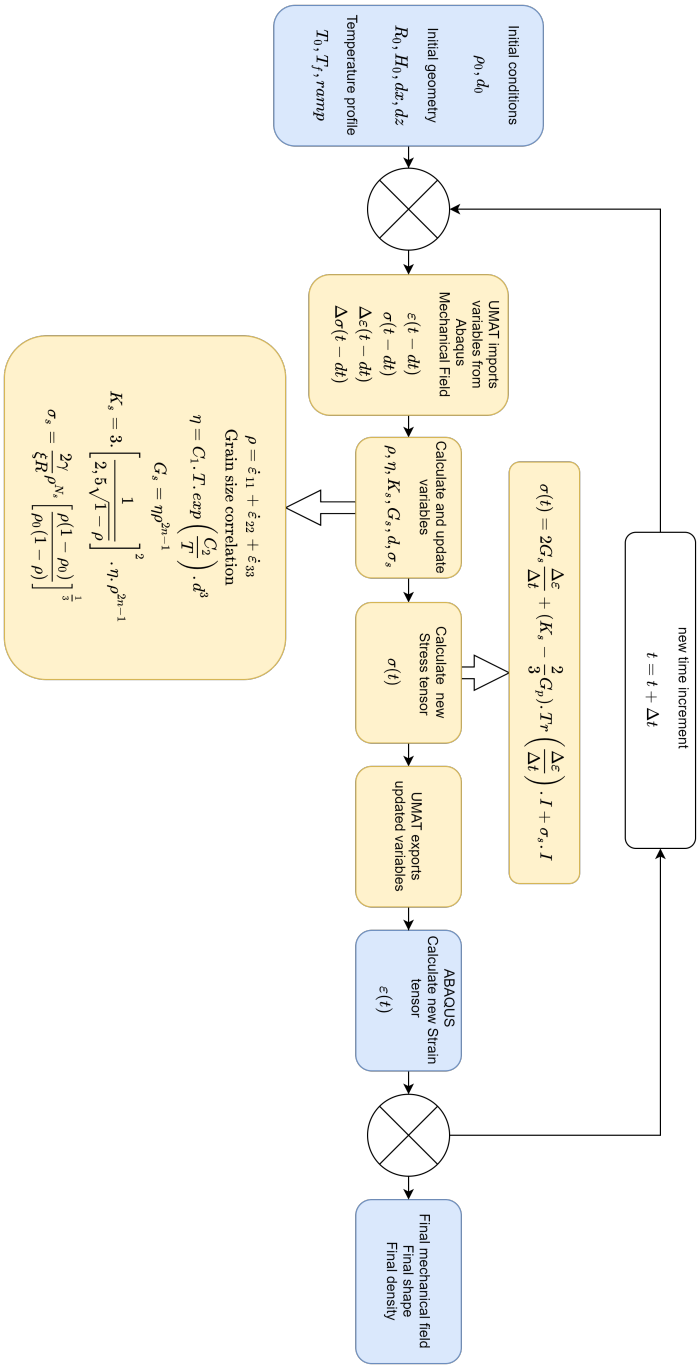


FIGURE 4.2 – Processus de calcul couplé ABAQUS avec la routine UMAT sous Fortran

III Application à un frittage conventionnel

Afin d'évaluer le modèle SOVS avec l'alumine et en particulier avec l'alumine CT3000SG décrite dans le chapitre 2, des essais de frittages en conventionnel ont été réalisés à la fois avec la modélisation sous ABAQUS et expérimentalement. Ces essais ont pour objectifs de voir si les résultats entre la simulation et les essais concordent, et si des modifications sont nécessaires, l'alumine étant d'une nuance différence d'une alumine pure telle qu'utilisée dans la littérature.

A Comparaison avec les mesures expérimentales

Des simulations sont lancées avec les paramètre décrits dans le modèle SOVS présenté dans les paragraphes précédents. La rampe choisie est de 5°C/min avec une température finale de 1600°C. Les résultats de cette simulation sont comparés aux résultats expérimentaux de frittages conventionnels. Les résultats sont présentés sur la figure 4.3.

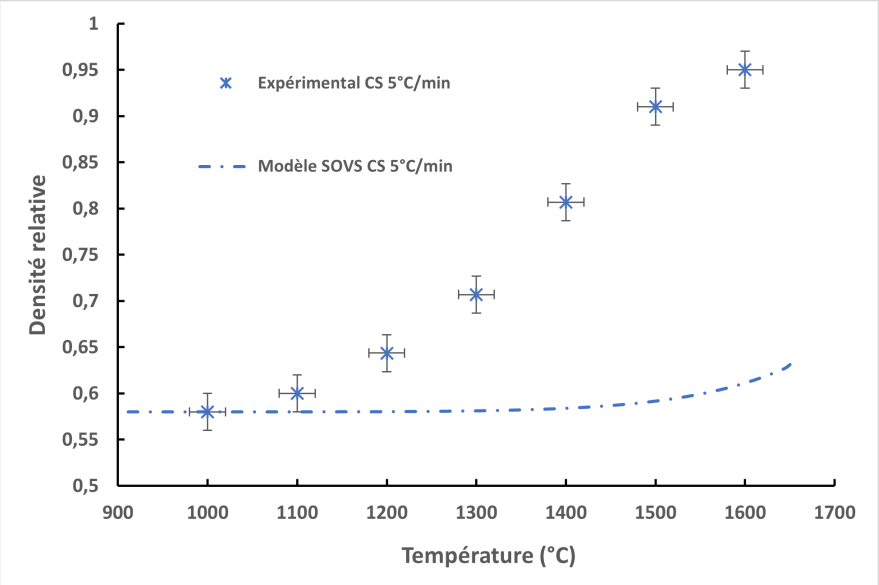


FIGURE 4.3 – Comparaison entre les simulations et les résultats expérimentaux, CS, rampe 5°C/min

Les résultats montrent que le modèle SOVS ne permet pas de bien corréler aux résultats expérimentaux pour le chauffage conventionnel. Il a fallu comprendre pourquoi ce modèle validé dans la littérature [69] ne fonctionne pas dans le cas d'étude. Il pourrait s'agir soit du modèle entier non adapté pour notre cas, soit d'un ou plusieurs paramètres. L'alumine utilisée dans l'article de Van Nguyen et al. [69] est une alumine pure avec une taille de grain initiale de l'ordre du micron. Or l'alumine CT3000SG possède une granulométrie initiale de l'ordre de $0,250\mu m$ et est dopée en MgO. Ce dernier est connu pour limiter la croissance granulaire. Par conséquent des différences pourraient exister entre la loi proposée par l'article de référence et les expérimentations. Ces différences pourraient avoir une influence dans le modèle au moment de l'estimation du paramètre d. Pour cela une étude est menée sur l'influence de la taille de grain sur les résultats du modèle.

L'écart constaté entre la courbe modélisée et les valeurs expérimentales peut avoir plusieurs origines. Il est possible de constater que l'initiation de la densification dans le modèle se fait à beaucoup plus haute température ($\approx 1500°C$) que la densification constatée par les mesures expérimentales ($\approx 1100°C$). Tout se passe comme si le frittage modélisé était moins activé. Or dans les corrélations du modèle SOVS deux paramètres physiques sont prépondérants dans l'évolution du tenseur des contraintes et donc par la suite de la densification. Il s'agit de la viscosité η et de la contrainte de frittage σ_s. Il conviendrait donc d'initier le frittage plus tôt. En observant l'équation 4.12, il faudrait augmenter la valeur de $\dot{\varepsilon}$. Pour augmenter cette dernière il faut soit diminuer la viscosité, soit augmenter la contrainte de frittage, ou alors faire les deux en même temps. Or, la taille de grain influe dans ces deux paramètres car :

$$\begin{aligned} \eta &= C_1 T exp\left(\frac{C_2}{T}\right) d^3 \\ \sigma_s &= \frac{2\gamma}{\xi \frac{d}{2}} . \rho_r^{N_s} \left[\frac{\rho_r(1-\rho_{r,0})}{\rho_{r,0}(1-\rho_r)}\right]^{\frac{1}{3}} \end{aligned} \tag{4.21}$$

Pour augmenter ces deux variables, il conviendrait de diminuer la taille de grain. La taille de grain étant un paramètre facilement identifiable expérimentalement, nous avons choisi de vérifier si l'estimation par la corrélation (pour de l'alumine pure) était adaptée ou non pour notre poudre (dopée en MgO).

B Adaptation de la taille de grain

Dans les corrélations présentées par Shingawara [54] et basées sur les travaux de Coble [14], une loi d'évolution de taille de grain d est proposée selon :

$$d^m = d_0^m + \beta T \tag{4.22}$$

Cependant, en traçant la taille de grain prévue par le modèle, en adaptant le paramètre d_0 avec une valeur cohérente avec notre poudre et en la comparant avec la taille de grain mesurée expérimentalement en fonction de la température, il s'avère que les résultats sont très éloignés avec quasiment un facteur 10 d'écart comme le montre la figure 4.4. De plus, avec la loi proposée la taille de grain évolue dès la température ambiante, ce qui n'a physiquement peu de sens. Cette loi d'évolution de taille de grain donne les résultats présentés dans la figure 4.3. Il a donc fallu adapter la loi d'évolution de taille de grain car ce paramètre intervient dans les calculs de η, G_s et K_s qui sont déterminants pour les résultats.

Une étude bibliographique a été menée afin de voir si des modèles d'évolution de taille de grain étaient proposés pour une alumine submicronique dopée en oxyde de magnésium. Le modèle propose une taille de grain qui évolue en fonction de la température. Néanmoins, aux vues des résultats expérimentaux et des études bibliographiques [18, 79], il nous a semblé plus pertinent de proposer une loi d'évolution de taille de grain variable en fonction de la densité et non plus en fonction de la température. En effet, ce type de loi semble valable quel que soit le procédé (MO ou CV) et quel que soit l'histoire thermique de l'échantillon et permettrait d'étendre facilement le modèle SOVS au MO. La corrélation de taille de grain est donc remplacée par une interpolation des résultats expérimentaux (cf. figure 4.5) selon une loi exponentielle de croissance en fonction de la densité. Cette loi empirique ($R^2 = 0.989$) estime la valeur de la taille de grain d (en μm) pour des densités comprises entre 0.56 et 1 et s'exprime selon :

$$d(\rho_r) = 0.250 + 4.48 \times 10^{-6} e^{13.1\rho_r} \tag{4.23}$$

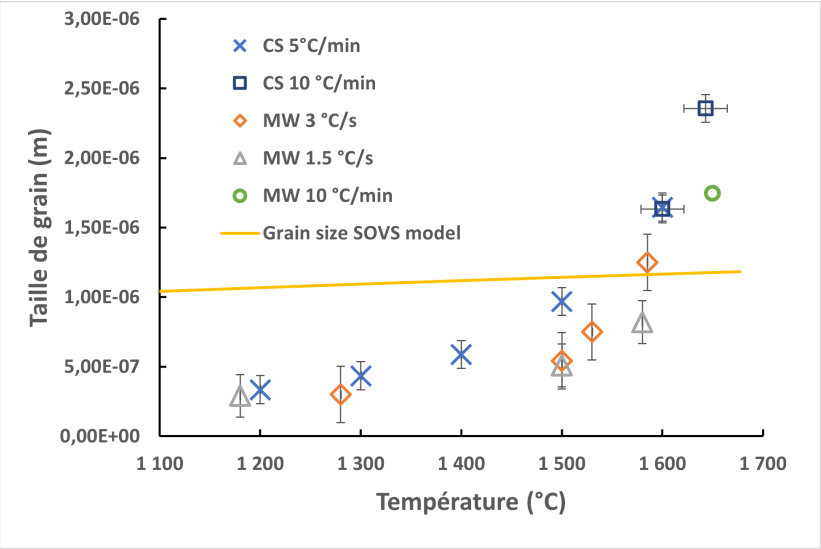


FIGURE 4.4 – Evolution de la taille de grains selon les relevés expérimentaux en CV et MO comparée à l'évolution de la taille de grain prévue par la corrélation de l'article

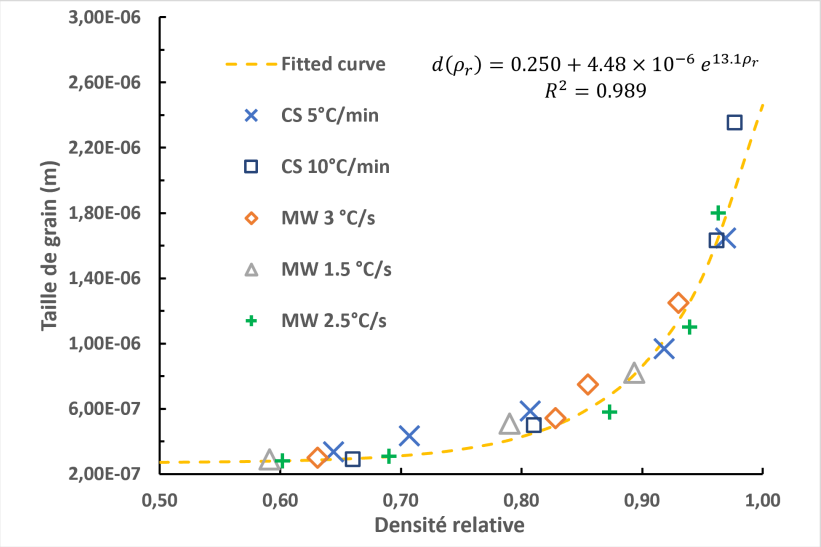


FIGURE 4.5 – Evolution de la taille de grain en fonction de la densité relative pour l'alumine CT3000SG, pour le MO et le CV pour plusieurs rampes

Cette loi est injectée dans le modèle pour remplacer l'équation dans la routine UMAT et les résultats d'une rampe à 5K/min sont comparés de nouveau aux essais dans la figure 4.6. En se référant à la figure 4.6, il est possible de constater que la modification de la taille de grain permet de bien modéliser l'évolution de la densité pour une rampe de $5°C/min$ en frittage conventionnel. L'écart moyen entre la courbe simulée (en continue) et les points expérimentaux est de moins de 2%. Un léger écart de 3% existe sur le dernier stade du frittage. Cet écart est probablement dû à une surestimation de la taille de grain en fin de frittage par la loi empirique déterminée.

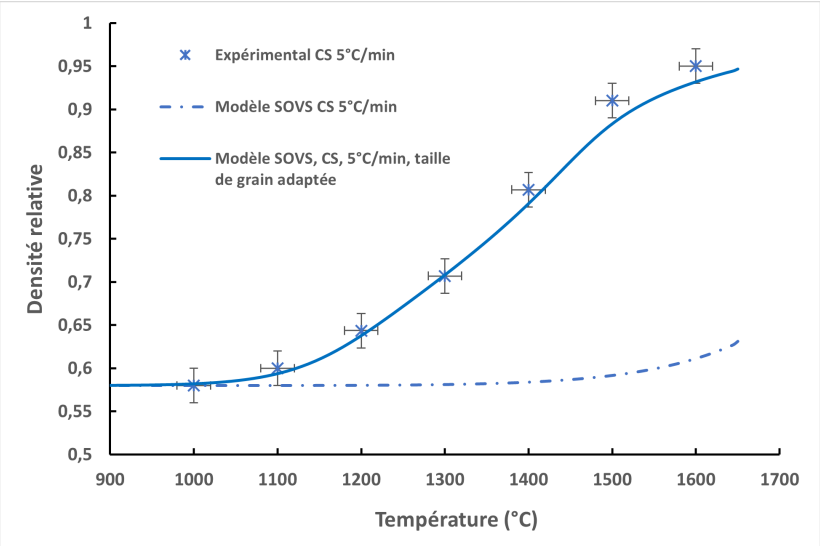


FIGURE 4.6 – Evolution de la densité relative en fonction de la température, comparaison des modèles non modifié et modifié avec les essais expérimentaux CV 5°C/min

C Validation et conclusion sur le frittage conventionnel

En utilisant la corrélation expérimentale de l'équation 4.23 les résultats pour la rampe de 5°C/min sont très satisfaisants. Néanmoins une autre rampe de 10°C/min est testée pour valider la robustesse du modèle en frittage conventionnel pour l'alumine CT3000SG. Toutes les conditions géométriques sont les mêmes, seul le profil de température est changé.
Les résultats de la simulation à 10°C/min sont superposés, sur la figure 4.7 aux résultats

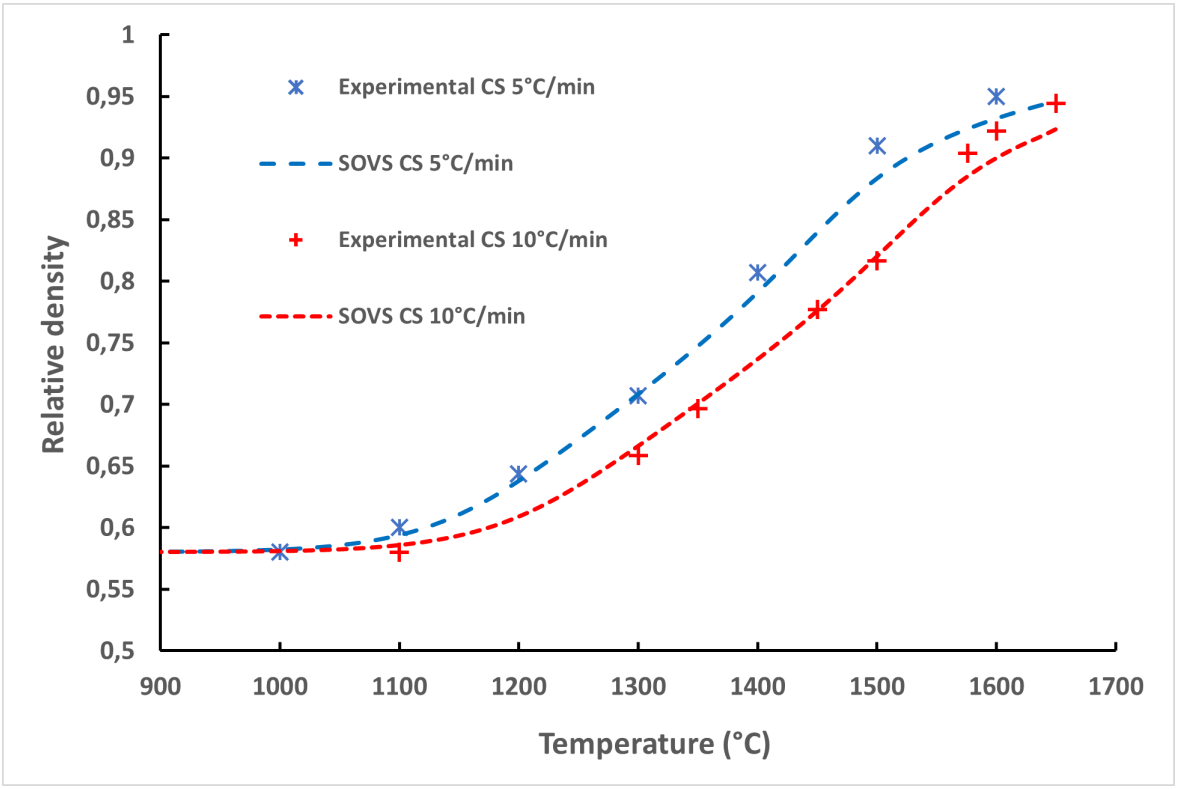


FIGURE 4.7 – Evolution de la densité relative en fonction de la température, comparaison des modèles non modifié et modifié avec les essais expérimentaux CV 5°C/min et 10°C/min

expérimentaux correspondants mais également aux résultats avec la rampe de 5°C/min.
Il est possible de constater que les résultats de simulation donnent un résultat satisfaisant par rapport aux essais expérimentaux, l'écart moyen étant de l'ordre de 1.5%. Une légère déviation est remarquée de nouveau sur la fin du frittage, mais reste encore une fois acceptable avec un écart maximum inférieur à 3%.
En comparant les deux rampes, l'évolution de la pente des simulations suit une évolution physique cohérente. Avec une rampe plus rapide, à méthode de frittage comparable, il est logique d'observer des densités plus faibles à températures égales.
Pour conclure, le modèle SOVS utilisé dans la référence [69] de modéliser correctement la densification de l'alumine en frittage conventionnel. Ce modèle, initialement prévu pour une alumine pure, est ici adapté pour une alumine submicronique dopée en oxyde de magnésium qui modifie la croissance de grain en la limitant. La loi de croissance initiale dépend de la température. Néanmoins, pour l'alumine dopée il est plus pertinent d'utiliser une loi donnant la taille de grain en fonction de la densité. Ce type de loi déjà décrit dans la littérature [18, 79] est valable pour l'alumine submicronique et dopée, quelle que soit l'histoire thermique et quel que soit le procédé de frittage (MO ou CS). Cette solution pourrait donc déjà consister une première extension et adaptation du modèle SOVS pour le frittage micro-onde.

IV Application au frittage par MO

A Comparaison avec les résultats expérimentaux

Dans cette partie, le modèle développé précédemment pour le chauffage conventionnel est appliqué pour simuler des rampes rapides comme celles possibles avec le micro-ondes. L'objectif est de valider que le modèle reste valable et d'ajuster les paramètres dans le cas contraire.
Des frittages avec des rampes de 1,5°C/s et de 2.5°C/s sont simulées avec le modèle SOVS décrit précédemment dont la taille de grain est adaptée pour l'alumine dopée, et qui normalement devrait être valable en frittages conventionnel et micro-ondes. Les résultats bruts sont rassemblés sur la figure 4.8

Les résultats montrent un écart sur la densité entre la simulation et les essais expérimentaux très important, avec des maximums allant jusqu'à 20% pour le stade intermédiaire du frittage. De plus, l'écart semble s'accentuer quand la rampe croît. La rampe à 2,5°C/s présente des écarts relatifs beaucoup plus importants que pour la rampe à 1,5°C/s.
En observant la figure 4.8, il semblerait que la densification s'amorce à des températures plus élevées sur la simulation, comparée à la réalité de l'expérimentation. Cette différence pourrait s'expliquer par plusieurs facteurs :

— de manière pragmatique par le fait que le modèle SOVS conventionnel modifié n'est pas adapté pour le frittage par MO. Par conséquent, il est nécessaire de trouver l'origine d'un potentiel "effet micro-onde" et de réfléchir sur les adaptations à faire sur le modèle.

— d'une erreur de mesure due à la lecture de température avec le pyromètre à cause de l'incertitude concernant l'évolution de l'émissivité de l'alumine en fonction de la température. Nous sommes conscients que ce facteur doit contribuer mais le fait que le décalage en température soit constant nous laisse penser que l'impact de l'erreur est faible.

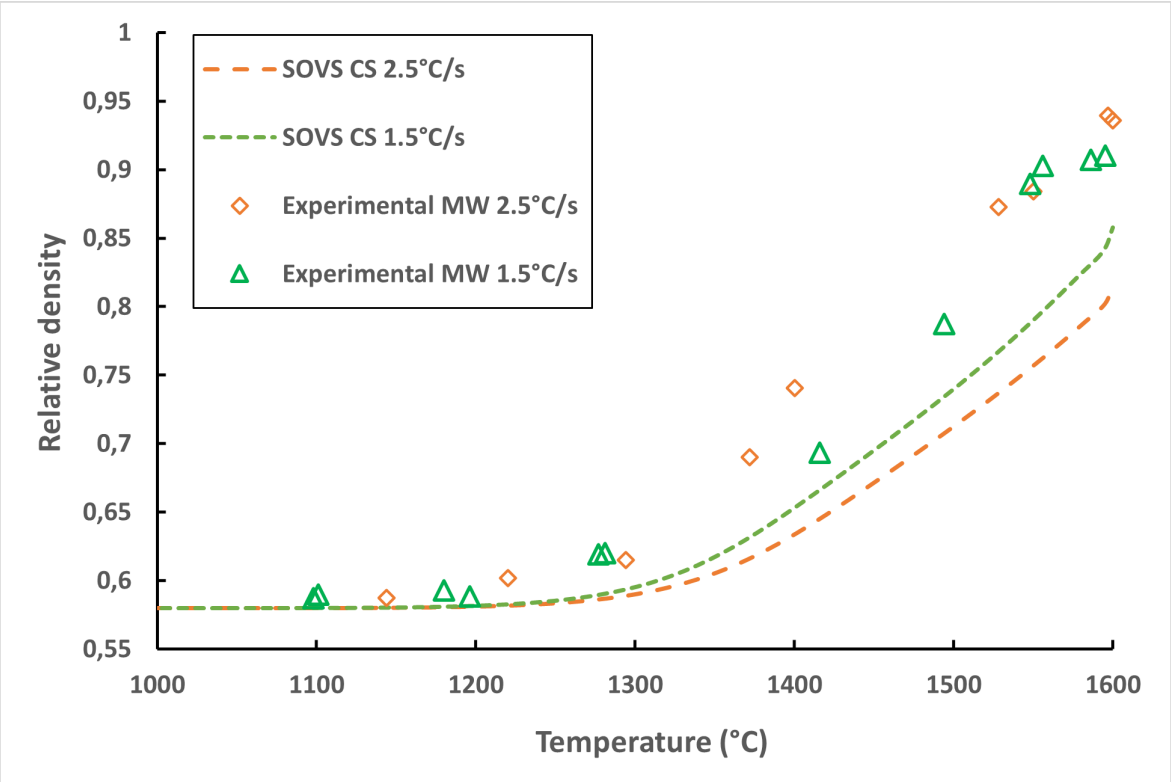


FIGURE 4.8 – Evolution de la densité en fonction de la température, comparaison entre les résultats expérimentaux et la modélisation sous ABAQUS

B Adaptation possible du modèle Olevsky

1 Application au frittage par micro-ondes

Nous avons vu que le modèle SOVS modifié ne permettait pas de reproduire l'évolution de la densité relative pendant le frittage par MO. Par conséquent, en excluant ou en minimisant les erreurs de mesures expérimentales, il semblerait que d'autres effets interviennent avec l'utilisation du MO. Cet effet MO est mis en avant par beaucoup de travaux mais l'origine de cet effet est encore discutée et semble provenir d'origines très différentes suivant le matériau utilisé et la capacité de couplage avec le champ électromagnétique. Les effets mis en avant seraient :

— des effets thermiques : la rapidité de chauffe pendant le frittage MO génèrerait des gradients thermiques au sein du matériau, modifiant ainsi les mécanismes de diffusion et générant des gradients de concentration en espèce et en lacune, influençant de nouveau sur les mécanismes de diffusion.

— des effets athermiques : l'application d'un champ électromagnétique pourrait influencer sur la mobilité des espèces et sur le champ électromagnétique local aux niveaux des coudes et joints de grains augmentant le champ thermique localement. L'ensemble des mécanismes de diffusion serait ainsi modifié.

Les essais mis en place dans le cadre de cette étude ne permettent pas de valider ni de rejeter l'une ou l'autre des hypothèses. Par conséquent nous avons décidé d'opter sur une approche plus macroscopique du phénomène et de modifier le comportement global du matériau.
Parmi les paramètres utilisés dans la modélisation, deux paramètres majoritaires semblent gouverner le comportement du matériau : η la viscosité du matériau, σ_s la contrainte de

frittage.

Entre la contrainte de frittage et la viscosité du matériau, le choix a été de modifier l'expression de la viscosité. En effet, l'expression de la contrainte de frittage est très complexe, dépend de beaucoup de paramètres thermodynamiques et de mécanismes. Nous n'excluons pas une modification éventuelle de la contrainte de frittage σ_s, néanmoins il nous a paru plus pertinent de modifier un paramètre plus global comme la viscosité qui consiste à avoir une approche plus macroscopique du matériau. En faisant une analogie mécanique avec un piston, il est possible de pré-sentir que le matériau peut se déformer plus facilement à des températures plus basses.
Un article paru après notre choix de modification de la viscosité, publié par Manière et al.[33] en collaboration avec Olevsky, modifie également la corrélation de la viscosité. Ce travail porte sur la modélisation des frittages conventionnels et micro-ondes sur de la zircone. En effet, le modèle repose également sur une approche mécanique avec les mêmes expressions des paramètres pour la contrainte de frittage. L'équation de comportement est analogue avec l'expression de comportement du modèle SOVS :

$$\sigma = A\left(\varphi\dot{\varepsilon} + \left(\psi - \frac{1}{3}\varphi\right) tr(\dot{\varepsilon}).\mathbf{I}\right) + \sigma_s.\mathbf{I} \tag{4.24}$$

Dans cette équation, A représente la viscosité équivalente, et ce paramètre possède deux expressions, selon un chauffage conventionnel ou micro-ondes, comme le montre l'équation 4.25.

$$\begin{aligned} A &= 8,3.T.exp\left(\frac{200000}{RT}\right) \text{ pour un chauffage conventionnel} \\ A &= 4.7.T.exp\left(\frac{200000}{RT}\right) \text{ pour un chauffage micro-onde} \end{aligned} \tag{4.25}$$

Dans le cas du modèle de Manière pour la zircone, la viscosité pour le micro-onde est donc divisée par 2, ce qui se rapproche de notre modèle où la viscosité du MO est divisée par 2. La différence de facteur pourrait s'expliquer par le fait que la zircone couple mieux avec les micro-ondes que l'alumine.
L'approche consistant à modifier la viscosité η entre des chauffages conventionnel et micro-ondes pourrait donner de bons résultats. Il convient donc d'adopter une démarche analogue pour l'alumine. De plus, il est possible de noter que les corrélations de viscosité (éq. 4.25) de Manière ne tiennent pas compte de l'évolution de la taille de grain. Or le joint de grain et donc la taille de grain peuvent influencer sur les mécanismes de frittage. Par conséquent, utiliser l'approche de Manière en diminuant la viscosité et la combiner avec le modèle SOVS pourrait permettre de modéliser le frittage de l'alumine au micro-onde mais également d'avoir accès à l'évolution des propriétés micro structurales de l'échantillon.
Afin de comprendre comment influe la viscosité avec le paramètre η, une étude de sensibilité est menée. Il s'agit de voir comment une modification de la viscosité modifie les résultats de la modélisation. Pour rappel la viscosité η s'exprime selon une loi de type Arrhénius et dépend de la température (en K), de la taille de grain qui dépend elle-même de la densité relative, mais également de deux constantes C_1 et C_2 déterminées par Shinagawa [54]. Pour rappel la corrélation de viscosité pour un frittage Conventionnel (CS),

notée η_{CS}, est :

$$\begin{aligned} \eta_{CS} &= C_1 T exp\left(\frac{C_2}{T}\right) d^3 \\ C_{1,CS} &= 7.82 \times 10^{17} \mathrm{P} a.s.\mathrm{K}^{-1}.m^{-3} \\ C_{2,CS} &= 3.43 \times 10^4 \mathrm{K} \end{aligned} \tag{4.26}$$

Pour mener l'étude de sensibilité, la viscosité a été artificiellement modifiée par un facteur, et donc revient à une modification de la valeur de C_1. La figure 4.9 représente les essais de modifications par un facteur valant 1 (corrélation non modifiée) puis 0.1 puis 0.01. Les résultats expérimentaux de frittage MW avec une rampe de 2.5°C/s sont superposés afin de voir si les modifications permettent une meilleure adéquation entre le modèle et les mesures.
Parmi les modifications, une division de la viscosité par 10 semble permettre au modèle de se rapprocher des essais. Néanmoins, la pente de la courbe pour le stade intermédiaire n'est pas correcte. Cependant, la modification par 0.01 semble permettre d'avoir une pente correcte, mais l'initiation du frittage se fait trop tôt en température. Il conviendra donc de trouver un équilibre entre l'initiation du frittage et la pente de l'évolution de la densité relative.
Une étude de sensibilité est également menée sur la modification de la constante C_2 (cf. annexe D). Une modification de cette dernière permet surtout de réaliser une translation horizontale des résultats de densité. Il semble donc possible, en influant sur C_1 et C_2 en même temps, de trouver un compromis permettant de faire correspondre les simulations et les mesures expérimentales de densité.

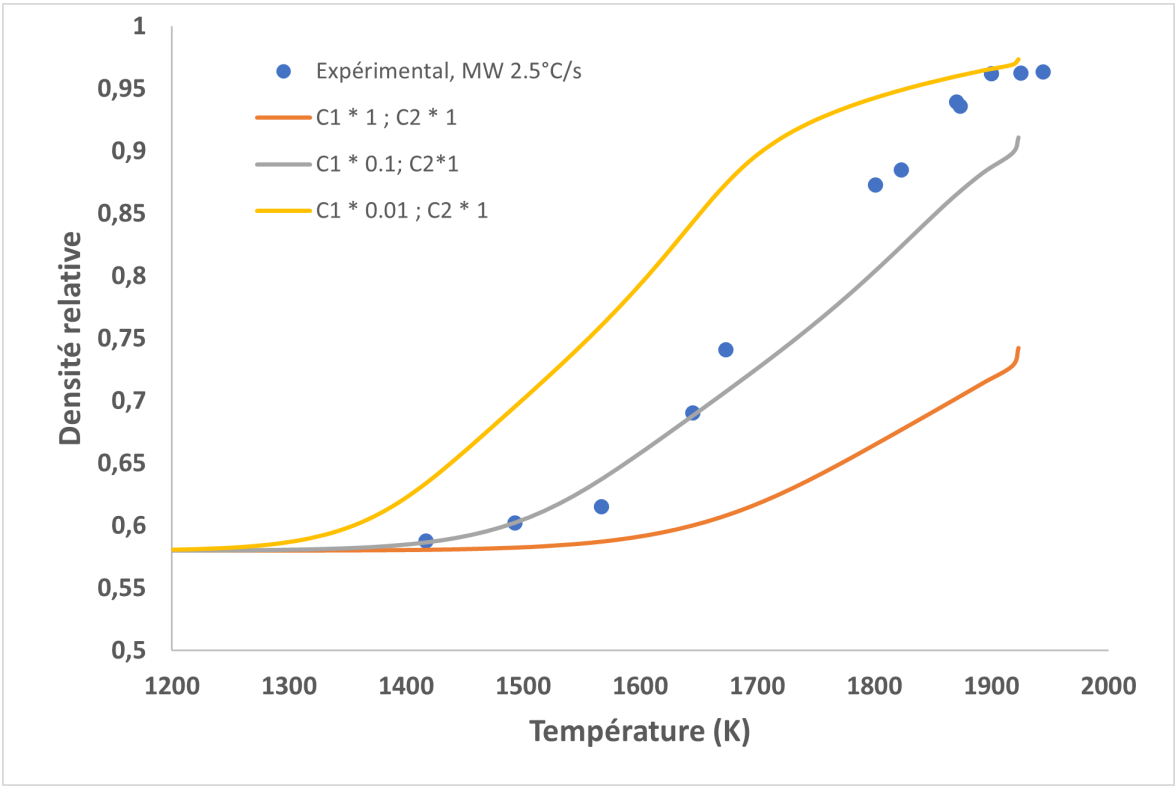


FIGURE 4.9 – Résultats de densités relatives pour une modification de la viscosité par un facteur arbitraire inférieur à 1

Afin de trouver un couple de constantes C_1 et C_2 pour la viscosité η_{MW}, pour le modèle appliqué au chauffage Micro-ondes (MW), des modifications par essais et erreurs sont effectuées sur plusieurs rampes de température : $1°C/s$, $1.5°C/s$ et $2.5°C/s$. L'objectif étant de trouver une valeur commune de constantes pour le modèle, dès lors appelées $C_{1,MW}$ et $C_{2,MW}$ afin de préciser que ces constantes sont valables pour le frittage MW.
Après de multiples essais, il a été possible de trouver un couple de constantes permettant de bien approximer les points expérimentaux pour les différentes rampes au micro-ondes. On a alors $C_{1,MW} = 2.50 \times 10^{13} \text{P}a.s.\text{K}^{-1}.m^{-3}$ et $C_{2,MW} = 4.52 \times 10^4 \text{K}$. En conséquence, les simulations de densités sont de nouveaux effectuées avec cette nouvelle corrélation pour la viscosité. Les résultats obtenus sont comparés aux essais sur la figure 4.10. Les résultats montrent qu'avec la modification de la corrélation de la viscosité, il est

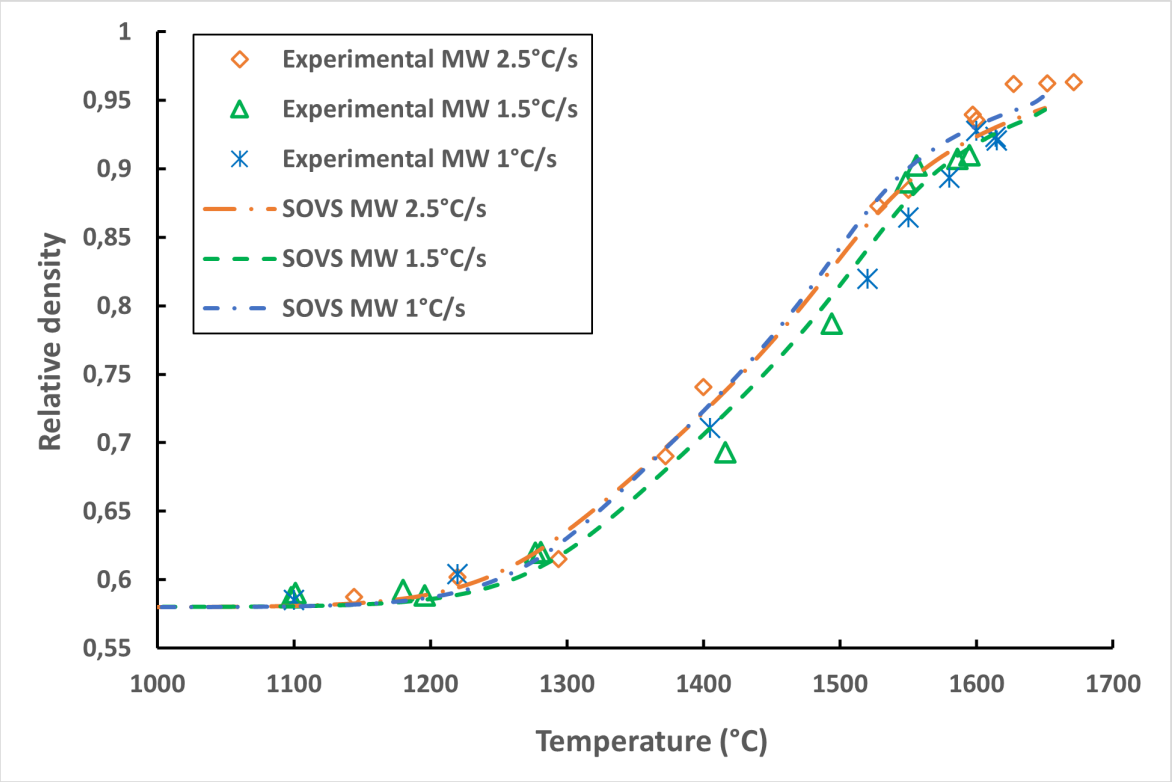


FIGURE 4.10 – Comparaison entre les résultats des simulations et des essais, avec la corrélation de viscosité modifiée pour le MW

possible d'avoir une bonne concordance entre les résultats modélisés par ABAQUS et les essais de frittage. L'erreur relative moyenne reste inférieure à 2 %, avec une légère déviation en fin de frittage de l'ordre de 2 %. Ces résultats peuvent permettre de conclure que la corrélation modifiée pour le MW permet bien de modéliser le comportement en régime transitoire de l'évolution de la densité relative en fonction de la température.
Afin de vérifier la robustesse du modèle, nous avons effectué des essais de frittage avec un temps de palier. Les essais ont été conduits au micro-onde avec une rampe de $2.5°C/s$ à 1400°C puis à 1500°C avec des temps de maintien de plus en temps importants (0 minute à 30 minutes). Les résultats sont recueillis dans le tableau 4.2.

Température de palier (°C)	Temps de palier (min)	Densité relative finale mesurée	Densité relative finale simulée	Ecart difference (%)
1400°C	0 min	0.731 ± 0.01	0.722	2.49
1400°C	2 min	0.863 ± 0.01	0.859	0.56
1400°C	5 min	0.898 ± 0.01	0.909	−1.25
1400°C	7 min	0.920 ± 0.01	0.923	−0.31
1400°C	15 min	0.947 ± 0.01	0.946	0.11
1400°C	30 min	0.966 ± 0.01	0.962	0.43
1500°C	0 min	0.830 ± 0.01	0.834	0.58
1500°C	2 min	0.930 ± 0.01	0.935	0.53
1500°C	5 min	0.957 ± 0.01	0.956	−0.10
1500°C	7 min	0.953 ± 0.01	0.963	1.00
1500°C	15 min	0.965 ± 0.01	0.977	1.18
1500°C	30 min	0.967 ± 0.01	0.987	2.10

TABLEAU 4.2 – Comparaison des densités relatives mesurées et simulées par MW pour des températures de 1400°C and 1500°C avec un temps de palier croissant selon une rampe de 2.5°C/s

En se référant au tableau 4.2, l'écart relatif maximal reste inférieur à 3% et tend à diminuer avec un temps de palier de plus en plus long. Les écarts relatifs moyens pour des températures de 1400°C et de de 1500°C sont de l'ordre de 1.5%. Donc il est possible de considérer que le modèle actuel pour le micro-onde permet bien de prendre en considération à la fois la dépendance en température mais également la dépendance temporelle due à un temps de palier.

Dans le cadre de la modification du modèle mécanique, les constantes C_1 et C_2 ont été ajustées pour le micro-onde afin de corréler aux résultats expérimentaux de frittage rapide. Il est donc légitime de se demander si les résultats restent corrects même avec une rampe plus lente (relativement au MW), et si à rampe similaire des écarts sont constatés avec un frittage conventionnel. Est-ce que le décalage observé dans le modèle initial n'est qu'une question de vitesse de chauffe, ou la modification peut-elle bien permettre d'englober certains "effets micro-ondes" ?
Dans cette optique une rampe commune de 10°C/min est réalisée pour plusieurs températures en frittage CS et MW, sans temps de palier. Les résultats des essais ainsi que des modélisations MW et CS sont superposés sur la figure 4.11. En écartant les incertitudes de mesures liées à la température, il est possible de constater qu'il semble que le micro-onde permette d'obtenir des densités plus importantes pour une même température de frittage. Pour la rampe MW l'écart relatif entre les résultats de modélisation et les points expérimentaux reste inférieur à 2%. L'adaptation du modèle SOVS pour le frittage MW permet bien de prendre en considération les potentiels effets MW, même si pour le moment rien ne permet de déterminer l'origine exacte de ces différences.

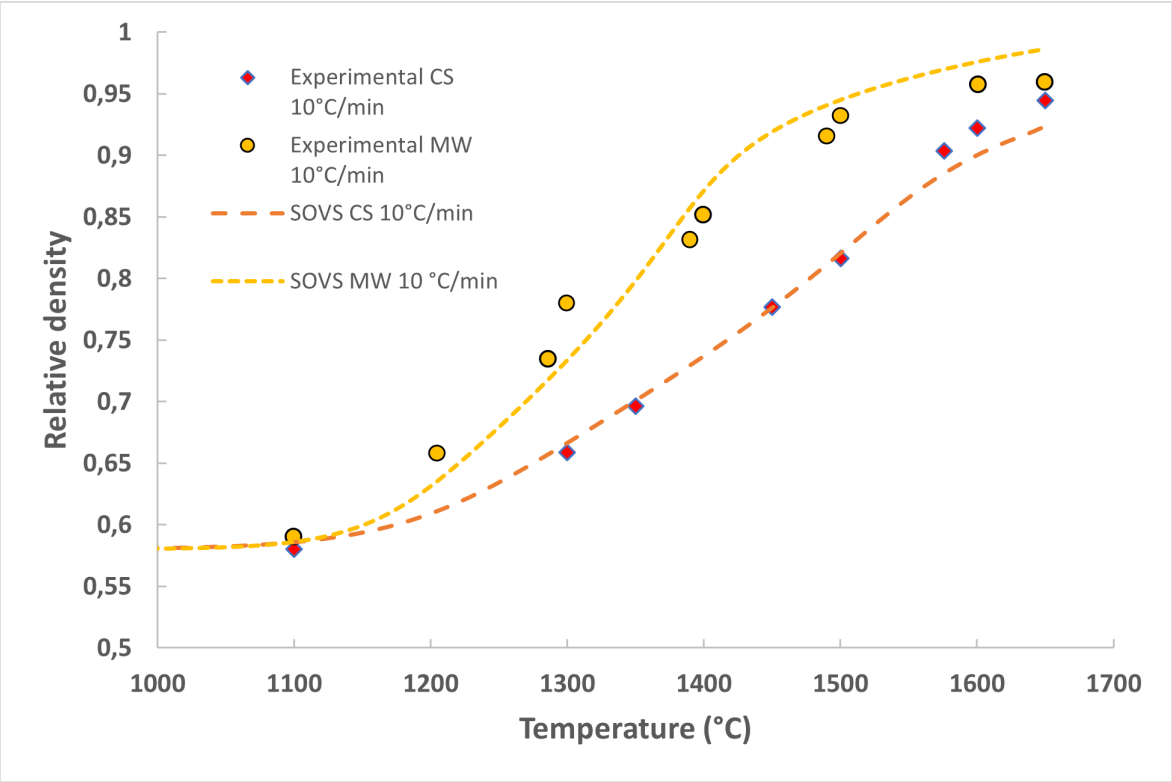


FIGURE 4.11 – Comparaison des évolutions de densité relatives en CS et MW pour une même rampe ($10°C/min$) en fonction de la température

2 Discussion sur les modifications pour le modèle MW

Par essais et erreurs il a été possible d'identifier un couple de constantes $C_{1,MW}$ et $C_{2,MW}$ correspondants à la nouvelle corrélation de viscosité à utiliser pour le frittage micro-onde. Celles-ci ont pour valeurs respectives $C_{1,MW} = 2.50 \times 10^{13} Pa.s.K^{-1}.m^{-3}$ et $C_{2,MW} = 4.52 \times 10^4 K$. Juste avant l'identification des valeurs, il a été établi que physiquement il faudrait diminuer la viscosité afin d'obtenir une initiation du frittage à plus basse température pour approcher les mesures de densités. Il convient donc, dès lors, de retracer les courbes d'évolution de viscosité en conventionnel (η_{CS}) et en micro-onde (η_{MW}) en fonction de la température.
Dans le modèle, la densification s'accompagne d'une augmentation de la taille de grain. Par conséquent, la viscosité est également modifiée avec l'évolution de la densité. Intrinsèquement et macroscopiquement, la viscosité en frittage micro-onde pourrait être également modifiée par le champ électromagnétique via la modification de comportement vis à vis des espèces chargées au niveau microscopique. Afin de mettre en évidence ce potentiel effet, la figure 4.12 compare l'évolution de la viscosité calculée par les corrélations à taille de grain constante. Le rapport $\frac{\eta}{d^3}$ est tracé en fonction de la température pour les deux procédés de frittage selon l'équation 4.27, et les courbes sont présentées sur la figure 4.12.

$$\frac{\eta_i}{d^3} = C_{1,i} T exp\left(\frac{C_{2,i}}{T}\right) \text{ avec } i \text{ le procédé associé} \tag{4.27}$$

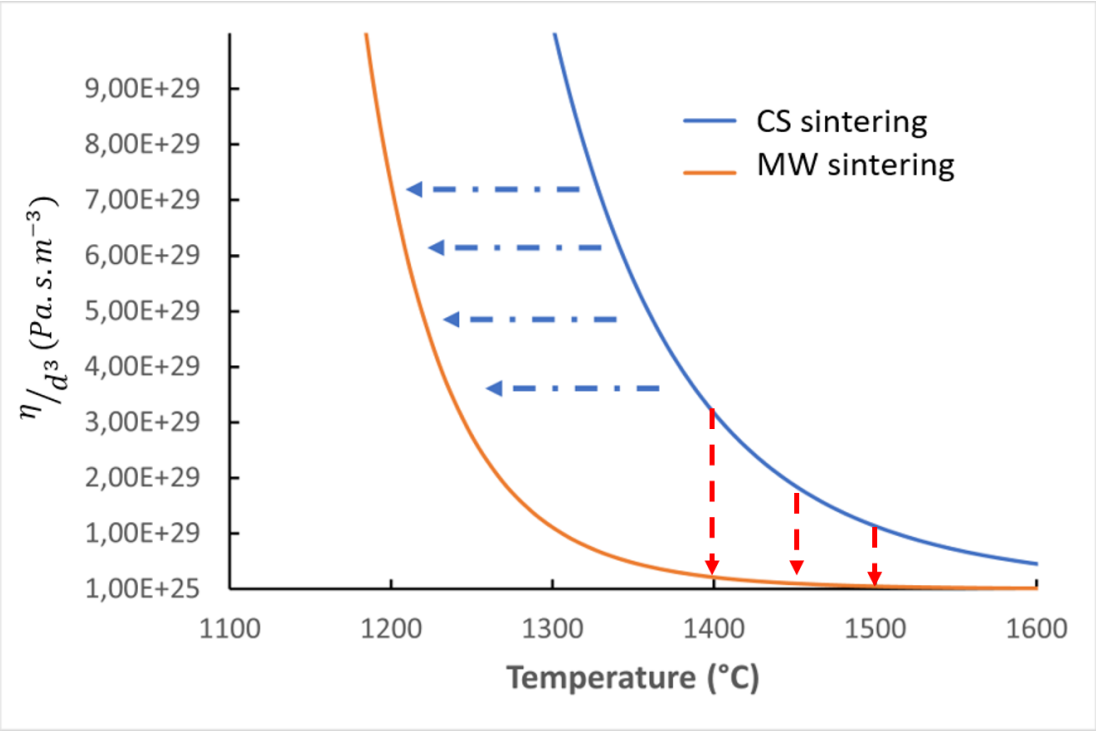


FIGURE 4.12 – Rapport entre les deux corrélations pour la viscosité équivalente en MO et en CV à taille de grain constante

Au regard de la figure 4.12, il est possible de remarquer deux choses :

— La viscosité équivalente pour le micro-onde est bien toujours plus faible que la viscosité équivalente pour une même température. La supposition faite dans les parties précédentes est alors vérifiée et une diminution de la viscosité, pour une même température, pourrait conduire à une densification plus importante en micro-onde.

— En comparant la forme des deux courbes, il est possible de noter qu'il existe une forte similitude. La courbe de viscosité à taille de grain constante pour le frittage conventionnel pourrait être décalée vers des température plus faible afin d'obtenir la courbe au micro-onde. Cette translation horizontale serait d'environ 100°C. Cet écart pouvait déjà être plus ou moins observé sur la figure 4.8 quand nous comparions les résultats expérimentaux de densité au MW avec les résultats que la modélisation conventionnelle donneraient en gardant les mêmes paramètres qu'en conventionnel. Il serait alors possible d'approximer la viscosité équivalente au micro-onde par $\eta_{MW}(T) \approx \eta_{CS}(T+100)$. Outre le décalage, cela signifie justifie également le fait que le frittage par micro-onde semble s'initier à des plus faibles températures par rapport au conventionnel.

Ces deux observations sont surtout des interprétations macroscopiques. Mais à partir des valeurs des constante C_1 et C_2 il pourrait être possible de mettre en évidence un effet micro-onde du point de vue microscopique.
Dans la présentation du modèle et l'établissement de la corrélation de viscosité, Shinagawa [54] relie les constantes à des paramètres microscopiques selon :

$$\eta = C_1 T exp\left(\frac{C_2}{T}\right) d^3 \tag{4.28}$$

$$C_1 = \frac{1}{3}\frac{k}{47\Omega h D_0} \tag{4.29}$$

$$C_2 = \frac{Q_d}{k} \tag{4.30}$$

$$D_b = D_0 exp\left(-\frac{Q_d}{k}\right) \tag{4.31}$$

où Ω est le volume de lacune (m^3), h l'épaisseur effective du joint de grain, D_b le coefficient de diffusion aux joints de grains ($m^2.s^{-1}$), D_0 le terme fréquentiel ($m^2.s^{-1}$), k la constante de Boltzmann, T la température (K), Q_d l'énergie d'activation équivalente de la diffusion aux joints de grains ($kJ.mol^{-1}$). En supposant que les paramètres Ω et h restent constants, le ratio des viscosités équivalentes en frittage conventionnel et en frittage micro-onde peuvent être exprimés en fonction des coefficients de diffusion aux joints de grains selon l'équation 4.32.

$$\frac{\eta_{MW}}{\eta_{CS}} \approx \frac{D_{0_{CS}} exp\left(\frac{-Q_{d_{CS}}}{kT}\right)}{D_{0_{MW}} exp\left(\frac{-Q_{d_{MW}}}{kT}\right)} \approx \frac{D_{b_{CS}}}{D_{b_{MW}}} \ll 1 \tag{4.32}$$

La figure 4.13 représente les évolutions des ratio calculés $\frac{\eta_{MW}}{\eta_{CS}}$ and $\frac{D_{b_{CS}}}{D_{b_{MW}}}$ en fonction de la température. En observant tout d'abord la courbe $\frac{\eta_{MW}}{\eta_{CS}}$ (en bleu), il est possible de noter que l'influence du micro-onde est intensifiée à partir de 1500K environ où la viscosité équivalente en MW est divisée par 10 par rapport au CS. Cela reflète également une multiplication par au moins 10 du coefficient de diffusion au MW par rapport au CS. Ce ratio de coefficient de diffusion s'étend de 5 en début de frittage à plus que 50 en fin de frittage. Cela signifie que le micro-onde pourrait modifier les mécanismes de diffusion par exemple au joint de grain, entrainant un frittage plus rapide.

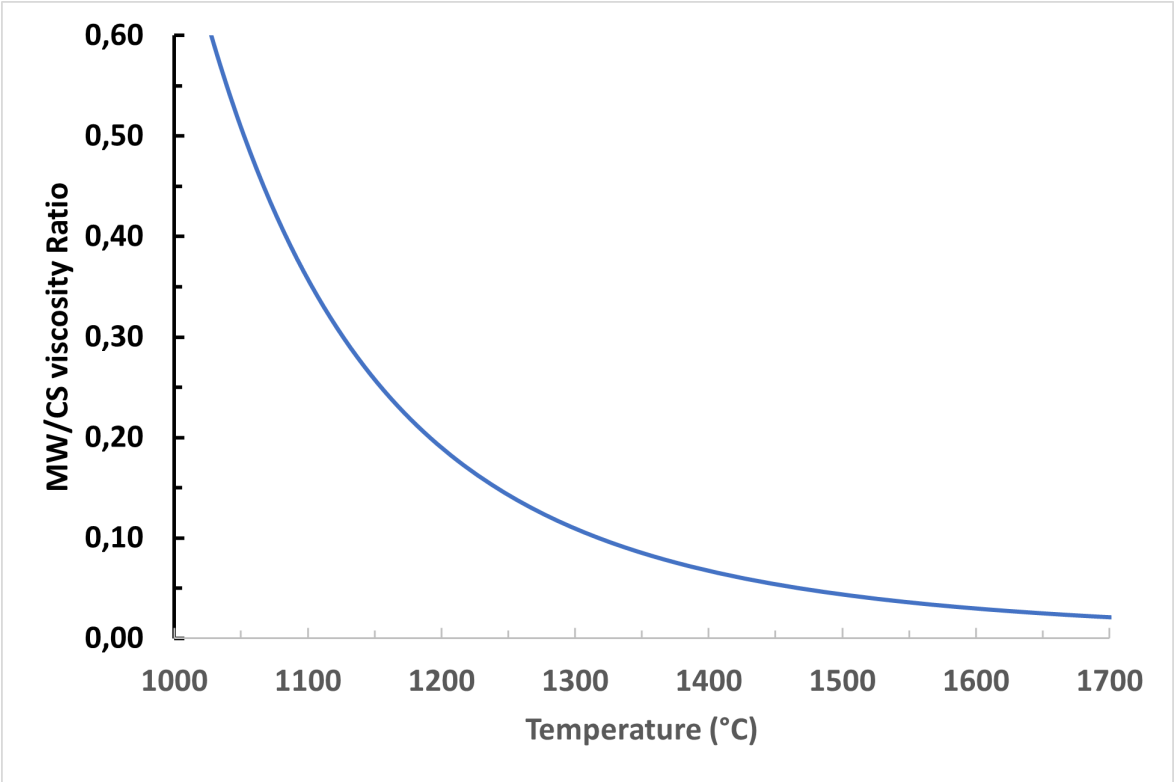


FIGURE 4.13 – Rapport entre les deux corrélations pour la viscosité en MO et en CV

V Conclusion

Dans cette partie, le modèle SOVS modifié est utilisé pour modéliser l'évolution des propriétés microstructurales de l'alumine pendant le frittage. La loi de croissance de grain initiale a été modifiée par une loi de croissance empirique, car cette première, prévue pour une alumine pure, n'était pas adaptée à une alumine submicronique dopée en MgO. En se référant à la littérature et en utilisant les mesures expérimentales, la loi de croissance de grain devient une loi dépendant de la densité relative ρ_r et mais n'est plus dépendante de la température. Celle-ci a pour avantage, pour l'alumine dopée, d'être valable quelle que soit la température, le temps de palier et quel que soit le procédé de frittage (MW ou CS). En s'appuyant sur ces arguments nous avons donc modifié le modèle initial SOVS.
Après cette modification, le modèle est confronté à des mesures de densités relatives pour deux rampes en frittage conventionnel afin de s'assurer que tous les autres paramètres soient bien adaptés. En faisant cela, les résultats comparatifs montrent un écart relatif toujours inférieur à 5% et avec un écart moyen inférieur à 3%. Il est dès lors possible de considérer que le modèle conventionnel SOVS fonctionne pour l'alumine CT3000SG.
Ensuite, ce modèle est adapté au chauffage par micro-ondes. Dans ce travail, nous avons choisi de modifier la corrélation de viscosité de par une réflexion macroscopique et en s'appuyant sur les travaux récents de Manière [33]. Par essais et erreurs, il est possible de déterminer un couple de constantes C_1 et C_2 propres au micro-ondes permettant d'avoir une très bonne correspondance avec les mesures de densités relatives au MW. Ce couple prend alors pour valeurs $C_{1_{MW}} = 2.50 \times 10^{13}$ (contre $C_{1_{CS}} = 7.82 \times 10^{17}$ en CS [69]) et $C_{2_{MW}} = 4.52 \times 10^4$ (contre $C_{2_{CS}} = 3.23 \times 10^4$ en CS [69]). De plus, en traçant la corrélation globale de viscosité en fonction de la température pour le cas du micro-onde, il est montré que la viscosité équivalente au MW est toujours inférieure à celle estimée en CS. De plus, le ratio entre les deux corrélations montre que le micro-onde modifierait les mécanismes de diffusion aux joints de grain en améliorant les coefficients entre 10 et 50 fois.
Entre la diminution de la viscosité et l'amélioration des échanges aux joints de grains, il est physiquement cohérent d'obtenir un frittage plus rapide par micro-onde que par procédé conventionnel.
Un article reprenant les résultats de ce chapitre a été accepté et publié dans le Journal of the European Ceramic Society [47]. Dans la modélisation mécanique telle que présentée dans ce chapitre, le profil de température au sein de l'échantillon est supposé constant et croit de manière linéaire entre des températures initiale et finale selon une rampe déterminée. Il est dès lors intéressant de se demander ce que pourrait engendrer l'apparition de gradients thermiques au sein du système. Pour cela, un couplage avec le modèle thermique est réalisé dans le chapitre suivant.

Chapitre 5

Couplage thermomécanique et étude paramétrique

Sommaire

I Mise en oeuvre de la méthodologie de couplage 138
A Enjeux 138
B Couplage du modèle de densification et du modèle thermique . . . 138
C Conclusion 143
II Confrontation aux essais de frittage par MO du couplage thermomécanique 144
III Étude paramétrique pour des échantillons comparables aux expérimentations 152
A Effet de la densité 153
B Influence des intervalles de temps sur les résultats 156
IV Extension du modèle pour des échantillons plus massifs 159
A Objectifs et conditions d'essais 159
B Utilisation de la modélisation thermique seule 159
C Utilisation du modèle couplé 162
V Conclusion 166

I Mise en oeuvre de la méthodologie de couplage

A Enjeux

Dans les chapitres précédents, un outil pour la modélisation thermique par méthode nodale, puis un outil pour l'évolution de la densification sous Abaqus ont été développés [47]. Ils permettent, respectivement, d'évaluer l'évolution de la température au sein du matériau sous les diverses conditions aux limites, et de quantifier l'évolution des propriétés microstructurales comme la densité relative ou la taille de grain.
Dans la modélisation mécanique, avec le modèle Olevsky modifié, le profil de température est imposé dans Abaqus, de manière uniforme et linéaire avec le temps. La densité relative évolue avec la température, modifiant ainsi d'autres propriétés telles que les dimensions (rayon et hauteur).
Dans le modèle thermique, les conditions aux limites, ainsi que les propriétés du matériau, permettent d'obtenir une évolution de la température. Néanmoins, à l'heure actuelle, dans la méthode nodale, certains paramètres comme le diamètre, la hauteur et donc la densité du matériau sont supposés constants.
Il est donc essentiel de coupler les deux modèles, afin d'avoir à la fois l'évolution de la température ainsi que l'évolution des propriétés microstructurales correspondantes. L'objectif de ce chapitre est de présenter comment la modélisation thermique est couplée avec le modèle de densification, tout d'abord en montrant quels sont les paramètres à modifier selon une dépendance à la température ou à la densité, puis en montrant comment le lien entre les deux modèles est programmé.

B Couplage du modèle de densification et du modèle thermique

1 Impact de la densité relative dans le modèle thermique

La modélisation thermique, telle que décrite dans le chapitre 3, permet d'établir les profils de température en chaque point en fonction du temps. Néanmoins, la densité relative et donc les dimensions de l'échantillon sont gardées constantes. Pour être représentatif, il est cependant nécessaire d'intégrer l'influence de la modification des propriétés structurales et microstructurales sur l'évolution de la température en fonction du temps.
Afin de cerner au mieux l'importance de ce paramètre il convient de faire une liste des variables qui dépendent directement ou indirectement des dimensions ou de la densité relative.
Les paramètres suivants dépendent directement de la densité relative (ρ_r) en fonction des propriétés du matériau dense (indice D)

- la masse volumique $\rho = \rho_r.\rho_D$;
- la conductivité thermique $\lambda(\rho_r, T) = \lambda_D(T)\frac{1-(1-\rho_r)}{1-8(1-\rho_r)^2}$;
- les dimensions de l'échantillon (rayon R et hauteur H) qui dépendent implicitement de la densité relative par l'équation 5.1.

$$\rho = \rho_r.\rho_D = \rho_r.\frac{m}{\pi R^2 H} \tag{5.1}$$

Les paramètres suivants dépendent directement des dimensions et donc indirectement de la densité relative :

- les dimensions des volumes élémentaire avec dr et dz;
- les surfaces et volumes élémentaires dS et dV ;

— les coefficients d'échanges par convection sur les faces latérales et supérieures (cf. chapitre 3) ;

— les facteurs de formes pour le calcul des flux par rayonnement ;

— les conductances entre un noeud et ses voisins.

L'équation de la chaleur locale prend alors la forme de l'équation 5.2 tenant compte de la potentielle variation de la capacité calorifique et de la conductivité thermique en fonction du temps et de la température :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_r(\mathrm{T}).\rho_\mathrm{D}.\mathrm{C}_p(\mathrm{T}).\mathrm{T}(t)\right) = \mathrm{P}_v - div\left(\lambda(\mathrm{T},\rho_r).\overrightarrow{grad}(\mathrm{T})\right) \tag{5.2}$$

Par conséquent, en lien avec le chapitre 3, les expressions des diverses conductances thermiques seront impactées par la densité relative. Les contributions des divers modes de transferts sont donc impactées directement par la modification des propriétés thermiques ou indirectement par les changements de dimensions.

2 Impact de la température dans le modèle de densification

La température est prise en considération dans le modèle de densification développé dans le chapitre 4. A ce stade, la température est considérée comme uniforme dans l'échantillon avec une augmentation linéaire de la température ambiante jusqu'une température finale (avec ou sans palier). Ce profil de température est imposé dans Abaqus via un fichier INPUT (.inp). Il est donc nécessaire d'intégrer l'influence des différents transferts thermiques pour obtenir la répartition non uniforme de la température dans l'ensemble du maillage.
Préalablement l'influence de la température sur la densification se révèle sur les paramètres suivants :

— la viscosité $\eta = \mathrm{C}_1 \mathrm{T} exp(\frac{\mathrm{C}_2}{\mathrm{T}}) d^3$;

— initialement dans la corrélation de la taille de grain. Celle-ci a été modifiée comme indiqué dans le chapitre 4 par une dépendance en fonction de la densité relative.

Par conséquent la température aura un effet sur :

— les modules de viscosité normalisés φ et ψ car ceux-ci dépendant de la viscosité ;

— la contrainte de frittage σ_s qui dépend de la viscosité ;

— l'évaluation de la matrice Jacobienne et donc sur les valeurs des composantes des tenseurs des déformations ε et des contraintes σ.

La température est donc un paramètre essentiel pour l'évaluation de la densité relative, des dimensions et de la taille de grain dans le modèle mécanique. Un champ de température non homogène conduira potentiellement à une densité hétérogène du produit fritté.

3 Procédé de résolution

Le modèle thermique est codé sous Matlab, tandis que le modèle mécanique est résolu sur Abaqus. Ces deux modèles constituent deux briques séparées qu'il convient alors d'associer pour générer un modèle avec un couplage thermomécanique, qui permettrait d'estimer l'évolution des propriétés microstructurales avec un profil de température non homogène au sein de l'échantillon.
La figure 5.2 résume l'agencement du couplage des deux modèles et la figure 5.1 représente de manière simplifiée l'agencement des deux modèles. Une routine (sous MATLAB)

sert à créer le squelette du couplage thermomécanique. Dans cette première partie, zone A, les conditions initiales, telles que la température ou la géométrie y sont définies. Ensuite, la routine du modèle thermique est lancée, zone B. Celle-ci possède un certain pas de temps δt_T. A la fin d'une itération il est possible d'obtenir le champ de température $\mathrm{T}(t+\delta t_\mathrm{T})$ sur l'ensemble du maillage à l'instant $t+\delta t_\mathrm{T}$. Le couplage nécessite un certain temps de calcul de par l'extraction des données dans ABAQUS par un script en Python. Ainsi le modèle de densification n'est pas utilisé à chaque pas de temps du modèle thermique. Plusieurs itérations sont faites dans la partie thermique afin d'avoir le champ de température au bout d'un certain intervalle de temps appelé Δt_c (flèche a)). Ce dernier est un pas de temps commun entre la partie thermique et la partie densification. A cette étape il est possible d'obtenir le champ de température à l'instant $t+\Delta t_c$. Ces données sont stockées puis transformées en un fichier input pour la routine ABAQUS (flèche b)). La densification, zone C, est alors estimée entre les instants t et $t+\Delta t_c$ à partir d'un accroissement de température entre $\mathrm{T}(t)$ et $\mathrm{T}(t+\Delta t_c)$. Il est possible de subdiviser ce pas de temps en interne de ABAQUS selon une valeur nommée δt_m (flèche c)). Le profil de température intermédiaire est interpolé par une droite pour estimer les températures $\mathrm{T}(t+\delta t_m)$. Une fois que $\delta t_m = \Delta t_c$, les valeurs issues du modèle mécanique sous ABAQUS sont extraites grâce à un script en Python (flèche d)). Ces données sous mises sous la forme d'un fichier contenant notamment les valeurs de densité relative et de déplacement des noeuds sur les frontières. Les valeurs microsctructurales et géométrique sont mises à jour et serviront comme entrées pour l'itération suivante du modèle thermique. L'ensemble forme donc le processus complet du couplage thermomécanique. L'ensemble du processus est répété jusqu'à un critère d'arrêt, ici une condition de temps.
En conclusion, il est possible de suivre l'évolution temporelle du champ de température dans l'échantillon, mais également l'évolution de ses propriétés microstructurales et géométrique. Ces dernières sont ensuite injectées comme conditions d'entrées afin d'estimer le champ de température à l'itération suivante.

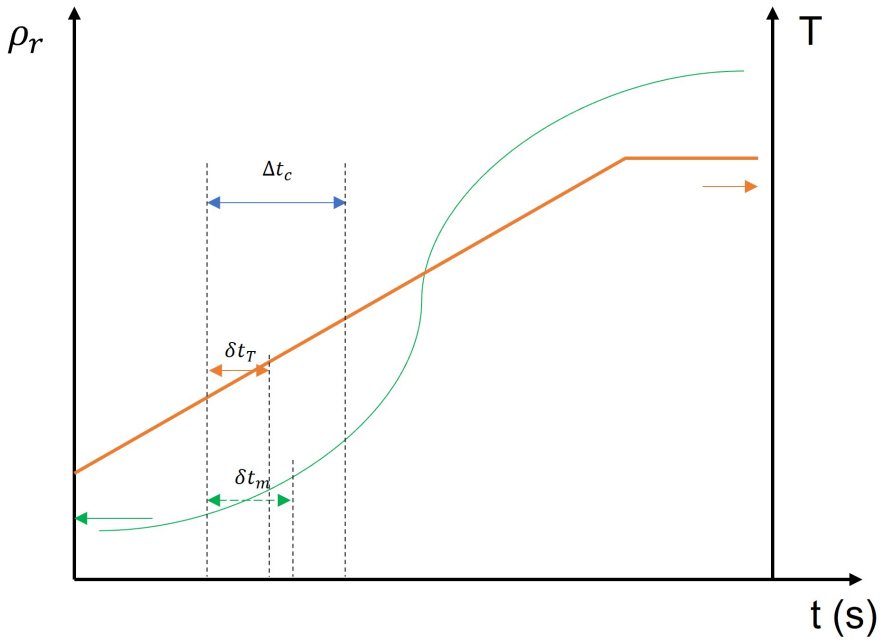


FIGURE 5.1 – Schéma de l'agencement des modèles thermique et mécanique

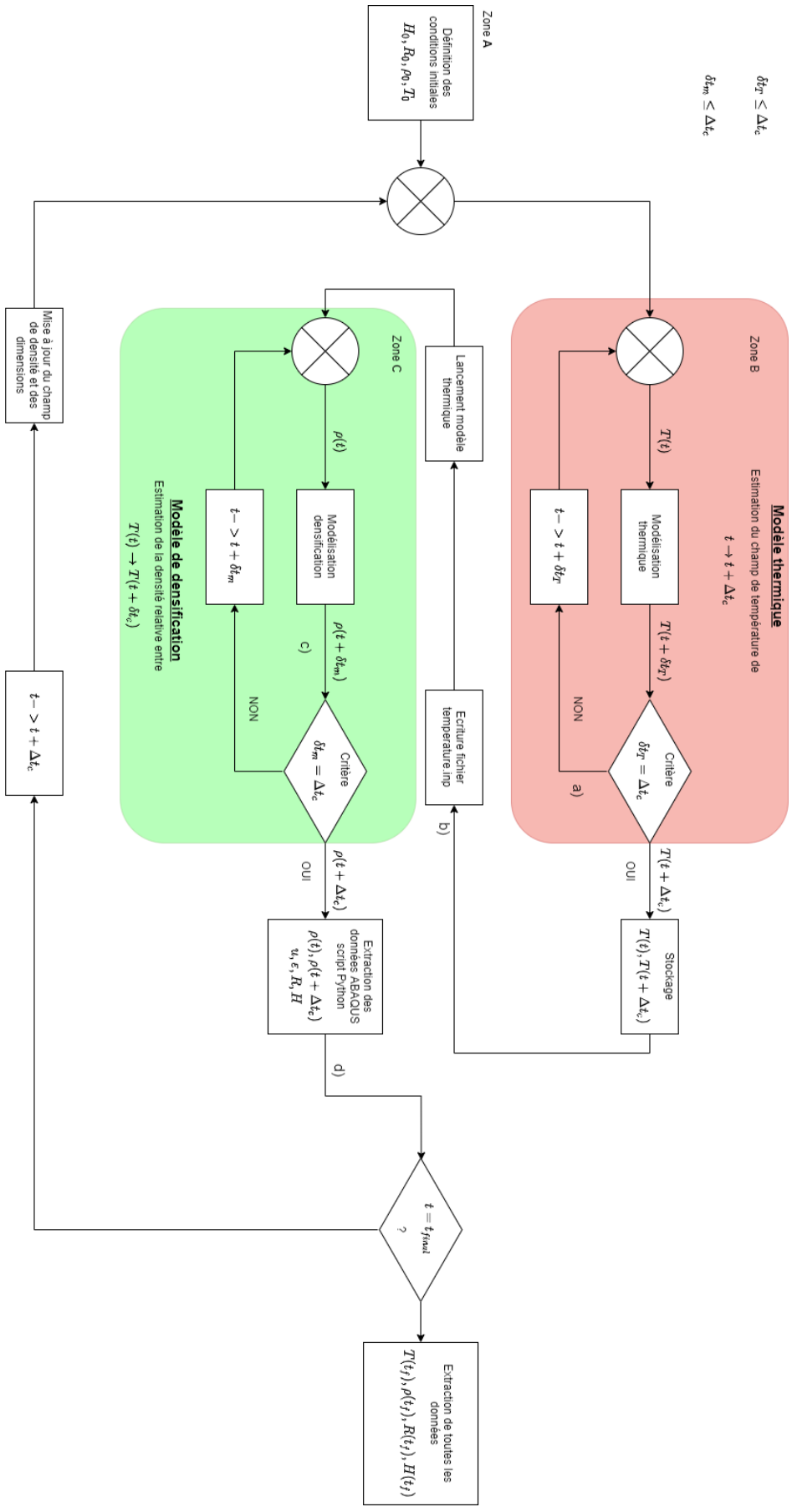


FIGURE 5.2 – Processus du couplage thermomécanique pour la modélisation

4 Adaptation des dimensions dans le modèle thermique

Dans le script Matlab le maillage évolue en fonction des données extraites à partir des résultats du modèle de densification. Grâce aux tenseurs du taux de déformation, $\dot{\varepsilon}$, Abaqus est capable d'estimer le tenseur des déformations ε mais également le champ de déplacement u de chaque noeud en fonction du temps (et de la température). Les relations entre ces diverses grandeurs sont les suivantes :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d^2u}{dt^2} \tag{5.3}$$

Des variations de déplacements moyennes sont calculées et retranchées aux valeurs de rayon et de hauteur. Pour chaque noeud aux extrémités, les déplacements verticaux et horizontaux sont pris en considération selon :

$$\begin{aligned} R(t) &= R_0 - \bar{u}_{horizontal} \\ H(t) &= H_0 - \bar{u}_{vertical} \end{aligned} \tag{5.4}$$

A l'intérieur du nouveau domaine, le maillage est modifié en gardant le même nombre M, N d'éléments. Entre deux pas de temps, les déplacements sont supposés peu importants de sorte qu'il est possible de considérer que les éléments décrits par le noeud i soient considérés immobiles. Par ce biais, il est possible de calquer le maillage MATLAB avec le maillage ABAQUS en prenant en considération les variations de dimensions.
En utilisant les déplacements moyens verticaux et horizontaux, il est supposé que la variation de volume se fait de manière uniforme et homothétique entre deux pas de temps. C'est à dire que les frontières restent globalement alignées entres elles. Cette hypothèse est confirmée par des observations expérimentales, pour les échantillons de 13 mm de diamètre et de 10 mm de hauteur initialement, qui montrent que la pastille après frittage est toujours un cylindre avec un rayon qui ne varie presque pas en fonction de la hauteur.

5 Définition des pas de temps

Le temps de calcul pour une simulation thermique seule est relativement court. Pour un maillage 15 par 15 il est généralement de moins d'une minute. Le temps de calcul pour une simulation mécanique sans couplage est de l'ordre de moins de 5 minutes pour une évolution de l'ambiante à la température de frittage. Ce temps varie en fonction du découpage en pas de temps interne imposé dans ABAQUS.
Néanmoins, pour le couplage thermique/densification il ne sera pas possible d'effectuer une itération équivalente à une itération du modèle thermique. Comme précisé dans le paragraphe précédent, il est nécessaire de recréer tout le calcul Abaqus à chaque itération. De plus, il est nécessaire d'utiliser une routine sous Python afin d'extraire les données résultantes d'ABAQUS. Cette opération nécessite un certain temps à chaque itération qui impacte directement le temps de calcul global du procédé de couplage. D'un point de vue technique, cela s'explique par le poids du fichier résultat ABAQUS. Le script Python nécessite de l'ouvrir et d'extraire les données sélectionnées, et ceci à chaque fois que le modèle de densification est utilisé.
Afin de faire un compromis entre le temps de calcul et l'efficacité du couplage, il a été choisi de différencier le pas de temps entre le modèle thermique et le modèle de densification. Le schéma de la figure 5.2 montre ces différences de pas de temps. Par exemple, la partie thermique fait une itération toutes les δt_T secondes, mais la partie densification

est lancée toutes les Δt_c secondes. L'évolution de température entre ces Δt_c secondes est envoyée ensuite à Abaqus, qui simule l'évolution des propriétés structurales entre ces Δt_c secondes. A l'intérieur d'un pas de temps du modèle de densification, il est possible de subdiviser le calcul dans ABAQUS (δt_m) afin de potentiellement améliorer les résultats du modèle mécanique. L'influence des valeurs de ces divers pas de temps fera l'objet d'une étude dans un paragraphe ultérieur.

C Conclusion

Le couplage thermomécanique a été mis en place en associant le modèle thermique sous MATLAB et le modèle mécanique sous ABAQUS (et la routine sous Fortran). L'ensemble est piloté par un script sur MATLAB. L'élévation de température est calculée pendant un intervalle de temps Δt_c à partir des propriétés structurales (densité, dimension) du pas de temps précédent résultant du couplage. Le nouveau profil de température est transcrit et envoyé pour effectuer les calculs de la modélisation mécanique entre les température à l'instant précédent et le nouveau profil. Les données du modèle mécanique sont extraites via un script en Python. Celles-ci servent à mettre à jour les dimensions et les propriétés thermique porodépendantes. Le processus est alors répété jusqu'au critère d'arrêt.
Afin de faire un compromis entre le temps de calcul et la précision des résultats obtenus par le modèle de densification, le couplage n'est pas effectué à chaque itération du modèle thermique. Le maillage de la méthode nodale est adapté en fonction des résultats du modèle mécanique.
Le couplage thermomécanique est alors effectif. Il convient dès lors de le tester et de comparer ses résultats par rapport aux résultats de mesures expérimentales (densité relative, taille de grain et température). Il est à noter que les résultats suivants porteront sur le frittage par micro-ondes. Néanmoins, il est tout à fait possible de faire un couplage thermomécanique sur le procédé de frittage conventionnel.

II Confrontation aux essais de frittage par MO du couplage thermomécanique

Paramètres variables	
Cp variable?	OUI
λ variable?	OUI
Conditions initiales	
densité initiale	0.58
rayon de grain (m)	1.25e-07
H_0 (m)	0.01
R_0 (m)	0.0065
Maillage	
M	15
N	15
P (MxN)	225
Conditions températures	
Température initiale (°C)	500
T inférieure (°C)	500
T latérale (°C)	500
T supérieure (°C)	500
T SiC finale (°C)	1650
h inférieur (W/m²/K)	2
h latéral (W/m²/K)	25
h supérieur (W/m²/K)	5
Émissivité alumine	0,8
émissivité SiC	0,9
production (W/m^3)	1,00E+06
Données temporelles	
temps total (s)	Variable
rampe (°C/s)	Variable
Intervalle MATLAB (δt_T) (s)	1
Intervalle ABAQUS (δt_m) (s)	Variable selon cas
Intervalle couplage (Δt_c) (s)	Variable selon cas

TABLEAU 5.1 – Paramètres utilisés pour les calculs dans ce paragraphe

Deux rampes, 1°C/s et 2,5°C/s, sont décrites dans ce paragraphe. Les conditions sur les échanges thermiques sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre 3. Les données pour la modélisation mécanique sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre 4. Les constantes pour la corrélation de viscosité sont celles déterminées pour le procédé de frittage par MO. La corrélation de la taille de grain est également celle déterminée expérimentalement et dépend de la densité relative. La figure 5.1 résume les valeurs des principales variables. Les numéros des noeuds utilisés dans les analyses suivantes sont récapitulés sur la figure 5.3.
Afin de gagner du temps de calcul les simulations de couplage thermomécanique sont réalisées de 500°C à 1650°C. Expérimentalement, il n'existe aucune densification avant 500°C. La densité initiale est fixée à 0,58 comme les mesures expérimentales. Un frittage MO avec une rampe de 2,5°C/s est simulée. Le pas de temps entre Matlab et Abaqus est fixé à $\Delta t_c = 10s$ et une subdivision de l'étape dans Abaqus de $\delta t_m = 2s$ (nous expliciterons l'influence de ces paramètres dans un paragraphe suivant). Les figures 5.4, 5.5, 5.6, 5.7,

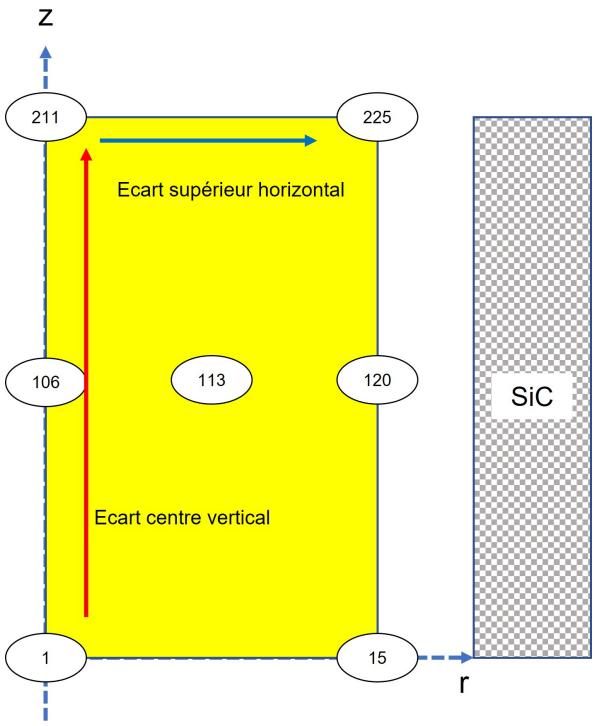


FIGURE 5.3 – Numérotation des noeuds utilisés pour les analyses du modèle couplé

5.8, 5.9, 5.10, 5.11, 5.12, 5.13 et 5.14 présentent une liste non exhaustive de résultats qu'il est possible d'extraire du modèle.

La figure 5.4 compare les densités relatives expérimentales et les densités relatives simulées sans (modèle mécanique seul) et avec couplage thermomécanique . Concernant les résultats de couplages, les densités relatives et les températures sont, ici, estimées à partir des moyennes pour chaque pas de temps. Expérimentalement, une densité relative moyenne est mesurée, c'est donc dans le but de voir si les résultats de couplage sont comparables aux essais que la figure 5.4 est tracée. Les résultats montrent que le couplage thermomécanique permet bien d'estimer l'évolution de la densité relative en fonction de la température. On observe bien le stade initial du frittage jusque 1150 °C, puis le stade intermédiaire jusque 1500°C pour finir par le stade final au-delà de cette température. La différence entre les densités relatives moyennes, pour le couplage thermomécanique, et les résultats expérimentaux est inférieur à 3% (contre 2% sans couplage). Le décalage provient du fait que la température n'est pas uniforme dans l'échantillon modélisé. En effet, pendant la simulation, les parois latérales et supérieures sont plus chaudes que le coeur. La température moyenne est donc atténuée par les valeurs de température du coeur. L'écart entre les résultats de densités relatives moyennes avec et sans couplage est de 1 %. Cet écart reste donc acceptable. Il semble donc que le couplage thermomécanique puisse suivre l'évolution de la densité relative en fonction de la température. La figure 5.5 trace l'évolution des températures du suscepteur et des noeuds 211 et 225 en fonction du temps. Il est noté que l'écart de température entre le suscepteur (imposé comme condition aux limites) et les noeuds de la face supérieure est relativement faible ($\leq 100°C$). On observe vers $t = 300s$ une légère courbure du profil de température du noeud 225. Cette courbure peut correspondre à l'initiation de la densification car celle-ci se traduit par une augmentation de la conductivité thermique comme le montre la figure 5.6.

L'écart de température sur la face supérieure et sur la hauteur est représenté sur la figure 5.7. Il est possible de noter par example que l'écart vertical croît jusque la valeur de

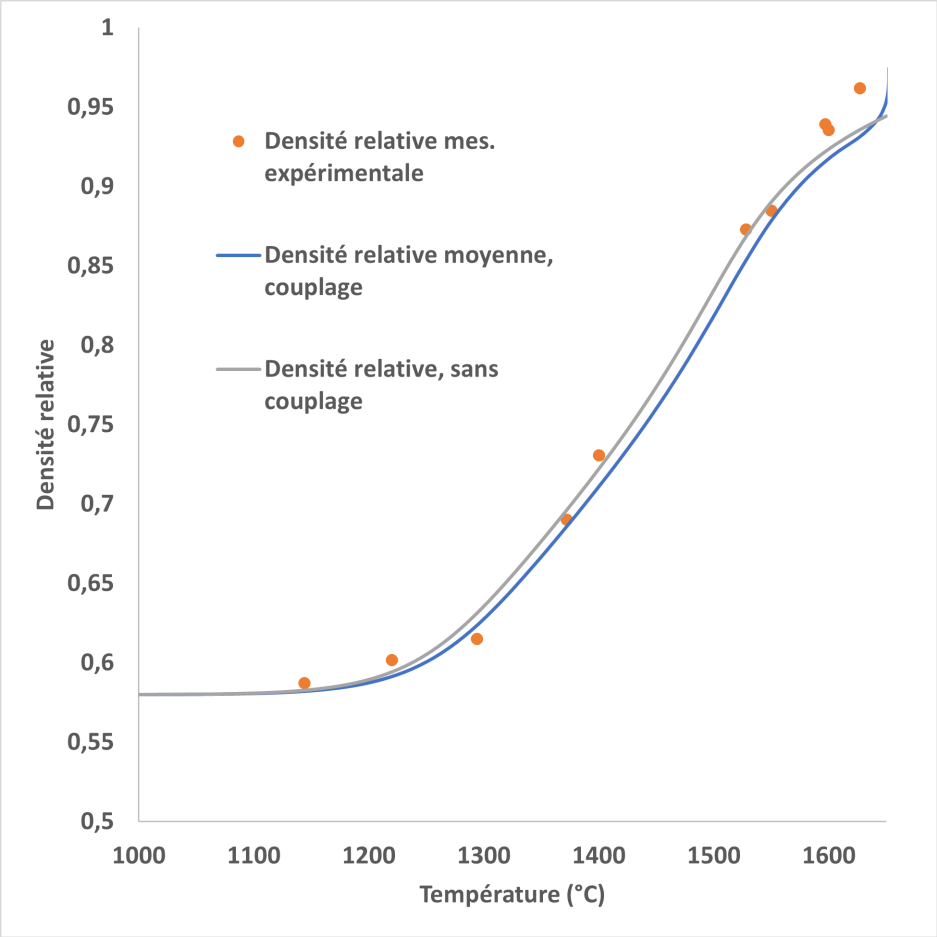


FIGURE 5.4 – Evolution de la densité relative d'un couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/*s* pour la température, comparaison avec les mesures expérimentales

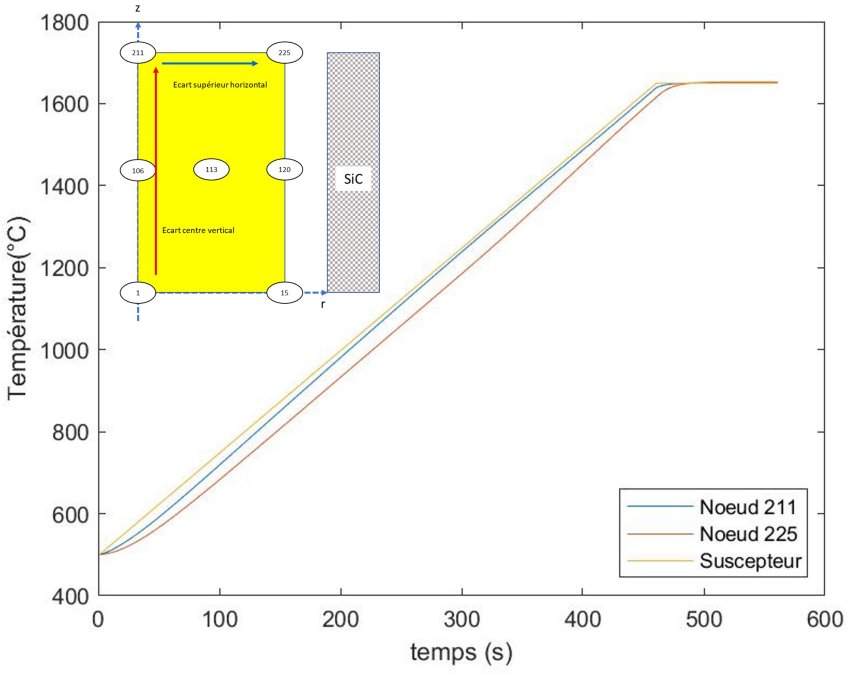


FIGURE 5.5 – Evolution de la température pour deux noeuds de la face supérieure et du suscepteur pour un couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/*s*

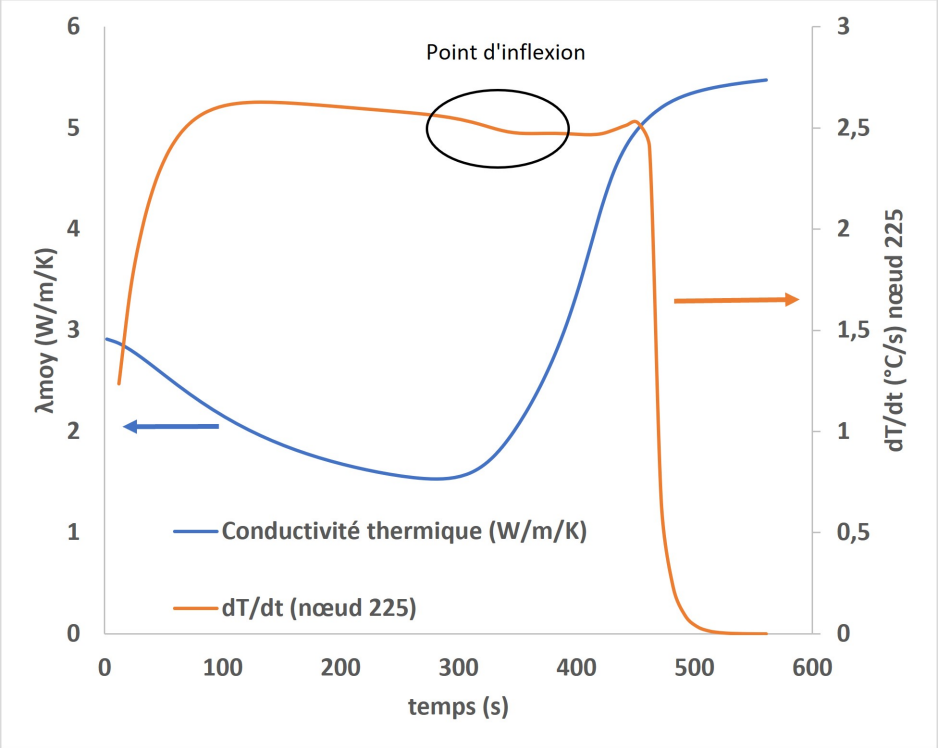


FIGURE 5.6 – Évolution de la conductivité thermique pendant le frittage, effet combiné de la température et de la densité relative

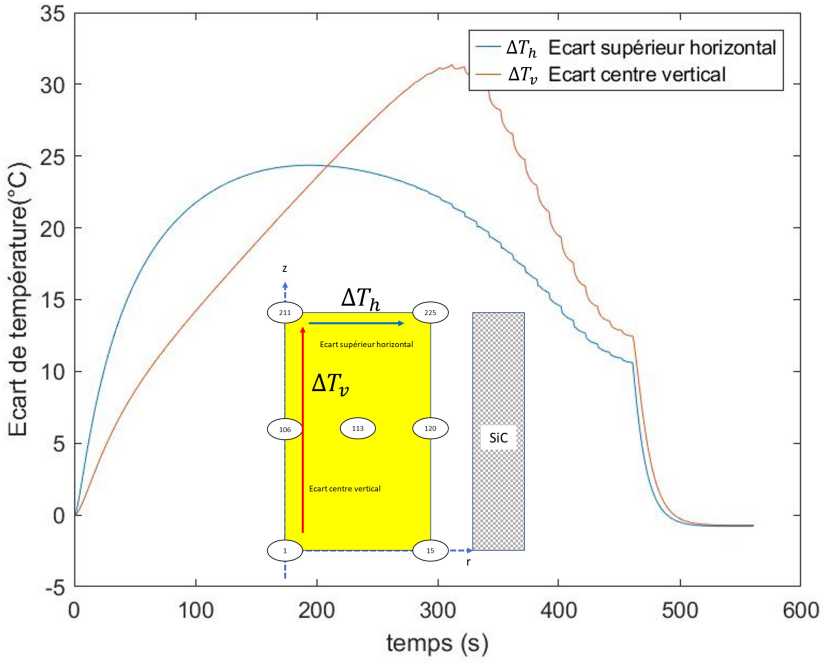


FIGURE 5.7 – Evolution de l'écart de température entre les noeuds 211 et 225 puis 221 et 1 en fonction du temps, rampe MO 2,5°C/s

33 °C. La différence, par rapport à une modélisation thermique seule, est qu'au lieu d'atteindre une valeur limite et de stagner jusqu'à la fin de la rampe, l'écart de température se réduit jusque 15 °C. Le même constat est fait sur l'écart de température horizontal. Les variations en forme d'escaliers proviennent du fait que l'actualisation de la densité s'effectue au bout d'un intervalle de temps, ici de 10 s.

Différentes cartographies de température sont réalisées au cours du frittage, en milieu de montée en température (cf. figure 5.8), en fin de rampe (cf. figure 5.9), et après 100 secondes de palier à 1650°C (cf. figure 5.10). Chaque coupe indiquant la température est semblable aux coupes obtenues sans couplage. Pour les figures 5.8 et 5.9, le profil de température décroît de l'extérieur vers le coeur. Ce profil résulte des échanges par convection et par rayonnement. La face inférieure est moins chaude à cause de l'isolation avec l'alumine fibreuse. Au bout de 100 s de maintien en température, le profil de température est inversé : le coeur est plus chaud que les parois supérieures et latérales. Cette inversion provient de la production volumique. Théoriquement, l'échantillon continue de chauffer sous l'effet de la production. Cependant, les parois latérales et supérieures deviennent plus chaudes que les conditions aux limites (suscepteur et air environnant). Les échanges et les flux de chaleur s'inversent, perdant ainsi de l'énergie. C'est pour cela que les parois sont plus froides que le coeur.

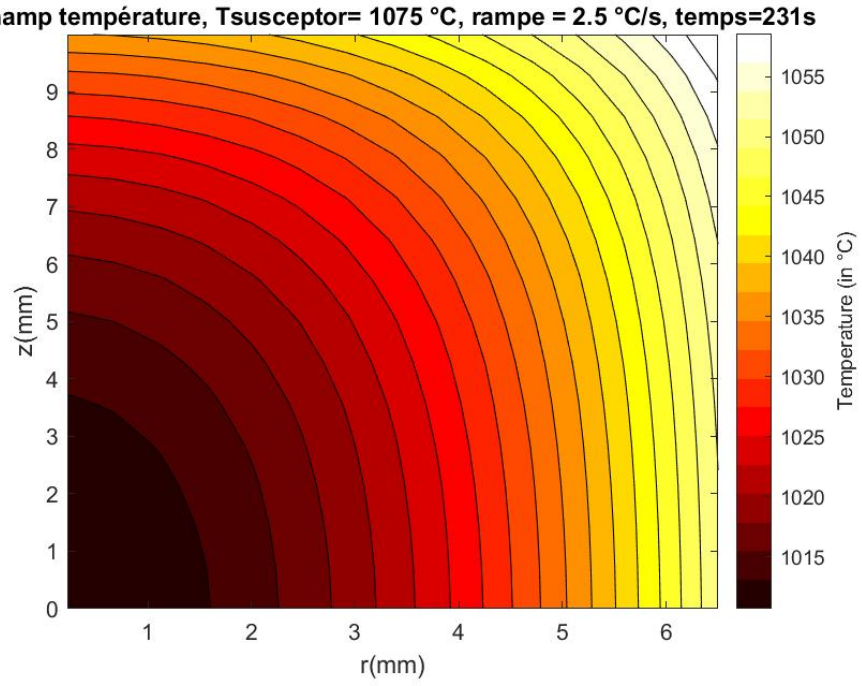


FIGURE 5.8 – Champ de température dans l'échantillon, à moitié de montée en température (231 s), couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/s

A partir des résultats d'évolution de température sur une tranche (cf. figure 5.8) la cartographie de densité relative au même instant est obtenue comme le montre la figure 5.11. Le champ de densité relative est analogue au profil de température. La densité relative est très légèrement plus importante sur les bords du domaine (94 %) contrairement au coeur (93 %). Dû au faible écart de température, l'écart de densité relative est limité. Les gradients de propriétés microsctructurales tels que la taille de grain restent donc assez limités. Les mesures expérimentales ne montrent pas de différences significatives (1,6 µm et 1,8 µm) et confirment les résultats des simulations.

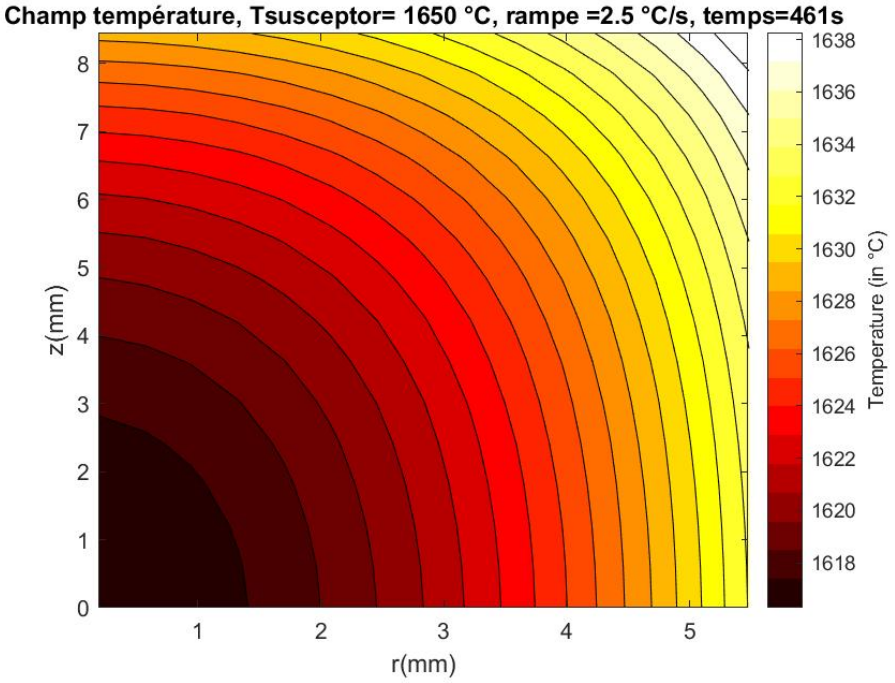


FIGURE 5.9 – Champ de température dans l'échantillon, fin de montée en température (461 s),couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/s

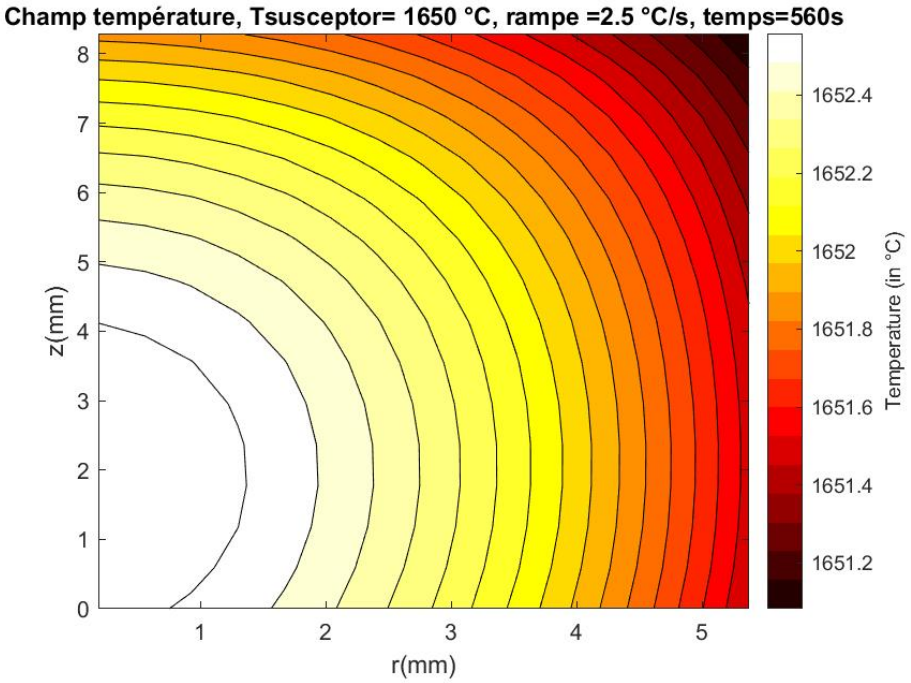


FIGURE 5.10 – Champ de température dans l'échantillon, après 100s de maintien à 1650°C, couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/s

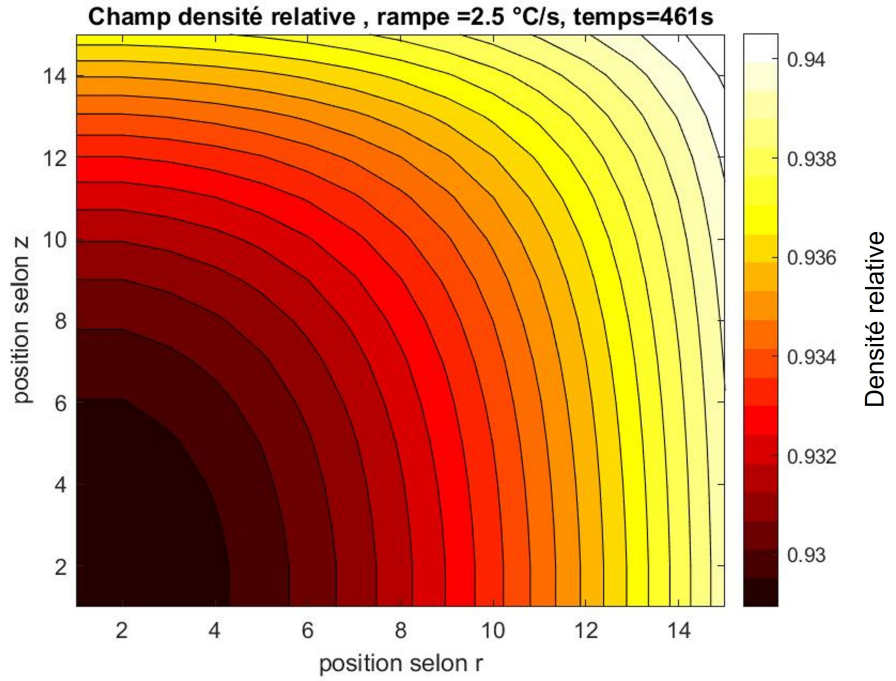


FIGURE 5.11 – Champ de densité relative sur une tranche de l'échantillon, après 100s de maintien à 1650°C, couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/s

La figure 5.12 trace l'évolution de la densité relative en plusieurs noeuds (cf. figure 5.3) du domaine et en fonction du temps. Les différentes courbes montrent que la densité relative est légèrement différente selon la position dans le domaine. Cependant, ces différences restent dans un domaine assez restreint. Après 461 s, temps de la fin de la montée en température et début du temps de palier, les densités relatives tendent vers une valeur commune de $\rho_r \approx 0.94$ assez rapidement. Ainsi, l'application d'un temps de palier même assez court permet d'homogénéiser les propriétés structurales sur cet échantillon de faible dimension. Au bout de 550 s la densité relative est homogène dans l'échantillon. Ainsi, le faible écart de température observé, pour cet échantillon avec ses dimensions, n'impacte que peu la densité relative en fonction du temps.

Il est également possible de comparer les dimensions de l'échantillon estimées par la modélisation couplée et les mesures expérimentales. La figure 5.13 fait cette comparaison. L'écart est très faible (1%) entre les estimations du modèle (courbes en pointillés) et les points expérimentaux et montrent une très bonne adéquation. Le modèle couplé permet donc bien de prévoir les variations de dimensions au fur et à mesure du frittage et l'évolution de la densification.

Les profils des dimensions en fonction du temps, sur la figure 5.14, montrent une évolution des dimensions inversement proportionnelles à la densité relative. Plus la densité relative augmente et plus les dimensions diminuent avec la fermeture des porosités. De plus, cette variation est analogue au profil de retrait obtenu par dilatométrie (cf. chapitre 2). Cette fois-ci, il est possible de visualiser le stade final de la densification avec le temps de palier appliqué dans cette simulation.

Les simulations de couplage sont également réalisées pour une rampe micro-onde à 1 °C/s. Les résultats issus des calculs sont présentés en annexe E. Les calculs montrent qu'il existe un gradient thermique plus faible que pour la rampe à 2,5 °C/s avec une valeur maximale de 10°C entre le coeur et la paroi de l'échantillon. La comparaison des

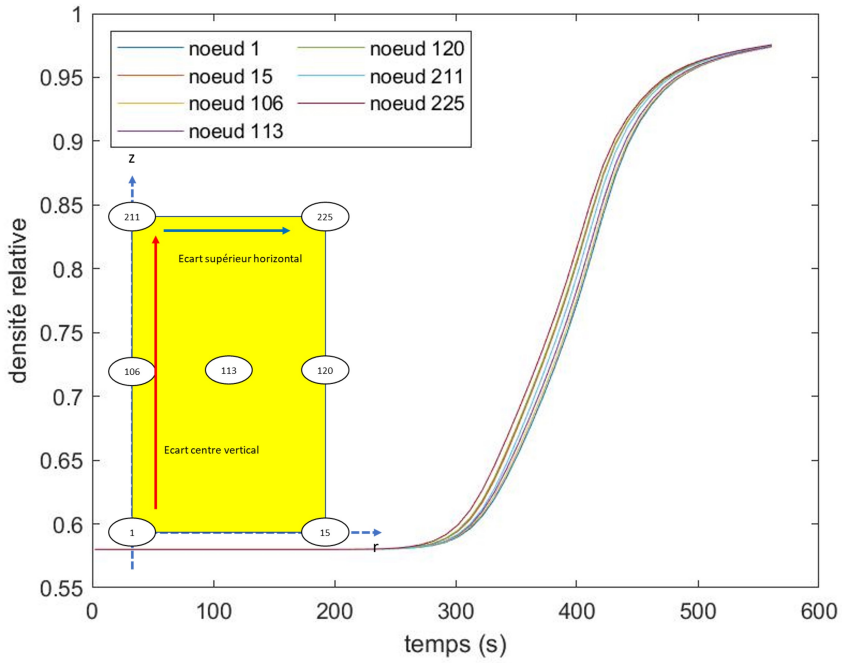


FIGURE 5.12 – Evolution de la densité relative d'un couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/*s*, comparaison avec les mesures expérimentales

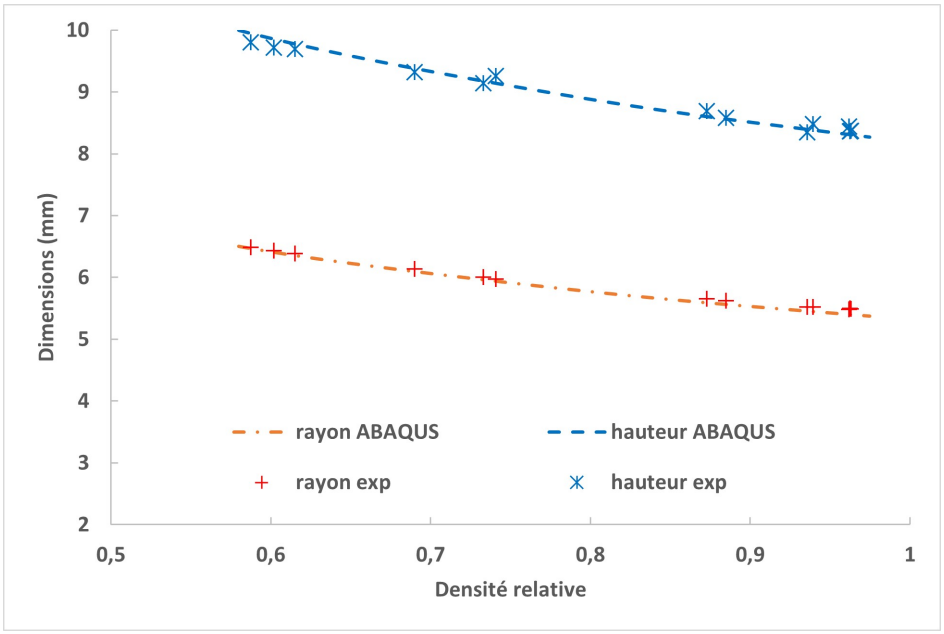


FIGURE 5.13 – Comparaison entre les résultats expérimentaux et la modélisation pour le rayon et la hauteur, rampe 2,5°C/*s*

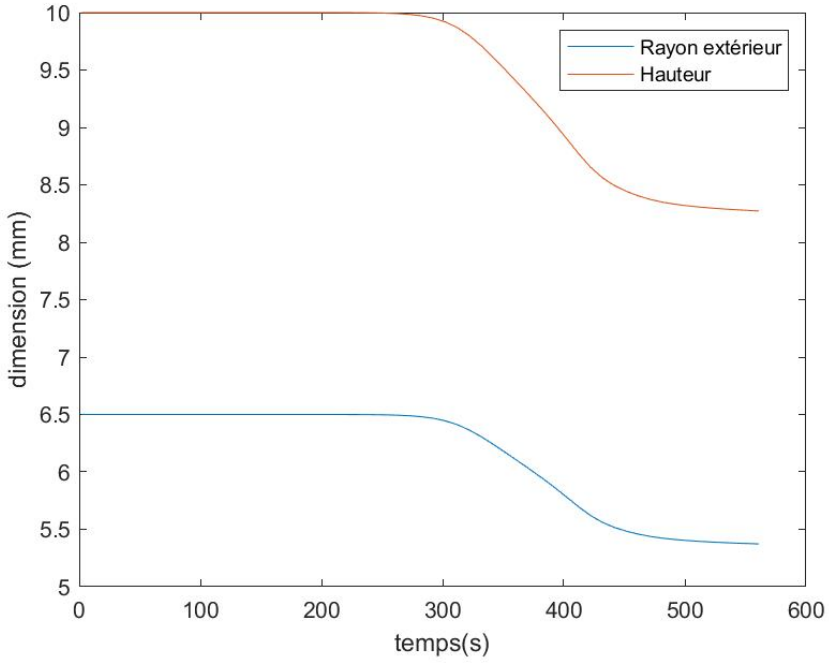


FIGURE 5.14 – Evolution des dimensions (en mm) pour l'échantillon en fonction du temps d'un couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/s

densités relatives moyennes obtenues par calculs et celles mesurées expérimentalement présentent une erreur relative de moins de 1%. Quel que soit le temps, la densité relative peut être considérée comme uniforme dans l'échantillon avec un écart de densité finale inférieur à 0,5 % autour de 95%.
Dans le chapitre 3, des mesures de températures expérimentales ont été décrites. Celles-ci avaient indiqué que l'écart de température sur la face supérieure de l'échantillon entre le centre et l'extrémité était très faible avec une valeur inférieure à 50°C. Ces observations ont été confirmées pour plusieurs rampes et plusieurs profils de température imposées par le suscepteur. Les simulations précédentes, avec le couplage, ont également montrées qu'il n'existait qu'un faible écart de température sur la face supérieure (ΔT_{max} = 25°C). Les résultats simulés sont bien en adéquation avec les mesures expérimentales. Il convient tout de même de nuancer ces propos de par les faibles dimensions de l'échantillon.
Les expérimentations réalisées par chauffage micro-ondes avec un échantillon de petite dimension ne permettait pas de dégager un profil de densification hétérogène. En effet, avec les dimensions correspondantes le profil de température est quasiment homogène.
Afin de s'assurer de la véracité des résultats du modèle couplé, une étude paramétrique est réalisée avec un échantillon dont les dimensions correspondent au cas expérimental. Puis dans un second temps, un échantillon plus massif sera simulé afin de voir s'il est possible de mettre en évidence des hétérogénéités de température et de densité relative.

III Étude paramétrique pour des échantillons comparables aux expérimentations

Cette partie présente l'impact de certains paramètres sur les résultats de calculs. Les dimensions initiales utilisées de l'échantillon sont celles des expérimentations ($R_0 = 6,5mm$

et $H_0 = 10mm$). Des dimensions différentes seront simulées dans la partie suivante.
Le but est de voir si, pour des simulations comparables aux expérimentations, il est nécessaire de prendre en compte l'évolution de la densité et du champ de température. C'est pour cela que nous traiterons de l'effet de la densification sur les résultats de températures, à travers les dimensions et la conductivité thermique. Ensuite, l'importance de la discrétisation temporelle est décrite.

A Effet de la densité

Ici l'influence de la densité est évaluée, tout d'abord par une comparaison des résultats avec et sans couplage et ensuite via l'influence du retrait (changement des dimensions). Les paramètres utilisés pour les tests suivants sont récapitulés sur la figure 5.2.

Paramètres variables	
Cp variable?	OUI
λ variable?	OUI
Conditions initiales	
densité initiale	0.58
rayon de grain (m)	1.25e-07
H_0 (m)	0.01
R_0 (m)	0.0065
Maillage	
M	15
N	15
P (MxN)	225
Conditions températures	
Température initiale (°C)	500
T inférieure (°C)	500
T latérale (°C)	500
T supérieure (°C)	500
T SiC finale (°C)	1650
h inférieur (W/m²/K)	2
h latéral (W/m²/K)	25
h supérieur (W/m²/K)	5
Émissivité alumine	0,8
émissivité SiC	0,9
production (W/m^3)	1,00E+06
Données temporelles	
temps total (s)	561
rampe (°C/s)	2,5
Intervalle MATLAB (δt_T) (s)	1
Intervalle ABAQUS (δt_m) (s)	2
Intervalle couplage (Δt_c) (s)	10

TABLEAU 5.2 – Paramètres utilisés dans le modèle couplé pour les tests de cette section

1 Influence du retrait

Pour mettre en évidence l'influence du retrait, deux simulations sont comparées, pour une rampe micro-ondes de 2,5°C/s, avec et sans retrait, dans le modèle thermique uniquement. Dans le dernier cas, le retrait, et donc le changement de volume, n'est pas pris

en compte dans les calculs. Ainsi, le rayon et la hauteur de l'échantillon restent inchangés. La densité relative évolue tout de même (cas test).
Les changements de dimensions interviennent dans le modèle thermique dans l'estimation des volumes et des surfaces. Ces éléments interviennent dans le bilan d'énergie pour la résolution nodale, mais également dans l'estimation de la conduction et des conditions aux limites (rayonnement, convection et production) . Par conséquent, c'est potentiellement le profil thermique qui pourrait être impacté par le retrait. Une simulation thermique seule et une simulation couplée sont effectuées dans les mêmes conditions ($R_ext = R_0$ et $H = H_0$), sauf pour la prise en considération du retrait dans la première. La figure 5.15 présente les évolutions temporelles des températures moyennes dans l'échantillon pour des résultats de couplage, avec et sans retrait. L'écart entre les deux profils est également représenté.

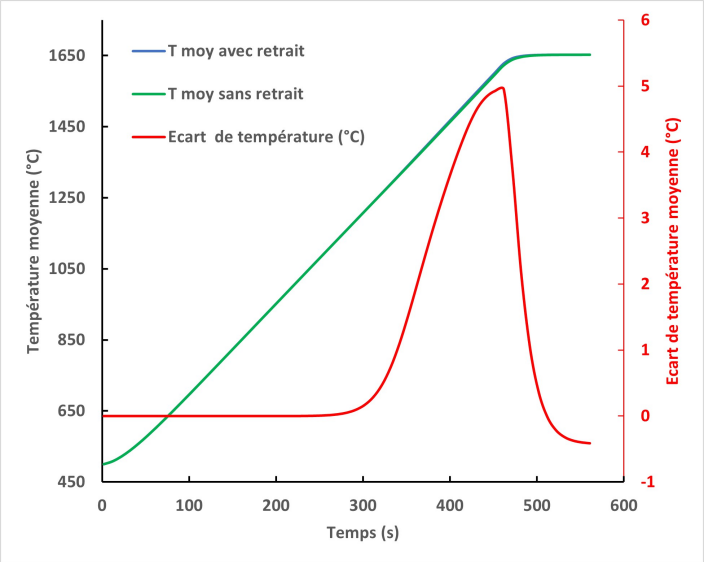


FIGURE 5.15 – Résultats d'un couplage pour un procédé conventionnel à 5 °C/min, évolution de la température en fonction du temps, avec et sans retrait

Les résultats (cf. figure 5.15) montrent que, pour ces dimensions initiales, le retrait n'a que peu d'influence. Les deux profils de température (avec et sans retrait) sont quasiment confondus. A cet effet, l'écart de température est tracé (cf. courbe rouge). Celui-ci présente un écart maximal de 5°C vers 450s, juste avant l'atteinte de la température maximale et au moment où la densité relative est quasiment maximale.

2 Influence de la porothermodépendance

L'enjeu du couplage thermomécanique est de voir s'il existe des différences avec une modélisation thermique ou mécanique respectivement seule quant à l'estimation de la densité relative ou du champ de température au sein de l'échantillon. Il serait dès lors intéressant de quantifier l'impact de la densité relative sur le profil de température. Pour cela, nous allons comparer les profils de températures moyennes dans l'échantillon pour une rampe de 2,5°C/s avec une modélisation thermique seule, avec une densité fixe à 0,58 et à 0,95, puis avec couplage mécanique (densité relative non constante). La figure 5.16 représente les trois profils de températures moyennes pour ces configurations. La figure 5.17 trace l'évolution de la conductivité thermique pour les 3 cas tests. Il est possible de noter sur la figure 5.16 que les profils où la densité est fixe encadrent la courbe dans le

cas du couplage thermomécanique. Pour cette configuration, la différence dans les profils de température se manifeste principalement au début du chauffage ($t \leq 250s$) et dans une moindre mesure à la fin du frittage. L'écart initial est très probablement à imputer à la valeur de conductivité thermique plus élevée pour la valeur de densité initiale à 0,95. En effet, comme la chaleur est mieux transmise, la zone au coeur plus froide tend à s'équilibrer avec les parois beaucoup plus chaudes. La valeur de température moyenne est donc plus représentative mais est inférieure. En fin de frittage, pour $t \geq 400s$ la température moyenne pour le profil obtenu par couplage se rapproche plus de la courbe avec la valeur de densité initiale à 0,95. En comparant avec la figure 5.17, il est possible de voir que la conductivité thermique effective, dans le cadre du couplage, augmente brusquement avec la densification.

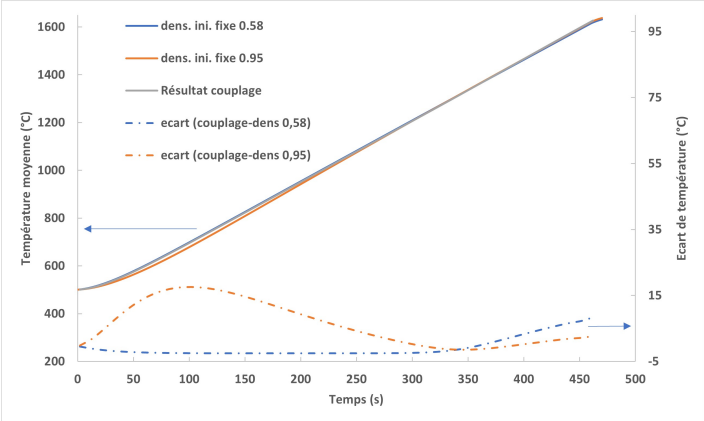


FIGURE 5.16 – Evolution de la température en fonction du temps pour plusieurs profils de densité relative, rampe MO 2,5 °C/ s

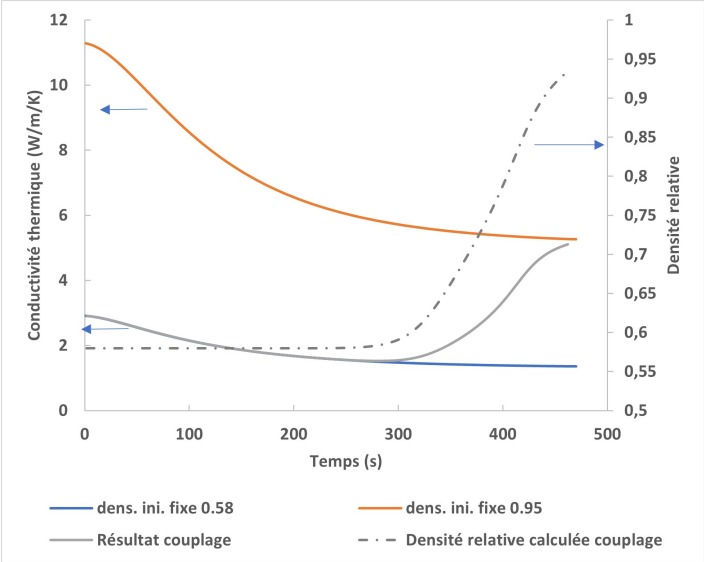


FIGURE 5.17 – Evolution de la conductivité thermique en fonction du temps pour plusieurs profils de densité relative (fixe et variable), rampe MO 2,5 °C/ s

B Influence des intervalles de temps sur les résultats

Dans ce paragraphe une étude de sensibilité est menée sur l'influence des divers intervalles de temps δt_m et Δt_c sur les résultats du modèle concernant la température et la densité relative. Il est possible de se référer aux figures 5.2 et 5.1.

1 Intervalles de temps du couplage thermique/densification Δt_c

Comme précisé dans la partie décrivant la construction du couplage thermomécanique, les calculs du modèle de densification ne sont pas effectués pour tous les incréments de temps du modèle thermique (δt_T). Ceux-ci sont simulés au bout d'un certain intervalle Δt_c. Cet intervalle constitue alors le temps que dure une étape dans le calcul de densité relative. Le profil de température (calculé tous les δt_T) est interpolé linéairement dans ABAQUS entre l'instant t et l'instant suivant $t + \Delta t_c$. Il convient donc de voir dans quelle mesure l'intervalle de lancement de calcul de densification influe sur les résultats des calculs (profils de température et de densification, temps total de calcul).
L'influence du pas de temps Δt_c est évaluée pour une rampe MO de $2,5°C/s$, avec un couplage thermomécanique. Ici, nous ferons varier la valeur de Δt_c. Dans cette partie le pas de temps interne du modèle mécanique est fixe à la valeur $\delta t_m = \Delta t_c$.

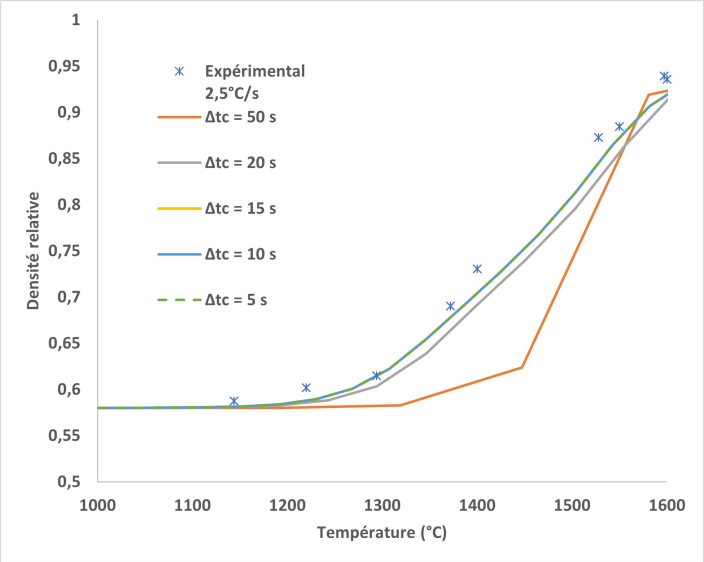


FIGURE 5.18 – Résultats d'un couplage pour un procédé MO à 2,5 °C/s, évolution de la densité relative en fonction du temps, intervalles variables

La figure 5.18 montre l'évolution de la densité relative en fonction de la température pour des intervalles de temps de lancement Δt_c de 50, 20, 15, 10 et 5 s. La figure 5.19 représente quant à elle l'évolution du temps de calcul en fonction de l'évolution de cet intervalle de temps. Les résultats montrent que pour les Δt_c élevés comme 50 s l'écart entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux sont très éloignés (écart relatif supérieur à 25%) et en escalier. A partir de 20 s, la différence se réduit avec le temps de calcul. Les intervalles de 15, 10 et 5 s ne montrent pas de différences significatives et les courbes de densification sont confondues, pour cet échantillon. L'intervalle de temps de 5 s demande un temps de calcul de l'ordre de 60 min. Les intervalles de 15 et 10 s demandent un temps de calcul divisé par deux à 30 min. Par conséquent ces intervalles de

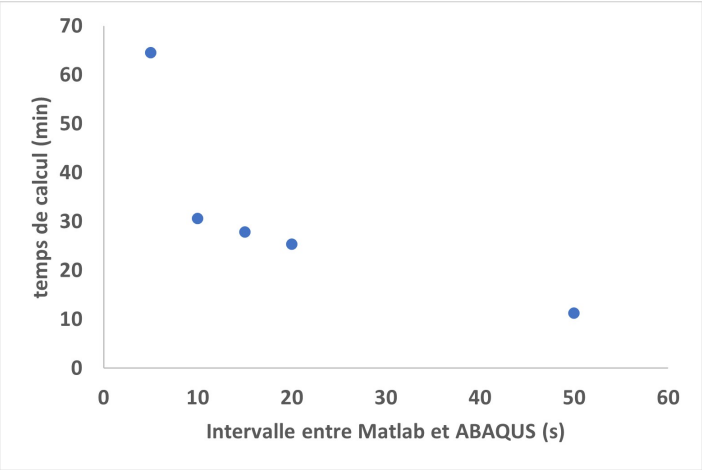


FIGURE 5.19 – Résultats d'un couplage pour un procédé MO à 2,5 °C/s, évolution du temps de calcul en fonction du pas de temps, $T_{SiC} = 1650°C$, $t_{palier} = 100s$

temps de 10 et 15 s semblent donc être un bon compromis entre précision des résultats et temps de calcul. Ces intervalles représentent environ un incrément de température compris entre 25 et 40 °C sur le suscepteur.
Les tests sont également effectués pour une rampe à 1°C/s et mènent à la même conclusion. Un pas de temps permettant d'avoir un incrément de température inférieur à 40°C permet d'avoir des résultats présentant un écart relatif moyen inférieur à 2% avec les mesures de densité relative. Ce critère semble donc être un bon compromis pour les simulations de frittage d'un échantillon possédant ces dimensions initiales.

2 Influence de la subdivision du pas de temps du modèle de densification δt_m

Après avoir testé l'influence du pas de temps Δt_c, il est intéressant de savoir si le fait de subdiviser l'étape (δt_m) dans le modèle de densification permet d'améliorer les résultats de calcul sur la densité relative. En effet, en une étape de calcul du modèle de densification avec un intervalle de temps Δt_c, il est possible de subdiviser cette étape en sous-étapes d'un autre intervalle de temps δt_m. Les simulations sont réalisées avec une rampe MO de 2,5 °C/s, avec un intervalle de temps $\Delta t_c = 10s$ (suite aux résultats de la partie précédente). L'intervalle δt_m varie entre 10, 5 et 2 s. La figure 5.20 compare la densité relative mesurée expérimentalement et les résultats des calculs avec une division du pas de temps (dans ABAQUS). La figure 5.21 trace l'évolution du temps de calcul en fonction de la valeur de δt_m.
Les résultats montrent que le fait de faire plusieurs étapes dans le modèle de densification permet d'améliorer les résultats et de diminuer l'écart entre les mesures et les calculs. Cependant, un temps inférieur à 5 s ne semble pas avoir d'impact sur les résultats car les courbes pour les intervalles de 5 et 2s sont confondues. Les temps de calculs (cf. figure 5.21) montrent que la multiplication des étapes n'impacte que peu le temps de calcul en passant de 28 min à 36 min. Au regard de cela, il semble donc intéressant de prendre une sous-division du pas de temps dans Abaqus correspondant à la moitié du pas de temps entre Matlab et Abaqus

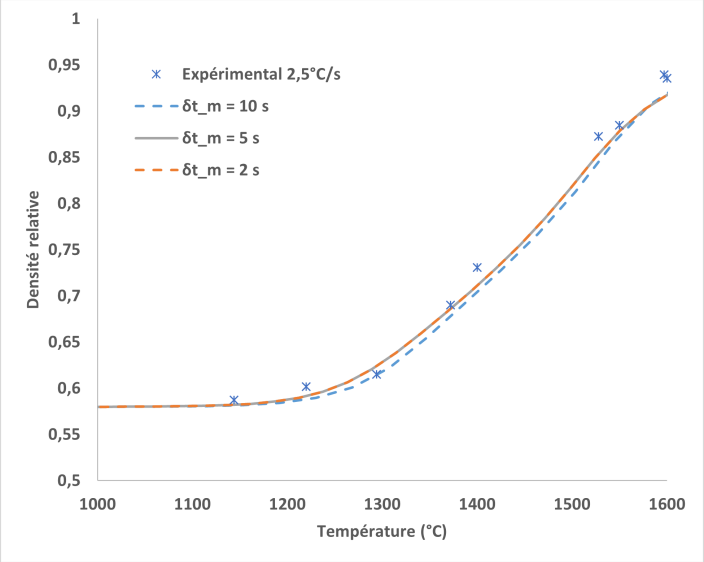


FIGURE 5.20 – Résultats d'un couplage pour un procédé MO à 2,5 °C/s, évolution de la densité en fonction du temps, δt_m variable

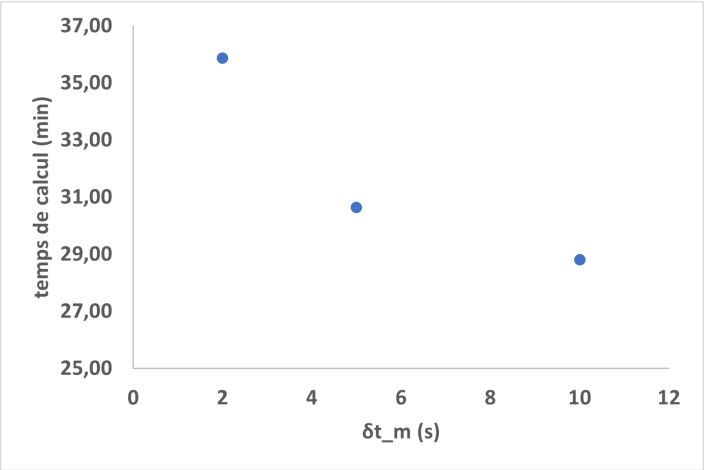


FIGURE 5.21 – Résultats d'un couplage pour un procédé MO à 2,5 °C/s, évolution du temps de calcul en fonction de δt_m

3 Critère de lancement des calculs pour des conditions semblables aux expérimentations

A la lumière des éléments présentés dans les paragraphes précédents, il apparaît qu'il est possible de trouver un compromis entre un temps de calcul correct et une bonne adéquation entre les résultats des simulations et les mesures expérimentales. Concernant l'intervalle de lancement entre Abaqus et Matlab, il apparait qu'un intervalle de temps où l'incrément de température est inférieur à 40 °C soit suffisant. De plus, une subdivision de moitié de ce temps permet encore d'améliorer les résultats des calculs sans trop impacter le temps de calcul global du procédé. Les valeurs indiquées sont proposées dans le cadre du frittage de l'alumine avec un échantillon de dimensions R = 6,5mm et H = 10mm. Ces valeurs seraient à modifier par une étude dans le cadre d'un autre matériau ou d'autres dimensions.

IV Extension du modèle pour des échantillons plus massifs

A Objectifs et conditions d'essais

Dans cette partie un exemple de frittage est simulé avec un échantillon de dimensions plus importantes. L'objectif est de présenter un exemple d'application du modèle thermomécanique afin de prévoir l'évolution du champ de température et de la densification d'un échantillon plus massif.
Ici, l'ensemble du système (échantillon et suscepteur) subit un agrandissement d'un facteur 10 par rapport aux dimensions étudiées depuis le début de ce travail. L'échantillon mesure donc 13 cm de diamètre et 10 cm de hauteur.
Nous mettrons également en place une méthodologie afin de mener les simulations de la manière la plus efficiente possible. Pour cela le travail sera décomposé en plusieurs étapes :

— estimation du temps de frittage avec la modélisation thermique ;

— simulation optimisée d'un frittage avec le modèle couplé.

B Utilisation de la modélisation thermique seule

Dans un premier temps la modélisation thermique seule est utilisée afin d'estimer approximativement le temps nécessaire au traitement thermique afin que l'échantillon ait une température homogène ($|T_{Max} - T_{min}| \leq 20°C$). Cette première étude permet de proposer un temps de calcul cohérent et d'estimer au mieux la durée nécessaire au temps de simulation du couplage.
Les conditions de rayonnement sont calculées automatiquement en fonction des dimensions, et les coefficients de convection demeurent constants à $h_{conv} = 25\ W.m^{-2}.K^{-1}$. Une montée en température du suscepteur à 2,5 °C/s est imposée comme condition limite. L'évolution temporelle de la température est tracée en fonction du temps pour plusieurs noeuds sur la figure 5.22. Dans ce cas la densité relative est supposée fixe à la densité relative initiale de 0,58. Le temps total nécessaire pour avoir une homogénéisation relative de la température dans l'échantillon est de 8000 s (cf. figure 5.22). La figure 5.23 représente le champ de température dans l'échantillon, à la fin de la montée en température du suscepteur à 1650 °C (t = 461s). Un important écart de température est présent avec une valeur de 1000 °C entre la partie basse et la partie supérieure de l'échantillon (cf.figure 5.23). Ensuite, cet écart s'atténue jusqu'à devenir très faible à 10°C au bout de 8000 s de

maintien en température (cf. figure 5.24). Grâce à toutes ces informations, il est possible de supposer que le temps de simulation pour obtenir une densification uniforme dans l'échantillon soit de l'ordre de 8000 s.
Il est également possible d'extraire une cartographie de température pour une simulation thermique seule au bout de 10000 s de temps de calcul total, représentée sur la figure 5.25. A cet instant la température est quasiment uniforme dans l'échantillon ($|T_{Max} - T_{min}| \leq 10°C$). Le coeur de la pastille est à une température plus élevée que les parois avec un écart de température de 5°C. Cette première estimation ne tient pas compte de l'hétérogénéité de la densité relative et de la conductivité thermique au cours du frittage. Il convient, dès lors, d'utiliser le modèle couplé afin d'avoir une meilleure estimation des propriétés au sein du matériau.

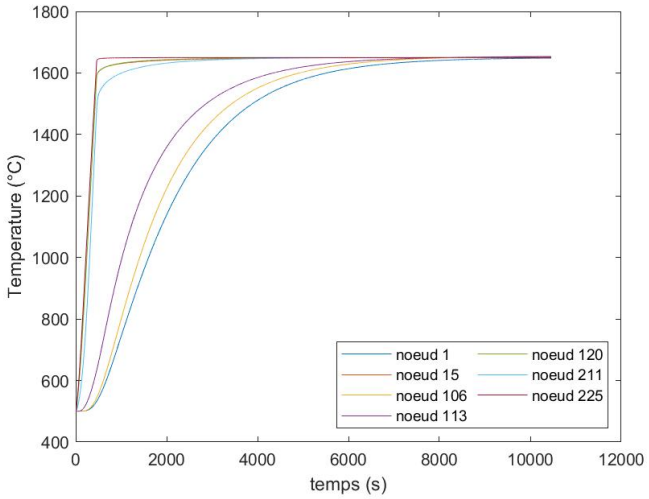


FIGURE 5.22 – Evolution de la température (sans couplage) en plusieurs noeuds pour un échantillon fritté par MO à 2,5 °C/*s* avec des dimensions 10 fois plus importantes

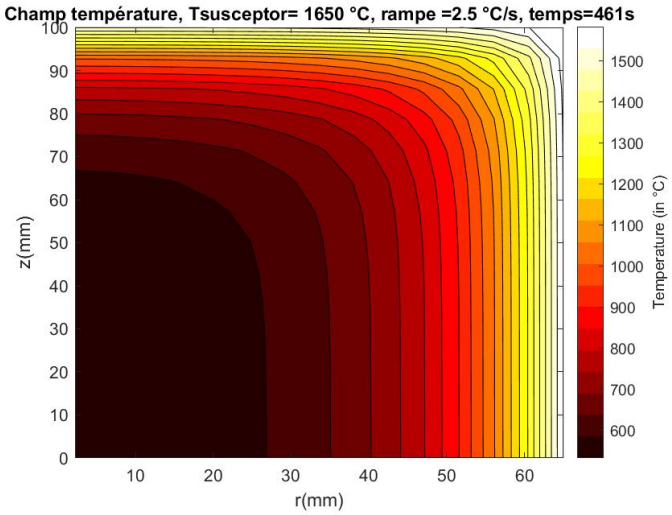


FIGURE 5.23 – Evolution de la température (sans couplage) pour un échantillon fritté par MO à 2,5 °C/*s* avec des dimensions 10 fois plus importantes, en début de palier (t=461s)

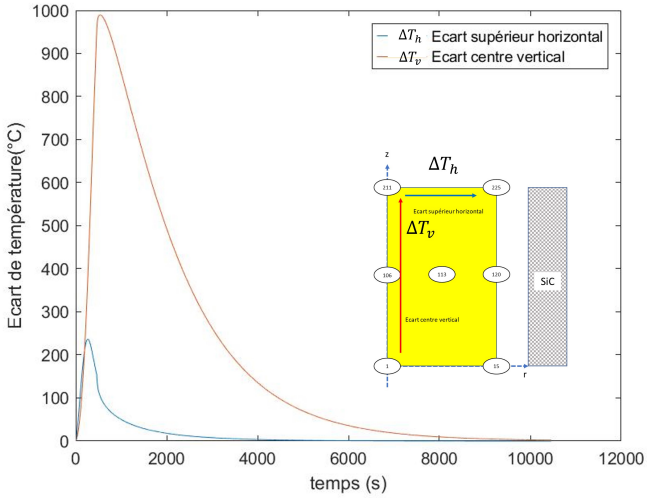


FIGURE 5.24 – Evolution de la température (sans couplage) en plusieurs noeuds pour un échantillon fritté par MO à 2,5 °C/s avec des dimensions 10 fois plus importantes

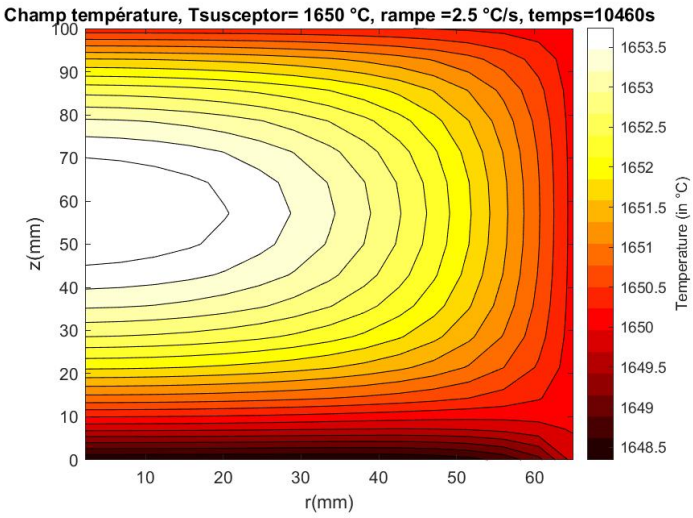


FIGURE 5.25 – Evolution spatiale de la température (sans couplage) sur une tranche pour un échantillon fritté par MO à 2,5 °C/s avec des dimensions 10 fois plus importantes, au bout de 10460 s

C Utilisation du modèle couplé

Ici le chauffage d'un échantillon dont les dimensions ont été multipliées par 10 est simulé par le couplage thermomécanique. Il s'agit d'un chauffage par micro-ondes avec une montée en température du suscepteur selon une rampe de 2,5 °C/s. Le temps de palier à 1650 °C est maintenu pendant 1000 s. Les principaux paramètres utilisés sont récapitulés dans la figure 5.3. La figure 5.26 représente l'évolution temporelle des températures en plusieurs points du domaine et la figure 5.27 représente l'évolution de l'écart entre les noeuds 1/211 (ΔT_v) et 211/225 (ΔT_h). Il est possible de noter qu'il existe un écart de température entre le coeur et les extrémités de l'échantillon. L'écart maximal est relevé vers 500 s (un peu après le début du palier) avec une valeur de 980 °C. Cet écart tend à s'atténuer avec le temps. L'écart sur la face supérieure est moins important avec une valeur de 250 °C qui s'atténue.
En parallèle, le profil de densité est relevé aux mêmes noeuds en fonction du temps sur la figure 5.28. Contrairement aux relevés pour un échantillon de dimensions R = 6.5mm et H = 10mm, il est possible de noter qu'il existe un fort gradient de densité relative entre plusieurs noeuds. A la fin du palier (t=1460 s), les noeuds au coeur de l'échantillon sont très peu densifiés ($\rho_r \approx 0,6$) tandis que les noeuds aux parois latérales et supérieures tendent vers la valeur de densité relative finale de $\rho_r = 0,95$. Les figures 5.29 et 5.30 représentent des cartographies de densité relative respectivement en fin de montée en température ($t = 461s$) et après 1000 s de maintien à 1650 °C. Il est encore un fois possible d'observer les différences de propriétés avec un coeur non densifié mais dont les parois ont atteint leurs densités finales. Grâce à cette simulation il est possible de mettre en évidence des hétérogénéités de propriétés microstructurales.

Paramètres variables	
Cp variable?	OUI
λ variable?	OUI
Conditions initiales	
densité initiale	0.58
rayon de grain (m)	1.25e-07
H_0 (m)	0.1
R_0 (m)	0.065
Maillage	
M	15
N	15
P (MxN)	225
Conditions températures	
Température initiale (°C)	500
T inférieure (°C)	500
T latérale (°C)	500
T supérieure (°C)	500
T SiC finale (°C)	1650
h inférieur (W/m²/K)	2
h latéral (W/m²/K)	25
h supérieur (W/m²/K)	5
Émissivité alumine	0,8
émissivité SiC	0,9
production (W/m^3)	1,00E+06
Données temporelles	
temps total (s)	1461
rampe (°C/s)	2,5
Intervalle MATLAB (δt_T) (s)	1
Intervalle ABAQUS (δt_m) (s)	10
Intervalle couplage (Δt_c) (s)	20

TABLEAU 5.3 – Paramètres utilisés pour les simulations d'un échantillon d'alumine, $R_0 = 6,5cm$ et $H_0 = 10cm$

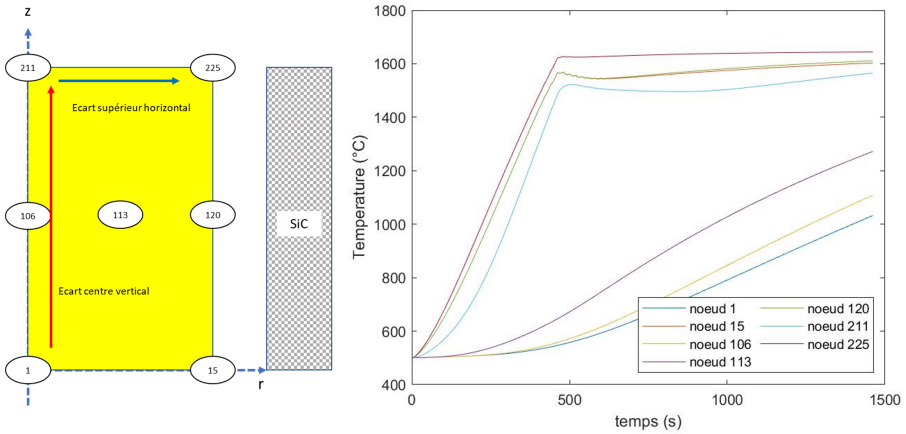


FIGURE 5.26 – Evolution temporelle des températures en plusieurs noeuds, rampe MO $2,5°C/s$

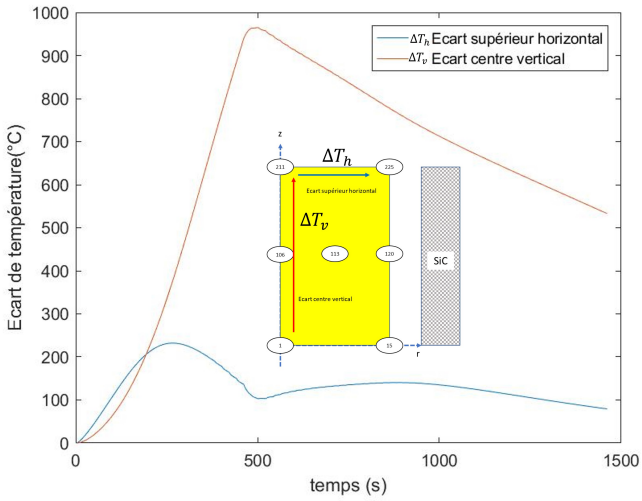


FIGURE 5.27 – Evolution temporelle des écarts de températures en plusieurs noeuds, rampe MO 2,5°C/s

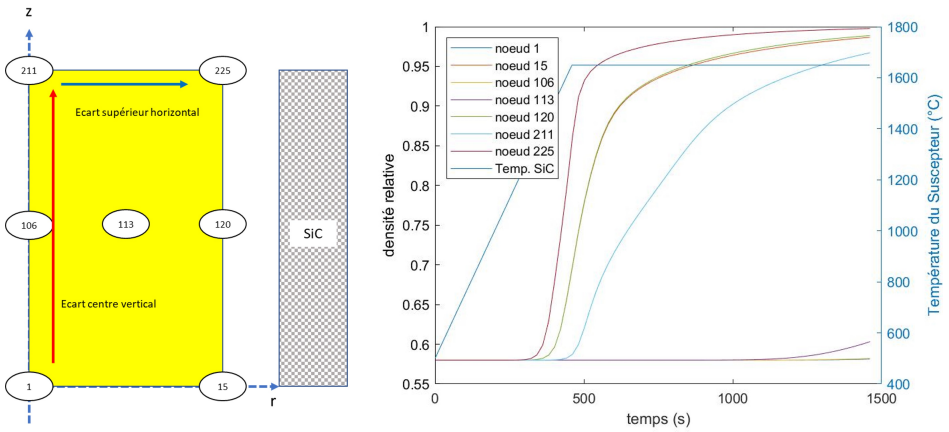


FIGURE 5.28 – Evolution temporelle des densités relatives en plusieurs noeuds, rampe MO 2,5°C/s

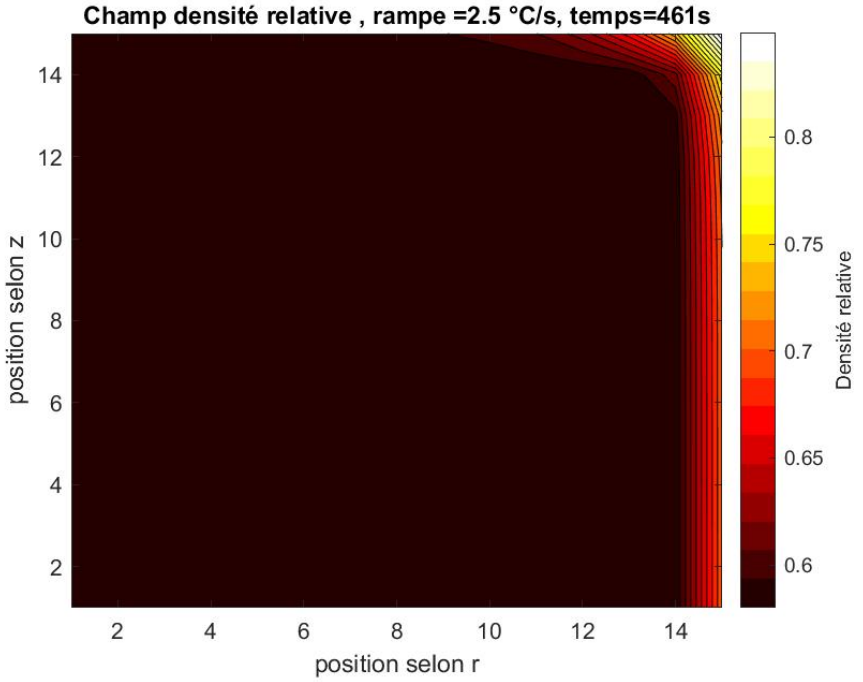


FIGURE 5.29 – Champ de densité relative sur une tranche de l'échantillon,début du palier (t=461 s), couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/*s*

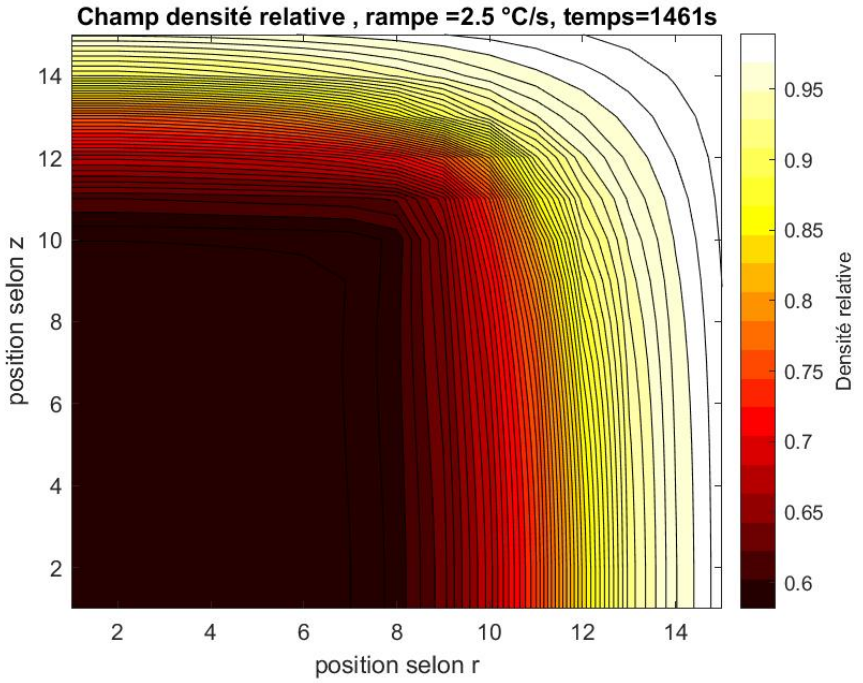


FIGURE 5.30 – Champ de densité relative dans l'échantillon,fin du palier (t=1461 s), couplage pour un procédé de frittage par MO à 2,5°C/*s*

V Conclusion

Dans ce chapitre, le modèle thermique (chapitre 3) et le modèle de densification (chapitre 4) ont été couplés afin de former un modèle thermomécanique. Les deux modèles étant respectivement codés sous Matlab et sous Abaqus il a fallu définir une méthodologie afin qu'ils interagissent entre eux et que les données de sortie de l'un deviennent les données d'entrée de l'autre afin d'actualiser les champs de température et de densité au cours du frittage par micro-ondes. Par l'intermédiaire d'un script, on définit les données d'entrées pour les conditions initiales comme les températures initiales, la densité relative initiale, la taille de grain. A partir de celles-ci, un champ de température est calculé pour un incrément de temps dans le modèle thermique par méthode nodale. Le script écrit alors automatiquement les fichiers d'entrée nécessaires pour alimenter automatiquement le modèle de densification : les fichiers input et étapes. Ceux-ci contiennent les éléments de géométrie et la méthode de résolution choisie. Ensuite, le modèle mécanique calcule les évolutions des propriétés structurales pendant un incrément de temps. Les données du modèle mécanique relatives à la fin de cette étape sont extraites par un script en python. Il en résulte notamment la densité relative, la variation de dimension et la taille de grain. Ces valeurs sont renvoyées au modèle thermique et serviront comme entrées pour calculer le profil de température à l'incrément suivant. Il est ainsi possible d'obtenir un modèle thermomécanique qui fonctionne et qui peut tenir compte d'une évolution hétérogène de la température dans l'échantillon.
Des simulations avec couplage sont effectuées sur des rampes correspondantes au frittage par micro-ondes ($1°C/s$ et $2,5°C/s$). Les résultats permettent notamment d'obtenir :

- le profil de température en tout point et à tout instant ;
- la densité relative en tout point et à tout instant ;
- l'évolution de la hauteur et du diamètre en fonction du temps, de la température et de la densité relative ;
- la taille de grain finale en tous points.

Les résultats des simulations couplées sont comparés avec les résultats expérimentaux et avec les résultats obtenus sans couplage. La densité relative moyenne obtenue avec couplage présente un écart relatif inférieur à 2% par rapport aux mesures et par rapport aux résultats établis sans couplage (en faisant l'hypothèse d'un champ de température homogène). Le profil de température en fonction du temps montre qu'il existe un très léger gradient thermique entre la surface et le coeur inférieur à 35°C. Un écart de température inférieur à 30°C existe entre le centre et l'extrémité de la surface supérieure. Cette différence tend à disparaître avec le palier de température. Ces résultats sont confirmés avec les observations thermiques : l'écart est le même (30°C) entre le haut et le bas de l'échantillon et le coeur et la surface.
Grâce à l'observation des profils de température en plusieurs points, il peut être noté qu'à partir du moment où la densité relative commence à augmenter l'écart de température diminue car la conductivité thermique augmente.
Les profils d'évolution de la densité relative en fonction du temps ou de la température en plusieurs endroits montrent que pour ces conditions de frittage et de dimension, les états microstructuraux sont peu différents. Une variation inférieure à 5% de densité peut être notée entre le coeur et les parois de l'échantillon. Il en résulte également un profil de taille de grain assez homogène dans l'échantillon ($\pm 0,2 \mu m$). Ces résultats de simulation tendent à confirmer nos résultats expérimentaux : la densité relative et la taille de grain sont globalement homogènes dans l'échantillon pendant le frittage par MO, pour l'alumine et pour ces dimensions spécifiques ($R_0 = 6,5mm$ et ($H_0 = 10mm$).

Les variations des dimensions simulées de l'échantillon en fonction de la température et de la densité relative ont été comparées aux mesures expérimentales. Une bonne adéquation entre les résultats peut être notée avec un écart relatif inférieur à 3% quant à l'estimation de la densité relative. Le modèle pourrait donc être capable de prévoir l'évolution géométrique de l'échantillon, ce qui serait intéressant par exemple pour le dimensionnement à cru de pièces de grandes dimensions (Net Shape Forming).
Une étude de sensibilité a été menée afin de trouver un compromis entre le temps de calcul et la précision des résultats. Il a été montré, pour une alumine avec des échantillons de dimensions R = 6,5 mm et H = 10 mm, qu'un pas de calcul où l'on n'excède pas une évolution d'environ 20°C permet d'obtenir un écart relatif faible entre la valeur simulée et la mesure expérimentale.
Dans le cas d'une géométrie avec des dimensions plus importantes, il est possible d'adopter la stratégie suivante : utiliser le code thermique seul afin d'évaluer l'évolution de la température au sein du matériau. Cette estimation permet de prévoir le temps de traitement thermique et de calcul. Ensuite, le couplage thermomécanique peut être utilisé afin d'ajuster au mieux le profil de température et de prévoir les propriétés microstructurales. En utilisant cette méthode, des échantillons massifs ont été simulés ($R_0 = 65mm$ et $H_0 = 100mm$). Le chauffage par micro-ondes d'un système ayant subi une homothétie par 10 est testé. Le temps de calcul global est très impacté avec des simulations qui durent jusque 5 h (contre 1h avec un pas de temps équivalent) pour un temps de palier de 10000 s. Les résultats montrent qu'il existe des écarts de propriétés très importants entre les parois, chauffées par le suscepteur, et le coeur chauffé uniquement par conduction. Les écarts de températures sont de l'ordre de 1000°C en début de palier. Cela impacte directement les propriétés microstructurales avec un coeur très peu densifié alors que les parois atteignent une densité relative proche de 1 peu de temps après le début du palier.
En conclusion nous avons donc mis en place un système de modélisation couplé validé pour de petites pièces qui semble donner des prédictions cohérentes pour des plus grandes dimensions. Sa robustesse devra être validée par comparaison avec des essais expérimentaux sur des échantillons plus massifs.
Puis, il pourrait être intéressant de faire évoluer l'outils numérique en l'optimisant et en utilisant un seul logiciel de simulation. Ceci pourrait permettre, par exemple, de réduire le temps de calcul, d'avoir un maillage plus évolutif pour tenir compte des hétérogénéités de densités qui modifient localement la taille des mailles.
Enfin, la qualité de ce modèle repose quand même sur des présupposés en terme d'évolution microstructurale. Pour l'instant, cela a été sur le cas d'un matériau très documenté dans la littérature, l'alumine. Il serait intéressant de tester ce modèle pour des matériaux céramiques différents.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de mettre en place une méthodologie numérique afin de modéliser l'évolution des caractéristiques microstructurales d'un matériau céramique au cours du frittage par micro-ondes. Cette approche s'inscrit dans un projet de valorisation de sous-produits de matériaux minéraux qui utilisent ces techniques de densification.

L'utilisation du procédé micro-ondes est plus efficiente du point de vue énergétique et aurait aussi l'avantage réduire le recours à des sources énergétiques carbonées. La mise en place de ce modèle doit pouvoir permettre de prédire l'évolution microstructurale du compact de poudre, c'est à dire de suivre sa densification et l'évolution de la taille de ses grains tout au long de son traitement thermique.

Dans cette première approche, nous sommes partis d'une description simplifiée du matériau pulvérulent, en considérant la poudre compactée comme un milieu continu de densité variable : les propriétés mécaniques dépendront directement de sa densité. La dépendance de la taille des grains avec la densité du compact a été modélisée avec une loi phénoménologique. Dans ce travail, une alumine de grande pureté (CT3000SG) a été choisie comme matériau de référence, en raison du nombre conséquent de données disponibles dans la littérature. Le modèle retenu intègre à la fois une évolution mécanique (c'est à dire initialement d'évolution de densité) et une modélisation thermique. Pour la détermination des champs thermiques au sein de l'échantillon, le matériau compact plus ou moins densifié a été décrit comme un milieu continu homogène de densité variable. Les caractéristiques de transport thermique sont liées à l'état de densité de ce matériau considéré homogène à l'échelle macroscopique.

Le premier chapitre est une description du procédé d'élaboration de céramiques par frittage en phase solide. Les mécanismes régissant l'évolution de la porosité sont nombreux et complexes et sont très sensibles à la présence de phases minoritaires pouvant jouer le rôle de dopant. Un état de l'art sur les techniques conventionnelles et non conventionnelles, en particulier le frittage par micro-ondes, est présenté. L'influence d'une onde électromagnétique sur les mécanismes de frittage est avancée dans plusieurs sources de la littérature. Cette étude bibliographique nous a permis de proposer un certain nombre de simplifications du matériau.

Les résultats de la modélisation sont systématiquement confrontés à des résultats expérimentaux réalisés sur des compacts d'alumine frittés par MO et comparés avec les mêmes compacts de départ, frittés dans des conditions conventionnelles. Cette thèse est donc un travail de modélisation et d'expérimentation sur les céramiques. La même approche a été développée concernant les champs thermiques sur l'échantillon. Les résultats des modélisations réalisées ont été comparées à des relevés de températures extérieures réalisés à l'aide d'observations par caméra thermique.

Le deuxième chapitre détaille les conditions expérimentales mises en œuvre pour la réalisation des essais expérimentaux de frittage. Les caractéristiques du four MO sont présentées : il s'agit d'un micro-ondes monomode à cavité résonante en mode de travail TE_{105} et à une fréquence de travail de 2,45 GHz. Les méthodes de préparation et de caractérisation des échantillons céramiques sont également détaillées. Les mesures accessibles sont essentiellement celles de la densité relative, de la taille de grain et les évolutions dimensionnelles. Afin d'avoir une estimation de ces propriétés en fonction du temps et de la température, nous avons principalement réalisé des essais de frittage sans temps de palier, en faisant l'hypothèse que les propriétés n'évoluent plus pendant la phase de refroidissement rapide du matériau. L'alumine CT3000SG utilisée étant diélectrique à basse température, la poudre absorbe peu les ondes électromagnétiques. Il est donc nécessaire de réaliser un chauffage hybride avec un suscepteur en carbure de silicium.

Le troisième chapitre concerne le développement d'un modèle thermique afin de déceler l'existence de gradients thermiques au sein de l'échantillon. Expérimentalement, nous n'avons accès qu'aux températures sur les surfaces de l'échantillon de par l'impossibilité d'instrumenter avec des capteurs de température dans l'enceinte micro-ondes. La répartition du champ de température dans l'ensemble du volume n'est donc pas accessible directement. Face à cette problématique, un modèle reproduisant les transferts thermiques dans ce matériau à densité évolutive est développé sur une méthode nodale avec une résolution implicite. Ce choix permet de réaliser des calculs assez rapidement en utilisant un système matriciel linéaire tenant compte des modes échanges : conduction, convection, rayonnement et production. Le développement a été réalisé sous MATLAB car ce logiciel offre de la souplesse pour intégrer des lois de comportement en température, ou dépendante de la densité relative ou de la taille de l'échantillon. L'échantillon est un cylindre d'un matériau homogène à échelle macroscopique, intégrant l'effet de l'évolution de la densité relative et l'effet de l'évolution des propriétés thermiques de l'alumine avec la température. Afin de simplifier le problème, l'hypothèse d'un problème axisymétrique a été réalisée, l'échantillon étant de géométrie cylindrique et positionné au centre de la cavité du micro-ondes. Les coefficients d'échange en convection et rayonnement sont estimés à partir de corrélations issues de la littérature. Des recherches bibliographiques nous ont par ailleurs conduit à utiliser une loi empirique pour estimer la production volumique d'énergie générée par les micro-ondes. La valeur du champ électromagnétique est supposée homogène dans l'échantillon dans cette étude, en raison du faible diamètre de celui-ci. En comparant les différents échanges de chaleur avec la cavité MO, il apparait que le rayonnement est l'échange prépondérant, d'autant plus à haute température. Le modèle développé a été comparé par rapport à des cas analytiques théoriques à des fins de validation : conduction thermique selon les axes r ou z, en régime permanent et transitoire, soumis à plusieurs modes d'échanges, et intégrant la dépendance à la température des propriétés thermiques de l'alumine. L'erreur estimée demeure inférieure à 3% au maximum, et dans la majorité des cas tests elle est de moins de 1%. Ensuite, des observations avec une caméra infrarouge nous ont montré qu'il existe une faible différence de température sur la surface plane de l'échantillon, inférieure à 50°C. L'écart de température entre le suscepteur et l'échantillon est par ailleurs de l'ordre de 30°C. Dans cette configuration, la modélisation thermique est validée pour estimer la température de surface. Il peut être considéré suffisamment robuste pour donner une information sur la température à l'intérieur de l'échantillon, température techniquement impossible à mesurer. Le calcul du champ thermique est par la suite couplé (chapitre 5) à la modélisation

de la densification pour tenir compte de l'évolution de la densité au cours du temps et de son impact sur la conduction de la chaleur dans l'échantillon.

Le chapitre 4 présente la modélisation de la densification d'un compact de poudre d'alumine par éléments finis. Parmi trois modèles numériques, issus de la bibliographie et évalués pour le frittage d'une alumine pure, nous avons choisi d'utiliser le modèle modifié de Skorohod Olevsky (SOVS) en raison du nombre de paramètres d'entrées limités. Le modèle SOVS se base sur une approche mécanique des milieux continus où le matériau est considéré comme viscoplastique, régi par une viscosité et une contrainte de frittage. L'équation de comportement dépend principalement de ces deux paramètres qui eux-mêmes tiennent compte de la densité relative et de la taille de grain. Nous avons utilisé le logiciel éléments finis ABAQUS avec une routine UMAT sous Fortran pour programmer cette loi de comportement non intégrée dans l'outil. Il est supposé dans ce chapitre que la température est uniforme dans l'échantillon, en raison de la faible taille des échantillons frittés. Les premiers résultats de modélisation sont comparés à des essais réalisés en frittage conventionnel. Le modèle SOVS fait l'hypothèse que la taille des grains ne dépend que de la température. Notre modélisation a montré que les résultats de ce modèle étaient assez éloignés des résultats expérimentaux (densité et taille de grain). Nous l'avons alors modifié en imposant une loi de croissance de grain uniquement fonction de l'état de densification, telle qu'utilisée par ailleurs dans la littérature. Cette loi modifiée a permis de mieux corréler avec les essais en frittage conventionnel, en termes de densité relative et de taille de grain. La comparaison des essais de frittage en micro-ondes a mis en évidence que les paramètres du modèle n'étaient pas adaptés pour reproduire correctement cet autre procédé de frittage. Nous avons choisi de modifier les paramètres de viscosité donnés par Olevsky dans son modèle. La nécessité d'adapter les constantes de frittage a confirmé que les mécanismes régissant le frittage conventionnel et le frittage MO sont différents. Cela se traduit par une cinétique de densification différente. Par essais et erreurs, nous avons pu obtenir une bonne adéquation avec les résultats expérimentaux micro-ondes en modifiant la constante pré-exponentielle et l'énergie apparente. La loi de viscosité ressemble à une loi de type Arrhenius qui dépend de la température et de la taille de grain. Les modifications apportées reviennent à diminuer grandement la viscosité pour une même température. Le comportement du matériau semble correspondre à un matériau traité à plus basse température. La robustesse du modèle est évaluée en complétant par des essais de frittage micro-ondes avec des temps de palier. Les résultats des simulations sont toujours en bonne adéquation avec les résultats des mesures expérimentales. Il est ainsi mis en place une modélisation assez simple qui peut être très facilement adaptée au frittage conventionnel et au frittage micro-ondes.

Le cinquième chapitre consiste à associer le modèle thermique et le modèle de densification. Cela permet de prendre en considération un champ de température non uniforme dans l'échantillon et de voir l'impact d'un tel champ sur l'hétérogénéité les propriétés microstructurales. Les évolutions de la densité relative et des dimensions sont intégrées au code thermique afin d'adapter les propriétés en chaque nœud et à chaque pas de temps. Les résultats obtenus par ce modèle thermomécanique couplé sont bien comparables aux observations faites par caméra infrarouge et aux caractérisations microstructurales. Il apparait que le champ de température au sein de l'échantillon reste assez uniforme avec un écart de 20°C et ceci n'entraîne qu'un faible écart de densité relative au sein de l'échantillon (plus ou moins 2%). Des simulations sur des échantillons plus massifs ont été effectués. Dans ces configurations, il est possible de mettre en évidence

des gradients thermiques très importants qui conduisent à des hétérogénéités de densification avec une peau complètement densifiée et un coeur où la densification débute à peine. Il conviendrait, dès lors de comparer ces résultats à des résultats expérimentaux obtenus avec des pièces aussi massives que possible frittées par le micro-onde monomode. Ces simulations pourraient être utiles dans le cas d'un procédé industriel afin de prédire les propriétés finales du matériau après frittage et de prévoir le temps nécessaire au traitement thermique.

L'annexe A est une ouverture applicative, dans le but de proposer des perspectives de valorisation d'un sous-produit industriel minéral par traitement micro-ondes. Le matériau choisi est un résidu de l'industrie minière, constitué majoritairement d'Andalousite et d'oxydes métalliques. Il s'agit d'identifier si le chauffage micro-ondes est adapté ou adaptable au frittage de ce matériau très hétérogène. Les conditions de frittage micro-ondes ont dû être spécifiquement adaptées, en particulier la puissance des micro-ondes de façon à éviter l'apparition de points chauds associés à la composition du matériau de départ, particulièrement sensible au rayonnement électromagnétique. Des essais comparatifs en frittage conventionnel et en frittage par micro-ondes montrent que les deux procédés permettent d'obtenir des résultats de densification et de cohésion équivalents. Il est ainsi montré que le procédé de chauffage micro-ondes peut être adapté à des matériaux de compositions très variable. Le micro-onde permet une réduction drastique du temps et du coût de traitement thermique pour la valorisation d'un tel sous-produit.

Concernant l'outils de modélisation, une perspective d'amélioration pourrait consister à identifier en quoi les paramètres de densification doivent être modifiés pour que celles-ci conduisent à des caractéristiques proches de celles du résidu de l'industrie minière, puis de l'étendre à d'autres types de matériaux.
Enfin, il serait également intéressant d'ajouter une modélisation du champ électromagnétique dans le four afin de prendre en considération une hétérogénéité du champ magnétique et donc de la production de chaleur lors de son absorption. Cette hétérogénéité a un faible impact sur un échantillon de petite taille tel que le nôtre mais l'effet deviendrait non négligeable pour simuler le frittage d'un volume plus conséquent, dans le cadre d'un procédé industriel et pour un matériau de nature différente. Enfin, la température du suscepteur SiC est imposée en tant que condition aux limites dans le modèle thermique. Il conviendrait d'ajouter l'évolution de la température du SiC et de la boîte d'isolant fibreux.
Le couplage thermomécanique fait appels à plusieurs logiciels, scripts ou routine pour calculer la partie thermique, la partie densification et coordonner l'ensemble. Il serait intéresser d'optimiser et d'harmoniser le code afin d'obtenir des calculs plus rapides.

Annexe A

Etude préliminaire à la valorisation d'un sous-produit industriel alumine/silice

Sommaire

I La valorisation d'un sous-produit alumine silice 174
A Contexte et intérêts 174
B Description du sous-produit Imerys 175
C Description des alumino-silicates 176
II Caractérisation et préparation des échantillons 177
A Granulométrie 177
B Comportement en température 179
III Frittage du sous-produit 180
A Préparation du frittage 180
B Frittage des échantillons 181
C Résultats des frittages 181
D Caractérisations microstructurales 184
IV Conclusion 188

Le but de ce chapitre annexe est de présenter une étude préliminaire réalisée dans le cadre de ce travail de thèse concernant la valorisation d'un sous-produit industriel par traitement micro-ondes.

I La valorisation d'un sous-produit alumine silice

A Contexte et intérêts

Un sous-produit est un produit résiduel apparaissant lors de l'élaboration d'un produit. Il peut être imprévu. Néanmoins, il peut éventuellement servir de constituant secondaire ou être utilisé tel quel dans la fabrication d'un autre produit. Un sous-produit n'aura donc qu'une faible valeur ajoutée économique.
La différence avec un coproduit est que ce dernier est un produit secondaire associé à l'élaboration d'un produit principal. Il est souhaitable qu'il puisse être valorisé. A l'inverse d'un sous-produit, un coproduit peut être intéressant économiquement pour ses applications et l'existence d'un marché.

Ici, nous parlerons de l'utilisation d'un sous-produit industriel minéral contenant des oxydes métalliques. Le cadre de cette étude répond à deux enjeux :

— un contexte écologique : la valorisation d'un sous-produit riche en matière première permettrait de ne pas aller puiser dans les ressources naturelles et de générer d'autres déchets ou sous-produits.

— un contexte économique : la gestion des sous-produits génère un coût non négligeable pour les entreprises. Par exemple, à chaque type de déchet correspond une catégorie suivant la composition ou la dangerosité. Le prix du traitement et de l'enlèvement des déchets dépend de ces catégories. De plus, en attendant l'enlèvement, il est nécessaire de les stocker sur le site ou un autre site. Il existe des coûts logistiques pour le stockage, la manutention et le transport.

Pour ces raisons, trouver une issue de valorisation pourrait permettre à une entreprise de minimiser les coûts de gestion des déchets en réduisant la quantité, et d'engendrer des bénéfices en trouvant une voie de valorisation et un marché pour celle-ci.
De plus, il existe une législation très stricte concernant la possibilité ou non de se débarrasser d'un déchet. Duquet [21] donne l'exemple des règles concernant la valorisation des déchets de fonderie comme les sables, les fines de sable et les laitiers. Afin de pouvoir considérer un déchet comme étant incinérable il faut pouvoir prouver, par divers études technico-économiques, qu'il n'est pas possible de le valoriser et qu'il ne représente aucun danger pour l'homme ou l'environnement. Dans le cas contraire il est nécessaire de réaliser des traitements afin par exemple de fixer les métaux lourds (Sb, Hg,...). Toutes ces mises en conformité et ces études pour répondre à la législation nécessite l'utilisation de ressources financières.
Dans ce contexte, la société Imerys nous a fourni un sous-produit de son site de production qui est une poudre résiduelle constituée essentiellement d'andalousite avec une phase secondaire qui contient des oxydes métalliques (fer, magnésium, potassium, titane).
Pour ce travail exploratoire nous allons d'abord broyer cette matière première pour s'assurer d'une granulométrie régulière, permettant le pressage sous forme de pastille. Des frittages classiques à des températures comprises entre 1000 et 1650 °C en four conventionnel seront réalisés. Un début de consolidation sera observé. Ce matériau partiellement

densifié pourrait présenter une résistance mécanique minimale mais suffisante pour que la société Imerys puisse le valoriser pour différences applications comme des supports réfractaires pour la coulée de métaux.

Parallèlement des conditions de frittage rapide par micro-ondes seront réalisées aux mêmes températures. L'objectif est de savoir si le frittage par micro-ondes sera possible sur un tel matériau hétérogène en terme de composition, ou s'il faudra adapter les conditions de frittage.

B Description du sous-produit Imerys

Imerys est une société française multinationale spécialisée dans l'extraction et la transformation de matières minérales afin de fournir de matières première de performance (revêtements, céramiques...) ou pour des applications hautes températures (réfractaires, abrasifs...). Le site avec lequel nous avons été mis en contact est situé à Glomel en Bretagne. Celui-ci est spécialisé dans l'extraction, le traitement et la commercialisation des minerais réfractaires.

Le produit industriel est un sous-produit minier de l'extraction de l'andalousite. C'est à dire, un sous-produit dont la fraction en andalousite n'est pas suffisamment élevée pour une valorisation par Imerys et qui contient une grande quantité d'impuretés. L'andalousite est la source pour la réalisation de certains réfractaires car elle se transforme en mullite dès 1200°C. Chaque type de sous-produit a été analysé par fluorescence X afin de donner une composition atomique équivalente en pourcentage. Les compositions de divers sous-produits sont récapitulées dans la figure A.1. Parmi celles-ci, nous avons choisi le sous-produit dénommé FSPC, en partie pour sa haute teneur en alumine.

GRADES	Fine Grades					Coarse grades		
PRODUCTS	CSPS	BPGP	CSPA	FSTE	FSPC	BSHF	CSHF	LDSG
CHEMICAL ANALYSIS (%)								
Al_2O_3	20,49	23,05	23,86	34,50	56,82	20,26	21,22	33,96
Fe_2O_3	9,43	11,03	11,89	3,97	1,73	13,82	11,64	3,18
Na_2O	0,98	0,66	1,19	1,07	0,17	0,70	1,12	0,48
K_2O	3,36	3,31	3,44	1,87	0,63	3,55	3,46	2,52
SiO2	57,11	53,46	50,86	53,48	38,86	52,79	54,02	56,25
CaO	0,69	0,47	0,76	0,66	0,22	0,45	0,73	0,39
MgO	2,12	2,17	2,68	0,30	0,20	2,86	2,61	0,58
TiO2	1,22	1,42	1,39	0,44	0,55	1,47	1,31	0,45
S	0,93	0,66	1,00	1,88	0,04	1,04	1,32	0,27

FIGURE A.1 – Composition de divers sous-produits issus du site de Glomel, données Imérys

La composition du FSPC est de 56,82% (atomique) en alumine, 38,86% en silice mais également 1,73% en oxyde de fer sous forme Fe_2O_3. On voit bien que par rapport à la composition de l'andalousite (Al_2SiO_5) il y a un excès de silice, une présence d'oxydes comme K_2O, TiO_2 par exemple. Cette composition a été choisie parmi la liste des sous-produits car elle présente le plus haut taux d'alumine. Cette composition, dans de futures études, pourrait nous permettre de tester la modélisation mise en place pour l'alumine pure.

C Description des alumino-silicates

L'andalousite est un composé minéral silicaté faisant parti du groupe des néosubsilicates. Sa formule brute idéale est Al_2SiO_5, mais la stoechiométrie peut être légèrement modifiée. Il existe également des traces d'autres éléments comme Fe, Mn, Ti, Cu.
Il existe un trimorphisme du composé Al_2SiO_5, c'est-à-dire qu'il peut exister trois composés de même formule $Al_2O(SiO_4)$ (andalousite, sillimanite, disthène) se formant dans des conditions différences (cf. figure A.2 [10]). L'andalousite se forme à haute température et à pression basse.

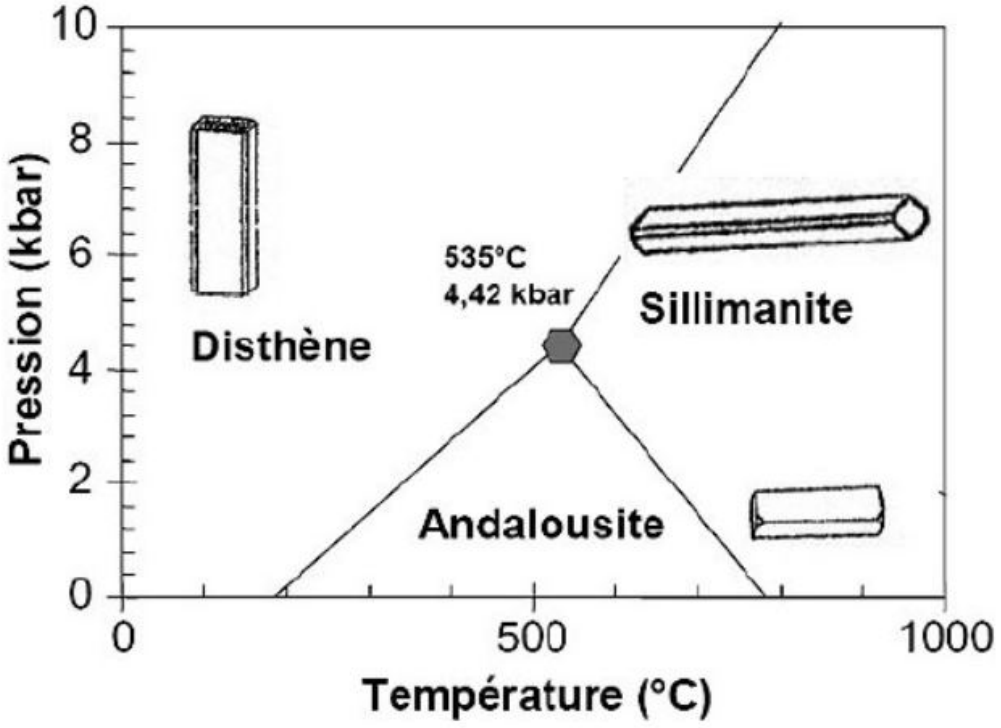


FIGURE A.2 – Conditions de température et de pression pour la formation de l'andalousite, du disthène et de la sillimanite

Ce composé possède une masse volumique comprise entre 3,13 et 3,21 $g.cm^{-3}$. Nous avons mesuré la masse volumique de la poudre par picnométrie hélium. Les résultats obtenus de $3,142 \pm 0,01 g.cm^{-3}$ sont dans l'intervalle attendu.

Du point de vue cristallographique, le système est orthorhombique de groupe d'espace Pnnm avec comme paramètres de maille : $a = 7,798$ Å, $b = 7,903$ Å, $c = 5,5566$ Å. Afin de voir s'il peut exister des transformations de phase pendant le chauffage de ce composé, nous avons étudié un diagramme binaire alumine/silice (cf. figure A.3). En regardant à la composition atomique du FSPC (% $Al_2O_3 \approx 56$) il est possible qu'en chauffant l'andalousite, il puisse se former de la mullite, composé de formule $3Al_2O_32SiO_2$. Le domaine de travail est proche du domaine de biphasé silice/mullite.

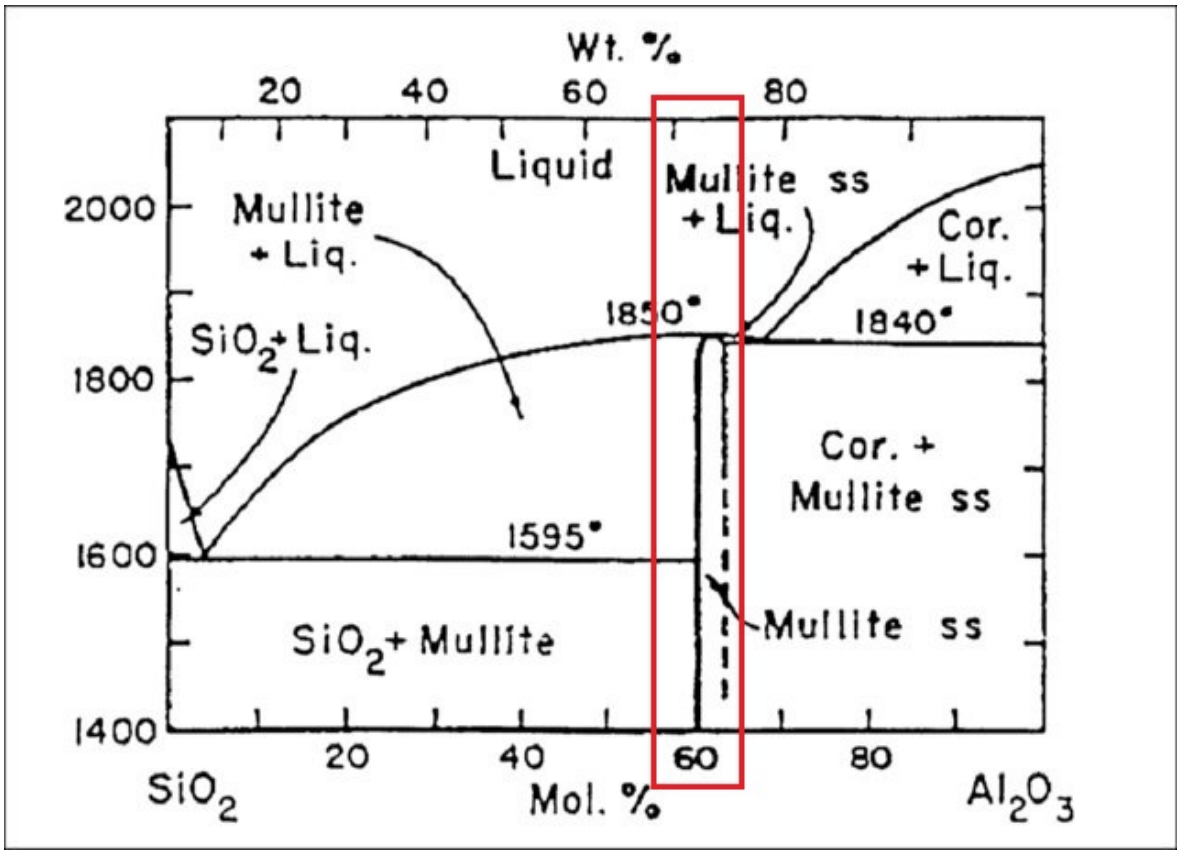


FIGURE A.3 – Diagramme binaire alumine/silice

II Caractérisation et préparation des échantillons

A Granulométrie

PRODUCTS	CSPS	BPGP	CSPA	FSTE	FSPC	BSHF	CSHF	LDSG
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION (mm)								
>1,600						4,00	11,0	
>1,000						16,40	29,60	
>0,630						47,80	51,40	10,98
>0,315	1,80	0,20	0,65	19,00	40,00	71,90	67,60	72,00
>0,180	9,68							
>0,100			53,25					99,44
>0,063	42,00	78,12	77,60	82,00	99,10	99,10	95,50	

FIGURE A.4 – Taille de grain mesurée sur site, données Imérys

Imerys a fourni la taille de grain initialement attendue (cf. figure A.4). La taille de grain initiale est mesurée par granulométrie laser et montre que la population de grains est bimodale avec une première population vers 181 μm et une seconde population vers 25 μm. Celle-ci correspond bien à la taille de grain initialement prévue par Imérys.
Un broyage grossier de la poudre a été réalisé afin de réduire la taille moyenne des particules et rendre la poudre plus réactive, mais aussi afin d'homogénéiser les lots reçus. L'ensemble de la poudre est broyée puis les différents batchs de broyage sont mélangés ensemble afin d'homogénéiser le lot de poudre.
Le broyage est réalisé avec un broyeur à mâchoires. Ce broyeur permet de broyer de grandes

quantités de poudre à sec. Une grille de taille d'ouverture variable est disposée sur la partie inférieure pour laisser s'écouler la poudre broyée. Tout d'abord, un premier broyage avec une grille de 500 µm est réalisé, puis un second avec une grille de 250 µm. Cette dernière est la grille la plus fine que nous ayons à disposition. Le but est de réduire la taille de grain avec un minimum d'opérations afin de rendre le procédé de traitement le plus économique possible.
Après chaque broyage, la taille de grain est contrôlée afin d'estimer l'influence des étapes. Les résultats concernant la distribution de taille de grain des divers broyages sont rassemblés sur la figure A.5 et le tableau A.1 répertorie les résultats numériques estimés concernant les propriétés de la poudre.

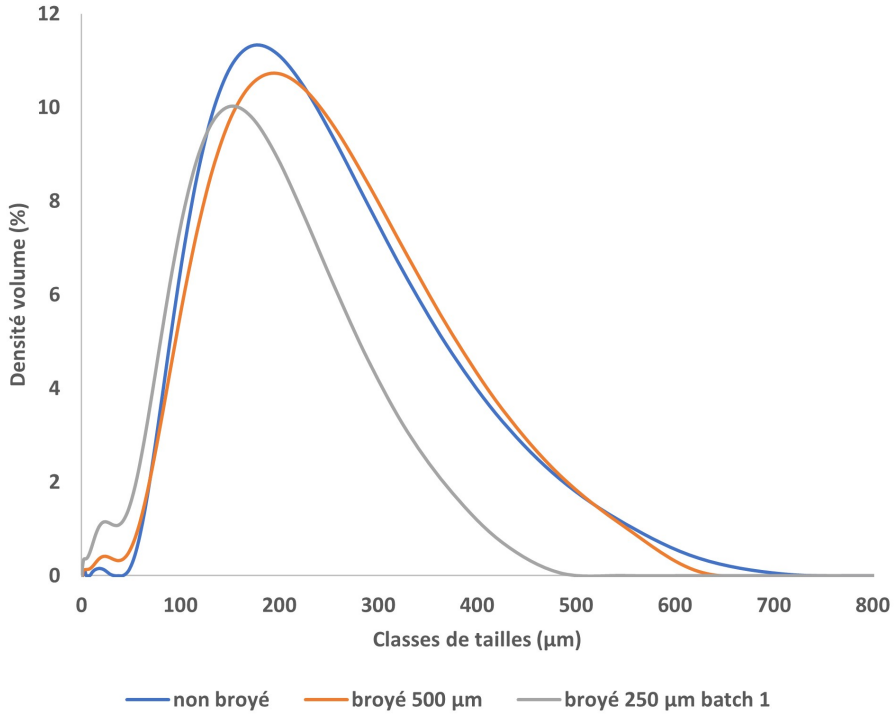


FIGURE A.5 – Taille de grain mesurée par granulométrie laser

	Brut	Broy 500 µm	Broy 250 µm
Surface spécifique (m^2/kg)	51,97	76,49	202,4
D [3;2] (µm)	115	78,4	29,6
D [4;3] (µm)	202	199	140
Dx (10) (µm)	91,6	78,7	21,4
Dx (50) (µm)	179	181	131
Dx (90) (µm)	348	351	262

TABLEAU A.1 – Paramètres de la poudre avant et après broyage

Selon la figure A.5, il est possible de noter que le premier broyage à 500 µm n'impacte presque pas les propriétés de la poudre car la distribution de taille de grain est très semblable à la poudre initiale. Par contre, le broyage à 250 µm permet de diminuer la taille de grain générale (D_{50} = 131µm) et d'augmenter la surface spécifique (SSA = 202,4m^2/kg). La population de petites particules (25 µm) devient légèrement plus importante en distribution en volume.

Pour un broyage encore plus fin, une étude pourrait être réalisée sur le broyage en voie humide (eau ou éthanol) avec une jarre contenant des billes en zircone. Des étapes de séchage seront ainsi nécessaires.

B Comportement en température

1 Dilatométrie

Après le broyage, la poudre est séparée en plusieurs lots supposés uniformes. Afin de déterminer le comportement de la poudre pendant le frittage des analyses dilatométriques sont menées.
La poudre est pressée (pressage uniaxial) selon le protocole décrit pour l'alumine et un pavé est usiné à partir du barreau non fritté. Le cycle est constitué d'une montée à 10°C/min, d'un maintien en température de 1h, et d'un refroidissement jusque la température ambiante. Les résultats de retrait $\frac{dL}{L_0}$ (en %) ainsi que la courbe de température sont tracés sur la figure A.6. Les résultats montrent que le retrait pendant le frittage est très faible avec une amplitude totale de 1,5 % par rapport aux dimensions initiales. Le maintien en température à 1500 °C n'impacte pas le retrait et donc la densification. On observe une dilatation de l'échantillon jusqu'à 1000°C, suivi d'un retrait qui présente un épaulement vers 1200 °C avec une diminution de la vitesse de retrait. Celle-ci ré-augmente vers 1400°C et ce retrait continue pendant tout le palier.
En observant l'ensemble du cycle, la valeur maximale du retrait est de -1,1 % par rapport aux dimensions initiales. Il conviendrait de tester des températures plus élevées.

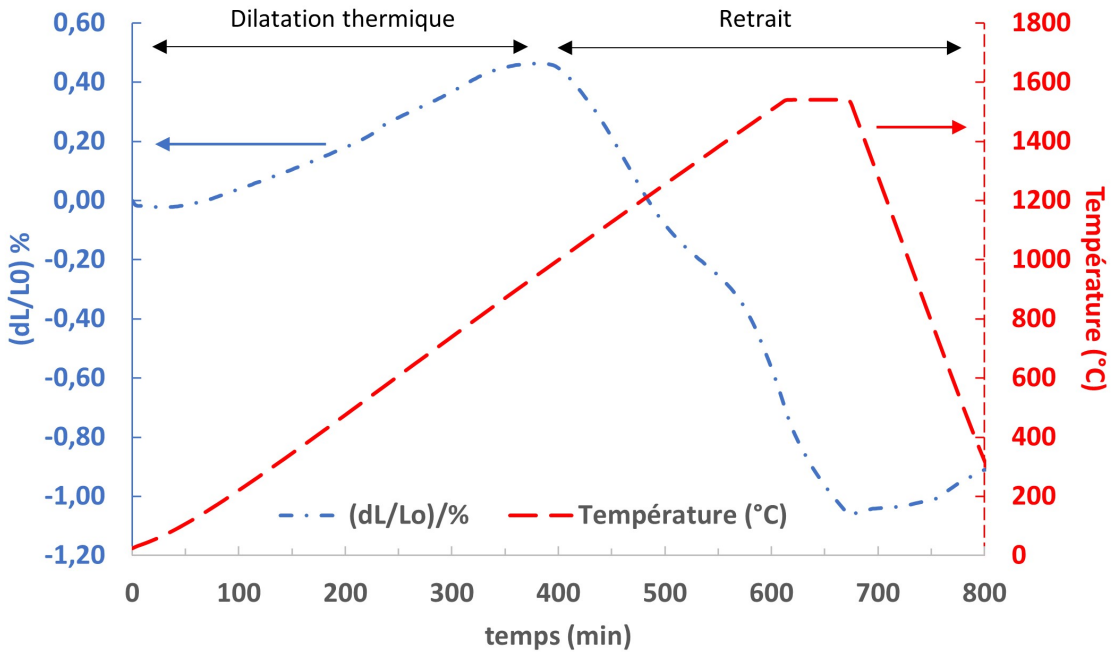


FIGURE A.6 – Analyse dilatométrique sur un échantillon de FSPC

2 ATD/ATG

Afin de compléter les analyses de dilatométrie des analyses ATD/ATG (Analyses Thermiques Différentielles/Analyses Thermiques Gravimétriques) sont réalisées sur un appa-

reil Setaram labSys evo. Le cycle d'analyse (échantillon puis blanc) est constitué d'une montée jusque 1550 °C selon une rampe de 10°C/min puis d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante. L'analyse est réalisée sur la poudre brute (sans mise en forme). Celle-ci est initialement placée dans une étuve à 80 °C afin d'éliminer l'humidité résiduelle. Les résultats en fonction de la température sont représentés sur la figure A.7 en ayant soustrait le signal de l'échantillon référence. L'exploitation de la figure A.7 est faite par comparaison avec les travaux de Singh [58]. La perte de masse est relativement faible (moins de 1 %). Au delà de cette température, la perte de masse n'évolue plus. Concernant la courbe de flux de chaleur, les variations jusque 250 °C correspondent à l'élimination de l'eau libre et de l'eau liée. Une légère inflexion est observée à 625°C qui pourrait correspondre à la transformation d'une partie de la bohemite en alumine γ. Un changement de concavité est observé vers 1100 °C. Singh interprète ce changement comme la transformation de l'alumine γ en alumine α.

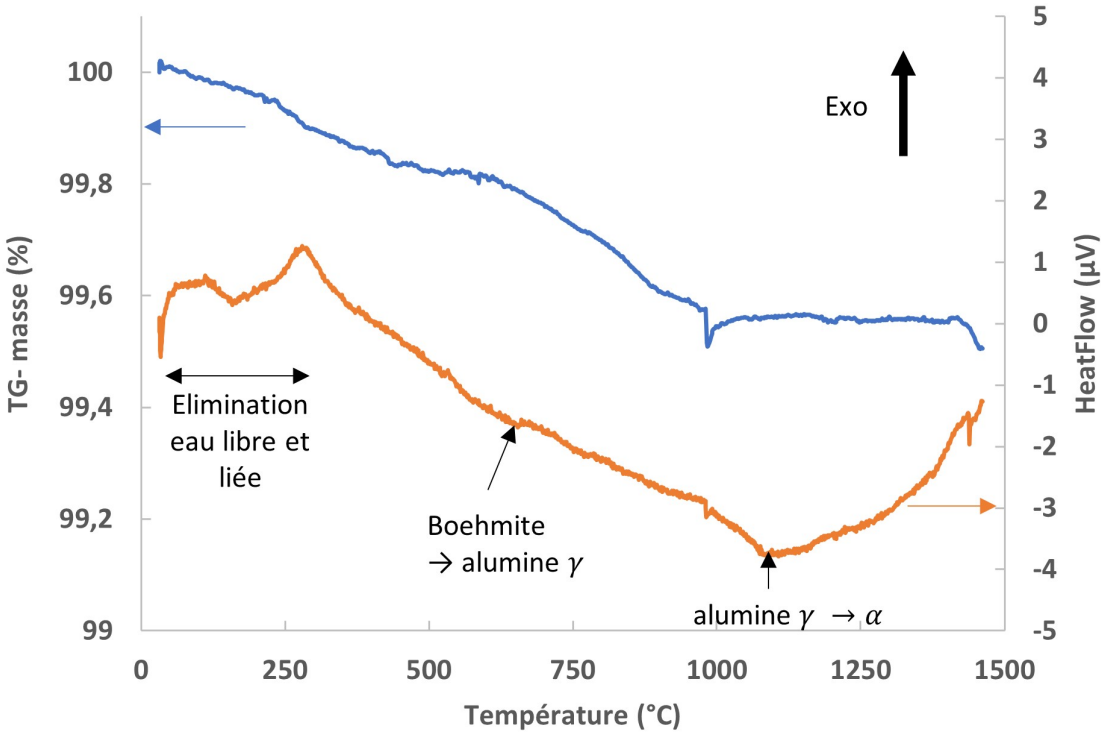


FIGURE A.7 – Analyse ATD ATG sur la poudre de FSPC

III Frittage du sous-produit

A Préparation du frittage

La mise en forme des pastilles est faite par pressage uniaxial sous une force de 2 tonnes avec un maintien de 1 minute. La matrice de pressage a un diamètre interne de 13 mm. L'acide stéarique est utilisé comme lubrifiant. Une masse de 3 g de poudre est utilisée pour, après pressage, avoir une pastille de 10 mm de hauteur.

B Frittage des échantillons

Le frittage des échantillons est réalisé de manière conventionnelle et par micro-ondes. Le protocole et les machines utilisés est le même que pour l'alumine décrit dans le chapitre 2. La plage de température s'étend de 1000 °C à 1650 °C. Le but est de voir s'il est possible de densifier le FSPC à valoriser afin d'envisager certaines applications refractaires (support pour la coulée) ou pour des applications structurales par exemple. Il serait également intéressant de voir s'il existe des différences de propriétés provoquées par le frittage par micro-ondes. Il a été choisi de balayer une gamme large de température. A la lumière des analyses dilatométrique (figure A.6), il ne semble pas que la densification soit très importante même à température élevées. Néanmoins dans la perspective de valorisation de sous-produits à moindre coût, il pourrait être intéressant de comparer les propriétés des pastilles même frittées à basse température (1000°C). Une réflexion sur l'émissivitié du sous-produit a été menée avant les frittages par micro-ondes. Une étude bibliographique [74, 75] a montré que comme pour l'alumine les valeurs d'émissivité sont comprises entre 0,4 et 0,9 selon la longueur d'onde et la température. Dans la mesure où le FSPC est majoritairement constitué d'alumine, la valeur de $\varepsilon = 0,8$ est utilisée afin d'avoir le même protocole que pour le frittage de l'alumine pure présenté dans les chapitres précédents.

C Résultats des frittages

1 Frittage conventionnel

Tout d'abord, des essais de frittage conventionnel sont réalisés. Comme pour l'alumine, des essais de frittages sans palier sont menés afin d'avoir une idée de l'évolution de la densification en fonction du temps et de la température. La rampe est de 10 °C/min, et les essais s'étendent de 1050 °C à 1650°C. Les densités relatives sont mesurées après frittage. La densité initiale des pastilles est mesurée géométriquement et est estimée à $71 \pm 1\%$. Les résultats des mesures sont récapitulées sur la figure A.8.

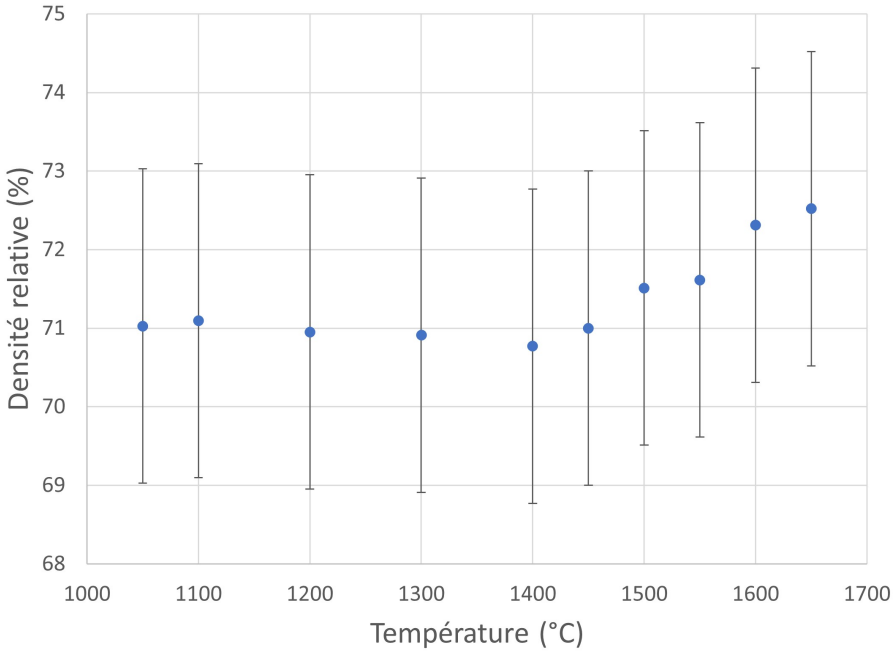


FIGURE A.8 – Evolution de la densité relative du FSPC pour un frittage conventionnel à 10°C/min

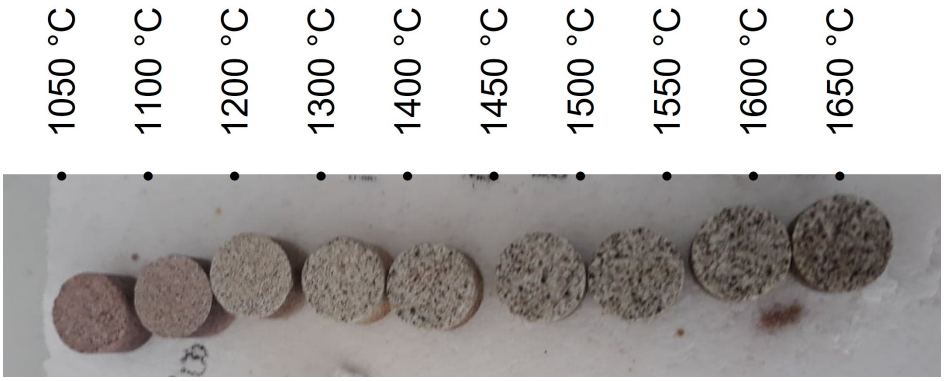


FIGURE A.9 – Evolution de la morphologie des échantillons de FSPC, frittage conventionnel

Il est possible de noter que la densité relative évolue peu : la densification est faible ainsi que l'état de cohésion du compact. La légère augmentation de 1% reste dans la gamme d'incertitude de la méthode de mesure par poussée d'Archimède. Cependant, même la densité relative n'évolue pas, l'aspect macroscopique évolue (cf. figure A.9). De 1050 °C à 1200 °C les pastilles gardent un comportement friable, la cohésion mécanique semble assez faible. Au delà de 1300°C, les échantillons sont beaucoup plus cohérents et il n'est plus possible de les casser sans appareillage. L'aspect en surface évolue également, d'une texture granuleuse (voire sableuse) à une surface presque lisse légèrement brillante vers 1550 °C. Il pourrait être possible de supposer que le frittage s'effectue, en partie, en phase liquide. Il semble donc que la cohésion mécanique devienne plus importante malgré la densification qui n'évolue pas. Un changement de phase pourrait intervenir, dilatant le volume général de l'échantillon et contrant la densification.

2 Frittage par micro-ondes

Des frittages par micro-ondes (monomode cavité résonnante, 2,45 GHz, mode TE_{105}) sont réalisés avec une rampe de 1°C/*s* pour une plage de température de 1000 °C à 1650 °C. Pour certains échantillons, le frittage a abouti à une fusion de la pastille avec l'isolant fibreux comme le montre la figure A.10. Sur ces zones fondues, il est possible de noter l'aspect brillant déjà observé sur des échantillons frittés à haute température au four conventionnel. De par la présence d'oxydes métalliques (FeO, MgO,...), il est possible de penser qu'il existe des points chauds dans l'échantillon.

Après frittage la densité relative est mesurée. Il n'existe pas de différence flagrante avec le frittage conventionnel sur la valeur brute de densité. Celle-ci, mesurée en fonction de la température sur la figure A.11, demeure constante aux alentours de $71 \pm 1\%$. La différence est plus visuelle (cf.figure A.12) et l'apparition de l'aspect lisse brillant apparaît plus tôt en température vers 1500 °C.
Le frittage par micro-ondes ne permet pas d'atteindre des valeurs de densités relatives supérieures par rapport au frittage conventionnel. Seul le temps de traitement est réduit.

FIGURE A.10 – Résultat de frittages par micro-ondes avec fusion de l'échantillon et diffusion dans l'isolant

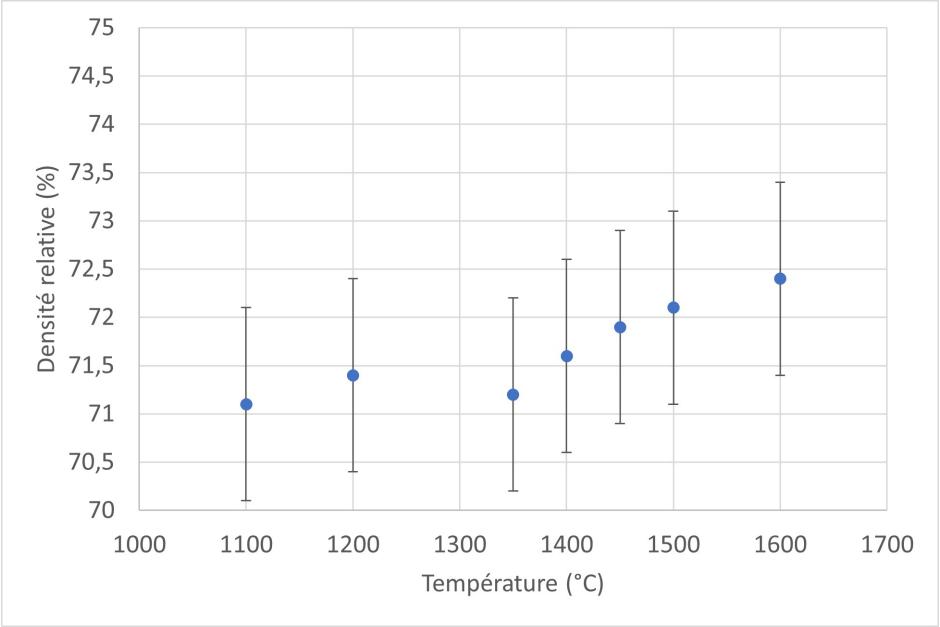


FIGURE A.11 – Evolution de la densité relative du FSPC pour un frittage par micro-ondes à 1°C/*s*

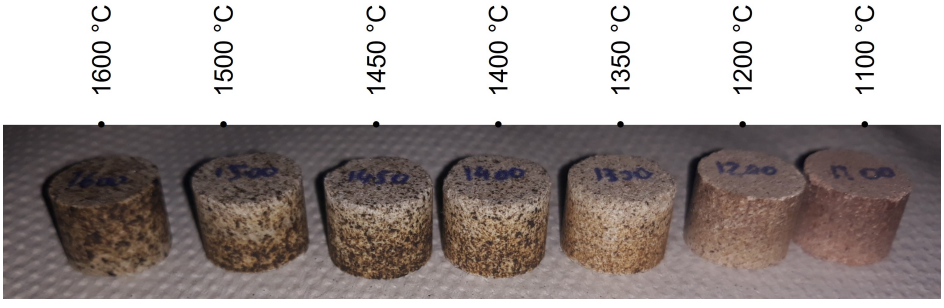


FIGURE A.12 – Evolution de l'aspect du FSPC pour un frittage par micro-ondes à 1°C/*s*

3 Influence du temps de palier

Afin d'aller plus en avant, il a été décidé de faire des frittages avec des temps de palier. Les expérimentations ont été menées à 1600 °C avec des temps de palier de 15 min, 30 min et 1h. Les résultats sont compilés dans la figure A.13. Ils montrent deux choses. Tout d'abord, que le temps de palier n'a pas d'influence sur la densité relative finale. Les variations ne sont pas significatives et restent dans l'incertitude de mesure. Puis, que le procédé de frittage n'a pas non plus d'influence majeure. Les résultats obtenus en frittage conventionnel et par micro-ondes sont sensiblement les mêmes pour ces faibles états de densification.

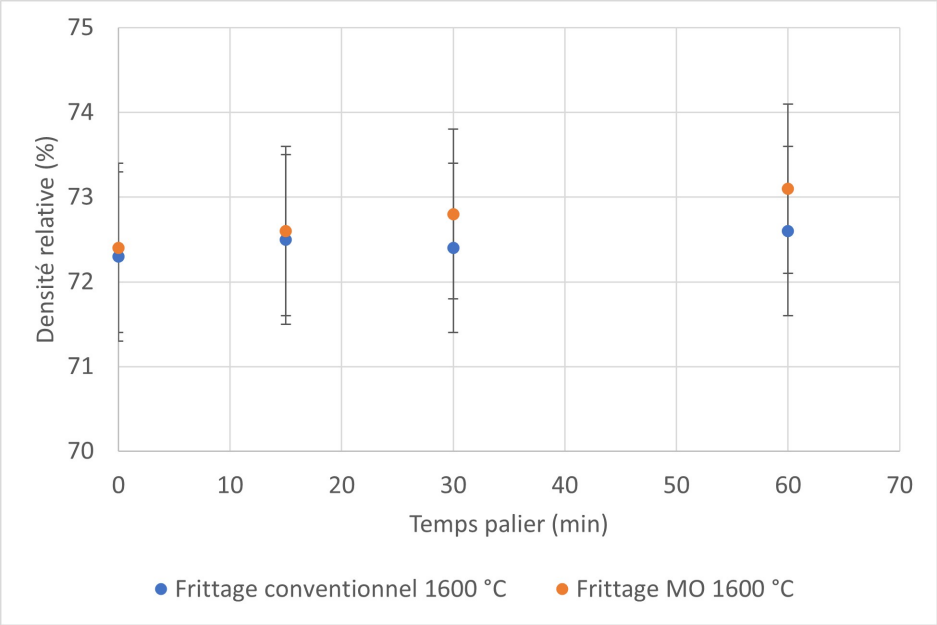


FIGURE A.13 – Comparaison des densités relatives obtenues par frittage CV et MO, à 1600°C, avec des temps de palier variables

D Caractérisations microstructurales

1 Observations optiques et électroniques

Afin de voir s'il existe des différences microstructurales des observations optiques et électroniques sont réalisées. Tout d'abord, des observations sur la surface non polie d'un échantillon fritté par micro-ondes à 1600°C (cf. figures A.14 et A.15). On s'aperçoit que la morphologie en surface est hétérogène. Il existe des zones où il y a un empilement de grains et des zones asciculaires. Celles-ci correspondent à la morphologie de la mullite [64, 67]. Ceci pourrait révéler qu'il existe une transformation de l'andalousite en mullite (partiellement) pendant le frittage. Les observations sur les zones fondues de certaines pastilles frittée par micro-ondes montrent une présence très importante d'aiguilles de mullite visibles en microscopie optique (figureA.17) et électronique (figure A.16).

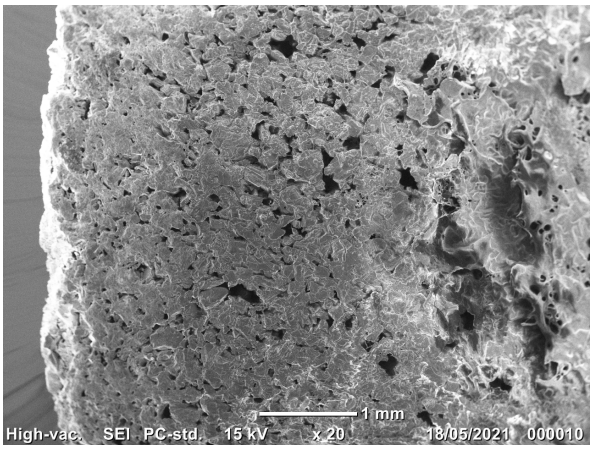


FIGURE A.14 – Observation MEB d'un échantillon de FSPC fritté à 1600 °C sur la surface

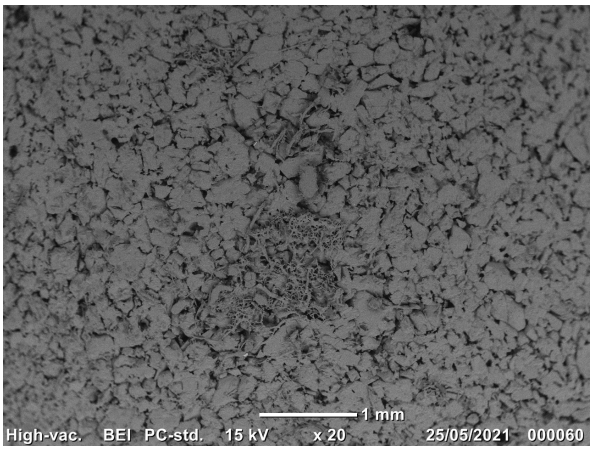


FIGURE A.15 – Observation MEB d'un échantillon de FSPC fritté à 1600 °C sur la surface

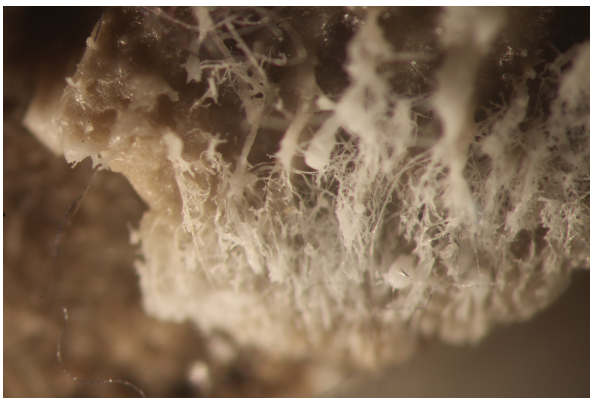


FIGURE A.16 – Observation au microscope optique (x10) d'un échantillon de FSPC fritté par à 1600 °C sur la zone fondue en surface

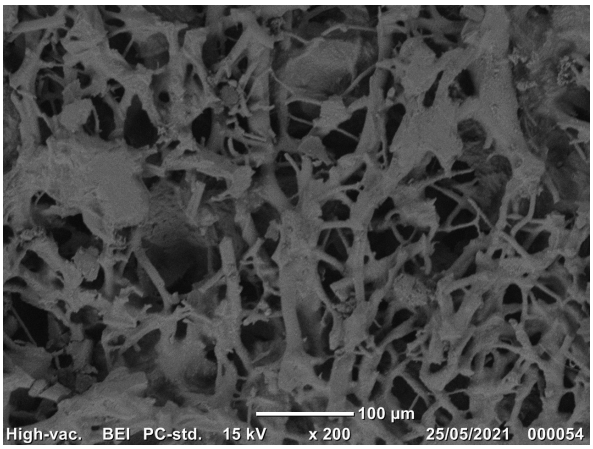


FIGURE A.17 – Observation MEB d'un échantillon de FSPC fritté par à 1600°C sur la zone fondue en surface

Des observations MEB sont également faites sur la série d'échantillons frittés par MO avec des temps de palier. La figure A.18 permet la comparaison entre les images obtenus en fonction du temps de palier. On observe que la microstructure ne varie pas. La formation et la répartition des aiguilles de mullite est assez sporadique. Il semblerait, d'après ces première observations, que l'échantillon obtenu avec 60 minutes de palier présente une population un peu plus importante de mullite, mais la différence reste faible et d'autres analyses resteraient à faire afin de quantifier cette présence.

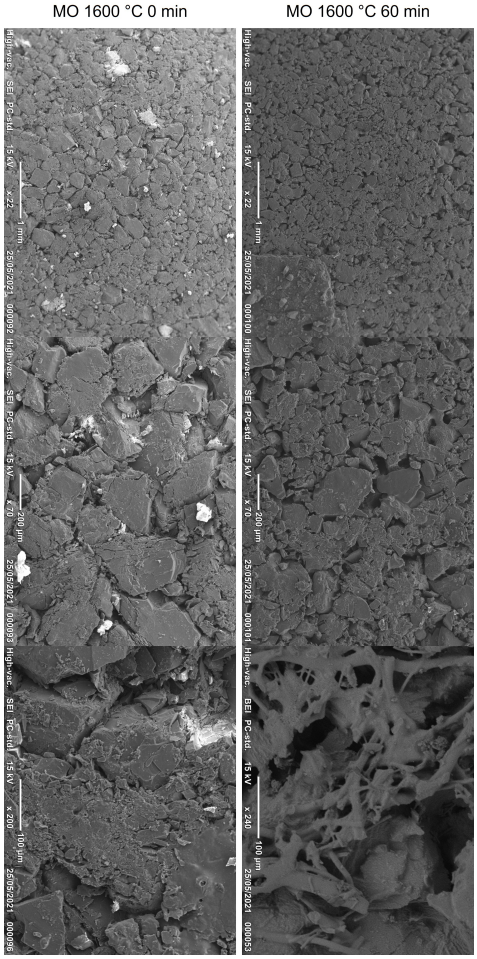


FIGURE A.18 – Evolution de la morphologie en fonction du temps de palier 0 et 60 min

2 Diffraction des rayons X

Des caractérisations sont également réalisées par diffraction des rayons X sur les échantillons en fonction de la température. Les analyses sur la poudre initiale détectent bien la présence d'andalousite mais également de très nombreuses impuretés. La figure A.19 présente un diffractogramme obtenu pour un échantillon fritté par MO à 1550°C. Il est possible de noter de nombreux pics traduisant la présence d'impuretés en quantité élevée. En utilisant la comparaison entre la base de données et les valeurs d'angles relevés pour les pics les plus importants, la présence d'andalousite et de mullite sont relevés. Néanmoins de nombreux composés ont des pics communs avec ceux relevés.
Les diffractogrammes sur les massifs frittés en conventionnel et en micro-ondes montrent la présence d'andalousite, de mélanges alumine/silice mais également de mullite (en très faible quantité). Les deux procédés présentent des résultats analogues du point de vue d'indexation cristalline.

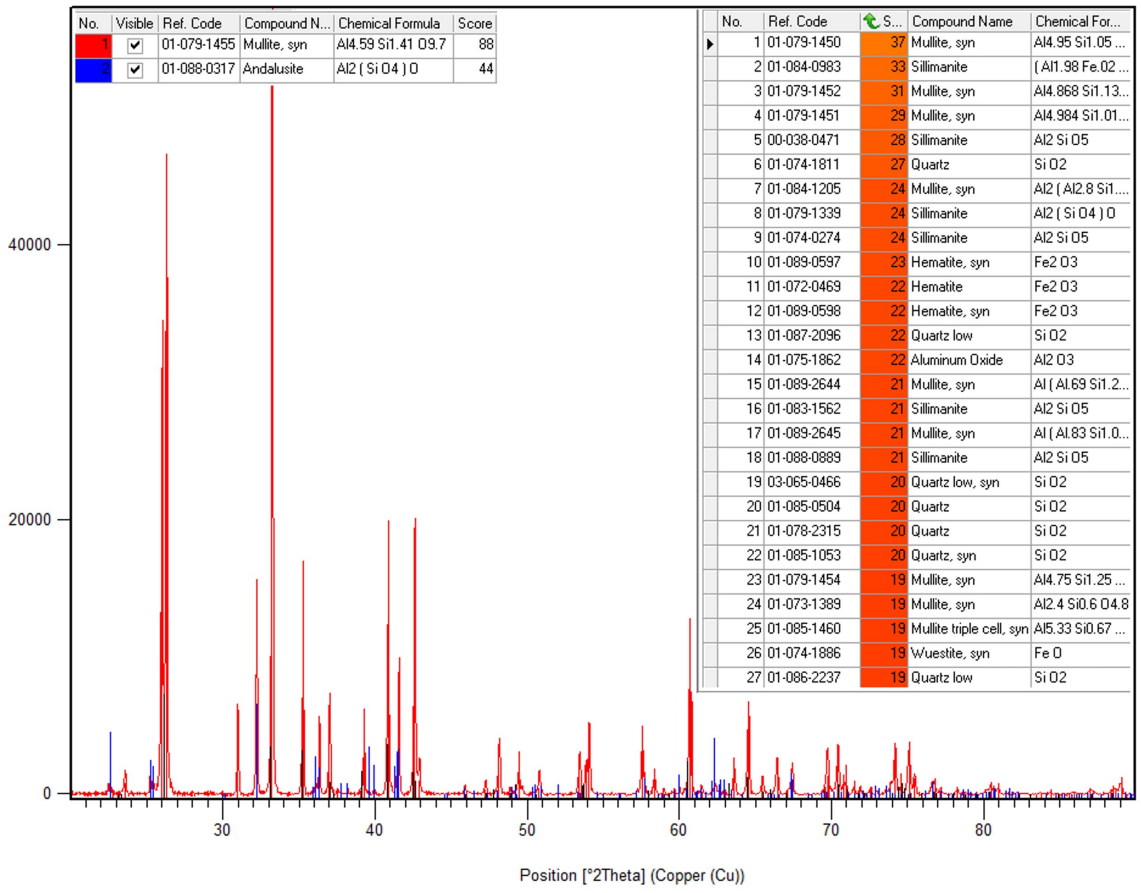


FIGURE A.19 – Diffractogramme obtenu pour un échantillon de FSPC fritté par MO à 1550°C avec une liste des éléments possibles correspondants

IV Conclusion

Cette étude annexe avait pour but de voir s'il était possible de fritter par micro-ondes un échantillon dont la composition est très hétérogène. La poudre choisie est un sous-produit minéral résultant de l'extraction de l'andalousite dans le but d'élaborer des céramiques réfractaires.

Le sous-produit fourni par la société Imérys est un silico-aluminate dont le pourcentage atomique en alumine est proche de 56 % et celui en silice est d'environ 35 %. Le reste consiste en des impuretés d'oxydes métalliques de fer, de titane et de potassium.
La poudre a été caractérisée en termes de taille de grain, de structure cristalline, de masse volumique et de comportement en température. La masse volumique de la poudre mesurée par picnométrie hélium est de 3,14 $g.cm^{-3}$, valeur très proche de l'andalousite (3,12 $g.cm^{-3}$). Avant toute opération de frittage, une grande quantité de poudre a été broyée afin d'homogénéiser les différents lots. La taille de grain a été déterminée par granulométrie laser. La population des grain a été resserrée aux alentours de 250µm. Ceci confirme une diminution de la taille de grain après broyage. Les analyses ATD/ATG montrent que les transformations et les pertes de masses pendant le chauffage sont très limitées. Les analyses dilatométriques montrent que le retrait pendant le chauffage jusqu'à 1500°C n'est que de 1,5%. Ces résultats ont été confirmés pendant les frittages conventionnels et par micro-ondes, avec ou sans maintien en température. En effet, la densification n'évolue que de 71% à 72% tout en restant dans l'incertitude de mesure. Concernant la densité, il n'existe aucune différence entre les frittages conventionnels et micro-ondes. Les observations aux microscopes optiques et électroniques ont montré que les microstructures étaient équivalentes entre les deux procédés.
Pour ce premier travail il a été montré qu'il a été possible relativement facilement de fritter par micro-ondes ces matériaux très impurs. Pour les températures de frittage testée le frittage est partiel, semble homogène dans l'échantillon. Donc il est possible d'obtenir un état de cohésion limité dans le matériau avec un temps de traitement réduit de 3h pour le frittage conventionne à 30 minutes pour le frittage par micro-ondes.Il est donc réalisé un frittage partiel de la poudre conduisant aux mêmes était microstructuraux par frittage conventionnel et par frittage micro-onde à 1500 °C. Cette réduction de temps pourrait permettre de réduire drastiquement le coût énergétique pour ce traitement.
Il est donc possible d'obtenir des matériaux peu densifiés mais avec une cohésion mécanique suffisante, qu'il conviendrait de quantifier, pour envisager des applications diverses comme des briques réfractaires. Une autre perspective pourrait être la synthèse de mullite à partir de tel sous-produit afin d'envisager d'autres applications réfractaires. Enfin il serait intéressant d'aller plus avant dans le taux de densification par micro-ondes par exemple en augmentant la température permettant d'obtenir des cohésions meilleures et d'envisager des applications structurales.

Annexe B

Complément chapitre 2

I Estimation de l'émissivité de l'alumine

Une comparaison des mesures de température de 350°C à 1200°C entre un pyromètre bichromatique (IMPAC IGAR ISR 12-LO, $\lambda_1 = 1,52\mu m$ et $\lambda_2 = 1,64\mu m$) et une caméra infrarouge (FLIR SC2500, $\lambda_1 = 0,9\mu m$ et $\lambda_2 = 1,7\mu m$). Le micro-ondes envoie une onde reglée avec une certaine puissance. Une fois celle-ci stabilisée en régime permanent, la température est mesurée par le pyromètre bichromatique (sous soumis à l'émissivité par son principe de mesure). Ensuite, la mesure de température est faite de nouveau, mais cette fois grâce à la caméra infrarouge. Sur le logiciel de la caméra, l'émissivité est ajustée à la main afin d'obtenir la même température qu'au pyromètre. Les deux appareils travaillant approximativement sur la même plage de longueur d'onde, il est possible de considérer que la valeur de l'émissivité n'est pas impactée par les dispositifs différents. Ces mesures sont réalisées pour plusieurs températures de l'ambiante à 1200°C (limite d'utilisation du pyromètre bichromatique. Les valeurs relevées sont rassemblées dans les figures B.1 et B.2. Dans la gamme de température considérée l'émissivité moyenne se rapproche de 0,8. Ces observations tendent à montrer que cette valeur d'émissivité pourrait bien correspondre pour les mesures de température par le pyromètre monochromatique pour l'alumine CT3000SG.

A la lumière de la figure B.2, il semble qu'il existe une déviation concernant l'émissivité de l'alumine en fonction de la température dans une même gamme de mesure. Cette déviation pourrait provenir d'une mauvaise prise en considération des rayonnements réfléchis dans la cavité. En effet, la cavité étant une enceinte close il existe de nombreuses réflexions qui pourraient venir parasiter la mesure. La caméra thermique sur une gamme de température possède un fichier de calibration qui convertit une intensité lumineuse en température. Cependant cette estimation de température sur la cible nécessite également une estimation de la température de l'environnement. La relation permettant d'estimer la température en fonction de l'émissivité est :

$$\varepsilon T = \varepsilon' T + \left(1 - \varepsilon'\right) T_{env} \tag{B.1}$$

où T est la température du corps observé (en K), ε l'émissivité corrigée du matériau, ε' l'émissivité du matériau, T_{env} la température de l'environnement. L'équation B.2 présente la relation afin de faire le lien entre l'émissivité corrigée et l'émissivité initiale du matériau.

$$\varepsilon = \varepsilon' \left(1 - \frac{T_{env}}{T}\right) + \frac{T_{env}}{T} \tag{B.2}$$

Il apparaît donc qu'en augmentant la température sans corriger la température de l'environnement l'émissivité diminue.

T pyromètre (°C)	plage caméra	T cam pour ε=1 (°C)	ε (corrigé)	T cam corrigée (°C)
1150	800-1200°C	828	0,59	1153
1125	800-1200°C	813	0,61	1124
1100	800-1200°C	802	0,63	1099
1050	800-1200°C	778	0,67	1048
1000	800-1200°C	759	0,71	1001
950	800-1200°C	740	0,75	950
900	800-1200°C	725	0,79	900
850	800-1200°C	711	0,83	852
800	800-1200°C	698	0,87	801
800	600-800°C	613	0,64	801
750	600-800°C	587	0,71	750
700	600-800°C	566	0,78	700
650	600-800°C	550	0,84	650
600	600-800°C	538	0,89	601
600	500-600°C	470	0,72	601
550	500-600°C	452	0,79	551
500	500-600°C	440	0,87	501
500	400-500°C	397,15	0,65	500
450	400-500°C	372	0,79	451

FIGURE B.1 – Comparaison et ajustement des température en fonction de l'émissivité, entre le pyromètre bichromatique et la caméra IR

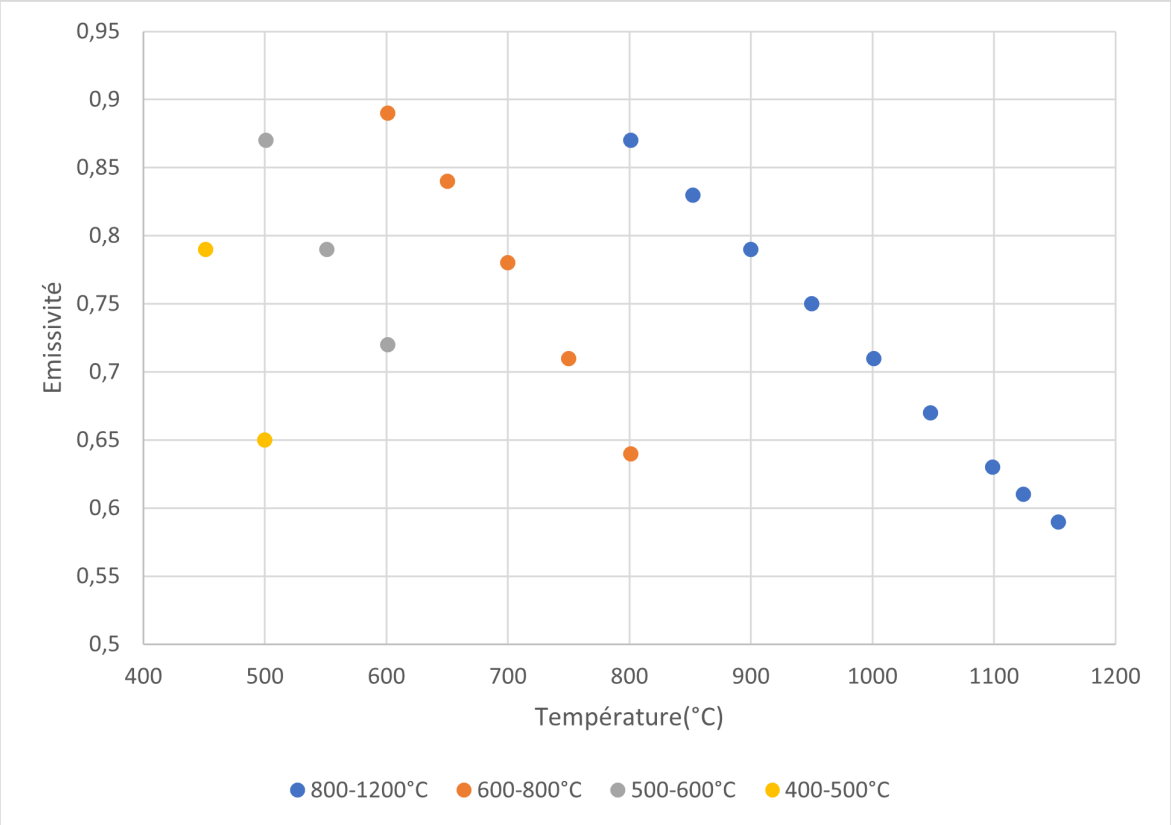


FIGURE B.2 – Comparaison et ajustement des température en fonction de l'émissivité, entre le pyromètre bichromatique et la caméra IR

Cette analyse mériterait d'autres investigations, en refaisant les essais en modifiant la température de l'environnement.

Des autres méthodes de calibration de l'émissivité existent :

— placer un élément fusible à côté de l'échantillon. La température de fusion permet de faire le lien entre la température lue au pyromètre et la température réelle. Il faut alors un élément fusible qui n'interagit pas avec les micro-ondes.

— placer un thermocouple et comparer les mesures de température. Cependant le fil métallique du thermocouple pourrait faire office d'antenne pour le MO. Une alternative serait de monter l'échantillon en température avec les MO. Une fois un palier atteint les MO sont coupées et le thermocouple inséré au plus près de l'échantillon. Les mesures sont comparées et l'émissivité ajustée en fonction de la température. Cela suppose que le refroidissement est suffisamment lent pour permettre cet ajustement.

Annexe C

Complément chapitre 3

I Propriétés thermiques de l'air à 1 atm

Table 2a Properties of air at 1 atm pressure

Temperature, T K	Density ρ kg/m^3	Specific heat C_p J/kg.°C	Thermal conductivity k W/m.°C	Thermal diffusivity α m^2/s	Dynamic viscosity μ kg/m.s	Kinematic viscosity ν m^2/s	Pradtl number Pr
200	1.766	1003	0.0181	1.02×10^{-5}	1.34×10^{-5}	0.76×10^{-5}	0.740
250	1.413	1003	0.0223	1.57×10^{-5}	1.61×10^{-5}	1.14×10^{-5}	0.724
280	1.271	1004	0.0246	1.95×10^{-5}	1.75×10^{-5}	1.40×10^{-5}	0.717
290	1.224	1005	0.0253	2.08×10^{-5}	1.80×10^{-5}	1.48×10^{-5}	0.714
298	1.186	1005	0.0259	2.18×10^{-5}	1.84×10^{-5}	1.55×10^{-5}	0.712
300	1.177	1005	0.0261	2.21×10^{-5}	1.85×10^{-5}	1.57×10^{-5}	0.712
310	1.143	1006	0.0268	2.35×10^{-5}	1.90×10^{-5}	1.67×10^{-5}	0.711
320	1.110	1006	0.0275	2.49×10^{-5}	1.94×10^{-5}	1.77×10^{-5}	0.710
330	1.076	1007	0.0283	2.64×10^{-5}	1.99×10^{-5}	1.86×10^{-5}	0.708
340	1.043	1007	0.0290	2.78×10^{-5}	2.03×10^{-5}	1.96×10^{-5}	0.707
350	1.009	1008	0.0297	2.92×10^{-5}	2.08×10^{-5}	2.06×10^{-5}	0.706
400	0.883	1013	0.0331	3.70×10^{-5}	2.29×10^{-5}	2.60×10^{-5}	0.703
450	0.785	1020	0.0363	4.54×10^{-5}	2.49×10^{-5}	3.18×10^{-5}	0.700
500	0.706	1029	0.0395	5.44×10^{-5}	2.68×10^{-5}	3.80×10^{-5}	0.699
550	0.642	1039	0.0426	6.39×10^{-5}	2.86×10^{-5}	4.45×10^{-5}	0.698
600	0.589	1051	0.0456	7.37×10^{-5}	3.03×10^{-5}	5.15×10^{-5}	0.698
700	0.504	1075	0.0513	9.46×10^{-5}	3.35×10^{-5}	6.64×10^{-5}	0.702
800	0.441	1099	0.0569	11.7×10^{-5}	3.64×10^{-5}	8.25×10^{-5}	0.704
900	0.392	1120	0.0625	14.2×10^{-5}	3.92×10^{-5}	9.99×10^{-5}	0.705
1000	0.353	1141	0.0672	16.7×10^{-5}	4.18×10^{-5}	11.8×10^{-5}	0.709
1200	0.294	1175	0.0759	22.2×10^{-5}	4.65×10^{-5}	15.8×10^{-5}	0.720
1400	0.252	1201	0.0835	27.6×10^{-5}	5.09×10^{-5}	20.2×10^{-5}	0.732
1600	0.221	1240	0.0904	33.0×10^{-5}	5.49×10^{-5}	24.9×10^{-5}	0.753
1800	0.196	1276	0.0970	38.3×10^{-5}	5.87×10^{-5}	29.9×10^{-5}	0.772
2000	0.177	1327	0.1032	44.1×10^{-5}	6.23×10^{-5}	35.3×10^{-5}	0.801

FIGURE C.1 – Propriétés thermiques de l'air considéré comme un gaz parfait[46]

II Cas tests supplémentaires

A Propagation selon l'axe z en régime transitoire

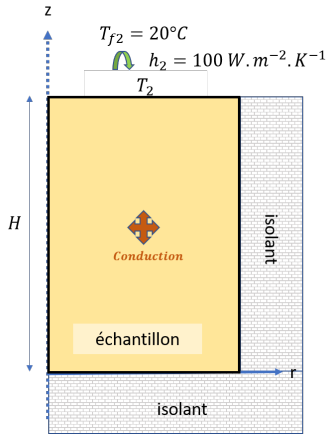


FIGURE C.2 – Schéma représentatif de l'échantillon avec les différents échanges

Le cas étudié est l'évolution de la température en régime transitoire pour un échantillon soumis à un échange de type convection selon l'axe z. Les faces latérales et du bas sont isolées, la face du dessus est soumise à un échange avec un fluide à une température T_{f2} avec un coefficient d'échange h_2.
Après intégration temporelle de l'équation de la chaleur, l'équation suivante est obtenue :

$$\underbrace{T(t)}_{\text{extrait des simulations}} = \underbrace{T_{f2} + \left(T_0 - T_{f2}\right).e^{-\frac{t}{\tau}}}_{\text{calculé}} \textbf{ avec } \tau = \frac{m.C_p}{h_2.S_2} \tag{C.1}$$

$\rho = \rho_D$	$4000 kg.m^{-3}$
C_p	$1000 J.kg^{-1}.K^{-1}$
R, H	1.10^{-2} m
h_2	$100 W.m^{-2}.K^{-1}$
T_{f2}	200°C

En lançant les calculs sous MATLAB, avec les paramètres précédents, la variation de température ainsi que l'écart par rapport au profil théorique sont tracés sur la figure C.3. La courbe en rouge représente la température moyenne dans l'échantillon obtenue par simulation. La courbe en bleu représente l'évolution théorique temporelle par la solution analytique $T_{f2} + \left(T_0 - T_{f2}\right).e^{-\frac{t}{\tau}}$. L'écart de température entre les deux courbes est représenté sur la figure de droite. Un léger écart avec une valeur maximale de 10% est constaté en début de simulation. Cet écart provient des premiers pas de temps où la température sur la face supérieure change brusquement à cause des conditions de test. Néanmoins, peu de temps après le début de la simulation la température s'homogénéise et l'écart devient nul.
Il est donc possible de considérer que l'évolution à la fois spatiale et temporelle selon l'axe z est bien modélisée par le code thermique.

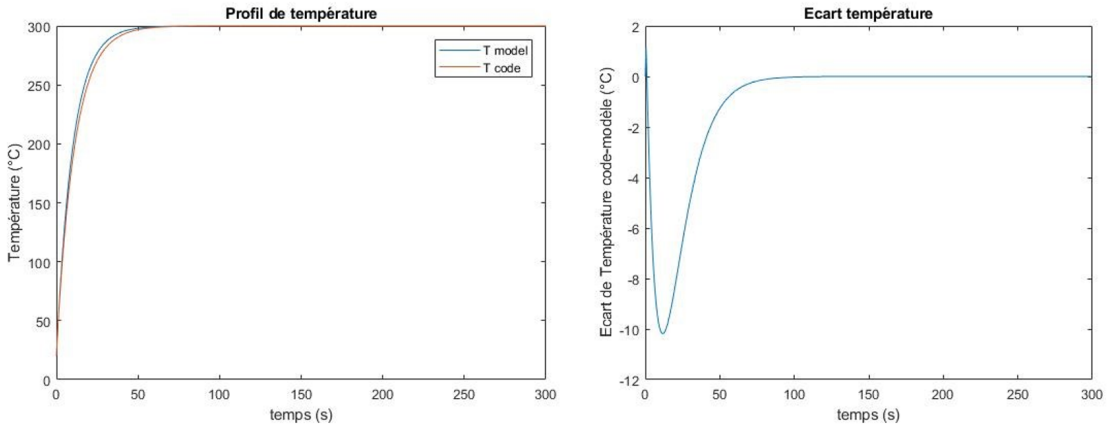


FIGURE C.3 – Profil de température obtenu par la modélisation, et évaluation de l'écart relatif par rapport à l'équation théorique

B Prise en compte d'une production volumique en régime transitoire

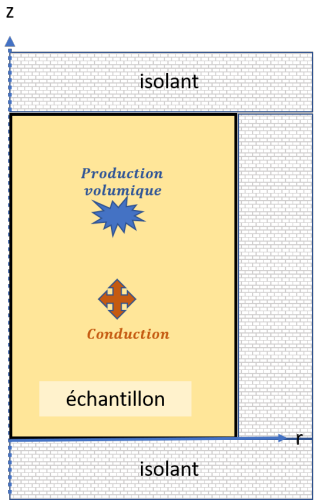


FIGURE C.4 – Schéma représentatif de l'échantillon avec les différents échanges

Après le rayonnement, c'est le gain par production qui risque d'être le flux le plus important. Afin de vérifier les résultats du code obtenu quant à l'élévation de température par absorption des MO, le profil obtenu sur MATLAB est comparé à l'équation théorique. Dans ce cas d'étude, l'échantillon est isolé sur toutes ses faces afin de négligé la conduction de contact, la convection et le rayonnement. Ensuite la conductivité thermique est supposée suffisamment importante pour que la température soit homogène dans l'échantillon. Pour finir une production volumique P uniforme dans le volume est appliquée pendant une durée t.
En reprenant l'équation de la chaleur en régime transitoire et après intégration sur le volume, pour chaque point du domaine, l'équation obtenue est :

$$\underbrace{\mathrm{T}(t)}_{\text{extrait du modèle thermique}} = \underbrace{\mathrm{T}_0 + \frac{\mathrm{P}}{m.\mathrm{C}_p}.t}_{\text{calculé}} \tag{C.2}$$

Avec P = 1.10^6 W.m^{-3}, T_0 = 20°C, C_p = 1000J.kg^{-1}.K^{-1}, et m = ρ.V où ρ = 4000$kg.m^{-3}$. Le profil est simulé pendant 300s et représenté sur la figure C.5, et l'écart entre le profil

MATLAB et le profil théorique est sur la figure C.6.

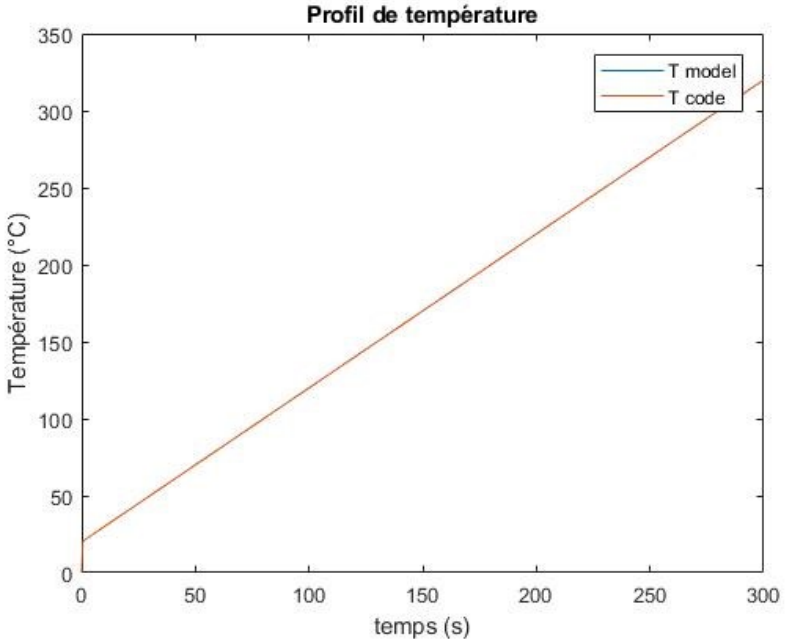


FIGURE C.5 – Profils de température avec la modélisation en régime transitoire sous une production volumique P

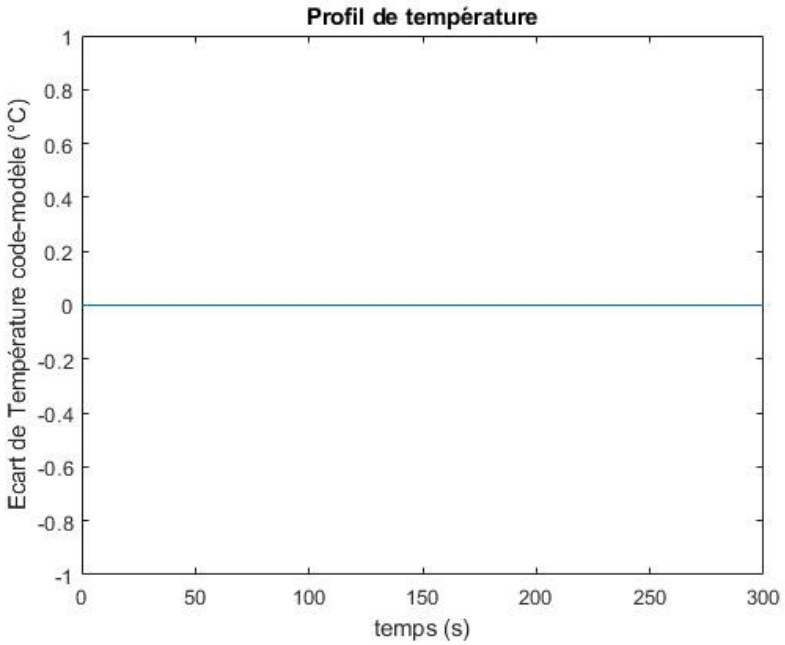


FIGURE C.6 – Ecart entre le profil modélisé et le profil simulé

On peut constater que sur les figures C.5 et C.6 que les résultats entre l'équation théorique et les résultats de le modélisations sont totalement concordants avec un écart de 0%. Il est donc possible de conclure que les résultats obtenus par la modélisation thermique en imposant une production seront corrects.

III Bilan des cas tests

	Cas d'étude	équation théorique	résultats exploités du code	écart relatif moyen
Régime permanent	Propagation selon l'axe r par convection	$T(r) = cte = T_{f3}$	$T(z)$	$\leq 0{,}1\%$
	Propagation selon l'axe r par convection et production	$T(r) = T3 + \frac{P}{4\lambda}(R^2 - r^2)$	$T(r)$	$\leq 0{,}1\%$
	Propagation selon l'axe z	$T(z) = \frac{T_2 - T_1}{H} z + T_1$	$T(z)_{final}$	$\leq 0{,}1\%$
	Flux ϕ_{sup} imposé sur la face supérieure	$\phi_{\text{sup}} . S . t = \Delta E = m . Cp . \Delta T$	$\Delta T = \frac{\phi_{sup} . S_{sup} . \Delta t}{m . C_p}$	$\leq 1\%$
	Flux ϕ_{lat} imposé sur la face latérale	$\phi_{\text{sup}} . S . t = \Delta E = m . Cp . \Delta T$	$\Delta T = \frac{\phi_{lat} . S_{lat} . \Delta t}{m . C_p}$	$\leq 1\%$
	Production volumique P uniforme	$\Delta E = m . C_p \Delta T$	$\Delta T = \frac{P . \Delta t}{\rho . V . C_p}$	$\leq 1\%$
	Production volumique et convection inférieure et supérieure	$T(z) = -\frac{P}{2.k} z^2 + \frac{2.k(T_2 - T_1) + P.H^2}{H} + T_1$	$T(z)_{final}$	$\leq 1\%$
Régime transitoire	Propagation selon l'axe r, échange par convection sur la face latérale	$T(t) = T_{f\,lat} + (T_{ini} - T_{f\,lat}) . e^{-t/\tau}$ avec $\tau = \frac{m . C_p}{h_{lat} . S_{lat}}$	$T(t)$	$\leq 0{,}1\%$
	Propagation selon l'axe z, échange par convection sur la face supérieure	$T(t) = T_{f\,sup} + (T_{ini} - T_{f\,sup}) . e^{-t/\tau}$ avec $\tau = \frac{m . C_p}{h_{sup} . S_{sup}}$	$T(t)$	$\leq 0{,}5\%$
	Propagation avec production volumique uniforme, Isolation sur les faces	$T(t) = T_{ini} + \frac{P}{m . C_p} t$	$T(t)$	$\leq 0{,}1\%$
	Propagation avec échange par rayonnement sur la face latérale, autres faces isolées	$-\frac{1}{4} ln \left\lvert \frac{T}{T_\infty} + 1 \right\rvert + \frac{1}{4} \ln \left\lvert \frac{T}{T_\infty} - 1 \right\rvert - \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{T}{T_\infty}\right) = -A . t + B$		$\leq 1\%$

TABLEAU C.1 – Tableau récapitulatif des tests effectués pour la validation du code thermique

Annexe D

Compléments chapitre 4

I Application à l'étude

A Discrétisation de la loi de comportement

ABAQUS nécessite l'utilisation de la routine UMAT afin de définir le tenseur des contraintes et la matrice Jacobienne pour chaque pas de temps. Il faut donc trouver une manière de discrétiser l'équation donnant le tenseur des contraintes en fonction de la contrainte de frittage et des modules de viscosité :

$$\sigma = 2G_s.\dot{\varepsilon} + \left(K_s - \frac{2}{3}G_s\right)\dot{e}.\mathbf{I} + \sigma_s.\mathbf{I} \tag{D.1}$$

où **I** est la matrice identité, et $\dot{e}$ la trace du tenseur du taux de déformation. En utilisant une différentielle centrée il est possible d'exprimer une grandeur f et sa variation Δf à un temps t notée f_t en fonction de l'incrément de temps Δt :

$$\begin{aligned} \dot{f}_{t+\frac{1}{2}\Delta t} &= \frac{\Delta f}{\Delta t} \\ f_{t+\frac{1}{2}\Delta t} &= f_t + \frac{\Delta f}{2} \end{aligned} \tag{D.2}$$

En appliquant une différentielle centrée sur le tenseur des contraintes σ de l'équation D.1 :

$$\sigma_{t+\frac{1}{2}t} = \sigma_t + \frac{\Delta\sigma}{2} = 2G_s\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} + \left(K_s - \frac{2}{3}G_s\right)\frac{\Delta e_{vp}}{\Delta t}\mathrm{I} + \sigma_s\mathrm{I} \tag{D.3}$$

$$\Rightarrow \Delta\sigma = 4G_s\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} + \left(2K_s - \frac{4}{3}G_s\right)\frac{\Delta e_{vp}}{\Delta t}\mathrm{I} + 2\sigma_s\mathrm{I} - 2\sigma_t \tag{D.4}$$

L'expression matricielle du système devient alors

$$\Rightarrow \sigma_{t+\Delta t} = \sigma_t + \Delta\sigma = 4G_s\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} + \left(2K_s - \frac{4}{3}G_s\right)\frac{\Delta e_{vp}}{\Delta t}\mathrm{I} + 2\sigma_s\mathrm{I} - \sigma_t \tag{D.5}$$

Et la formulation scalaire :

$$\left(\sigma_{ij}\right)_{t+\Delta t} = \left(4G_s\frac{\Delta\varepsilon_{ij}}{\Delta t} + \left(2K_s - \frac{4}{3}G_s\right)\frac{\Delta\varepsilon_{kk}}{\Delta t}\delta_{ij} + 2\sigma_s\delta_{ij} - \sigma_{ij}\right)_t \tag{D.6}$$

Pour chaque itération, le tenseur des contraintes peut être calculé à partir des données de la même itération. Pour ensuite calculer le taux de déformation $\dot{\varepsilon}$, nécessaire pour estimer la densité relative, la matrice Jacobienne J est calculée. Les valeurs de cette matrice

$$\frac{\partial \Delta\sigma}{\partial \Delta\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \Delta\sigma_{11}}{\partial \Delta\varepsilon_{11}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{11}}{\partial \Delta\varepsilon_{22}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{11}}{\partial \Delta\varepsilon_{33}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{11}}{\partial \Delta\varepsilon_{12}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{11}}{\partial \Delta\varepsilon_{23}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{11}}{\partial \Delta\varepsilon_{31}} \\ \frac{\partial \Delta\sigma_{22}}{\partial \Delta\varepsilon_{11}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{22}}{\partial \Delta\varepsilon_{22}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{22}}{\partial \Delta\varepsilon_{33}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{22}}{\partial \Delta\varepsilon_{12}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{22}}{\partial \Delta\varepsilon_{23}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{22}}{\partial \Delta\varepsilon_{31}} \\ \frac{\partial \Delta\sigma_{33}}{\partial \Delta\varepsilon_{11}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{33}}{\partial \Delta\varepsilon_{22}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{33}}{\partial \Delta\varepsilon_{33}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{33}}{\partial \Delta\varepsilon_{12}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{33}}{\partial \Delta\varepsilon_{23}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{33}}{\partial \Delta\varepsilon_{31}} \\ \frac{\partial \Delta\sigma_{12}}{\partial \Delta\varepsilon_{11}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{12}}{\partial \Delta\varepsilon_{22}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{12}}{\partial \Delta\varepsilon_{33}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{12}}{\partial \Delta\varepsilon_{12}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{12}}{\partial \Delta\varepsilon_{23}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{12}}{\partial \Delta\varepsilon_{31}} \\ \frac{\partial \Delta\sigma_{23}}{\partial \Delta\varepsilon_{11}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{23}}{\partial \Delta\varepsilon_{22}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{23}}{\partial \Delta\varepsilon_{33}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{23}}{\partial \Delta\varepsilon_{12}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{23}}{\partial \Delta\varepsilon_{23}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{23}}{\partial \Delta\varepsilon_{31}} \\ \frac{\partial \Delta\sigma_{31}}{\partial \Delta\varepsilon_{11}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{31}}{\partial \Delta\varepsilon_{22}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{31}}{\partial \Delta\varepsilon_{33}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{31}}{\partial \Delta\varepsilon_{12}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{31}}{\partial \Delta\varepsilon_{23}} & \frac{\partial \Delta\sigma_{31}}{\partial \Delta\varepsilon_{31}} \end{bmatrix}$$

FIGURE D.1 – Explicitation de la matrice Jacobienne

donnent un critère de stabilité pour le calcul du taux de déformation. L'expression de la matrice Jacobienne est telle que $\frac{\partial \Delta\sigma}{\partial \Delta\varepsilon}$: A titre d'exemple, le calcul du premier terme mène à :

$$\frac{\partial \Delta\sigma_{11}}{\partial \Delta\varepsilon_{11}} = \left(\frac{4G_s}{\Delta t} . \frac{\partial(\Delta\varepsilon_{11})}{\partial \Delta\varepsilon_{11}} + \frac{2K_s - \frac{4}{3}G_s}{\Delta t} . \frac{\partial(\Delta e_{vp})}{\partial \Delta\varepsilon_{11}} \right) = \frac{2K_s - \frac{4}{3}G_s}{\Delta t} + \frac{4G_s}{\Delta t} = a + b \tag{D.7}$$

en posant

$$\begin{cases} a = \frac{2K_s - \frac{4}{3}G_s}{\Delta t} \\ b = \frac{4G_s}{\Delta t} \end{cases} \tag{D.8}$$

Et l'ensemble de la matrice Jacobienne revient à : Grâce au tenseur des contraintes et

$$\frac{\partial \Delta\sigma}{\partial \Delta\varepsilon} = \begin{bmatrix} b+a & a & a & 0 & 0 & 0 \\ a & b+a & a & 0 & 0 & 0 \\ a & a & b+a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b \end{bmatrix}$$

de la matrice Jacobienne, incrémenté par la routine UMAT et utilisée par ABAQUS, il est possible d'obtenir, pour chaque itération, la densité relative calculée et la taille de grain, ainsi que d'autres paramètres liées comme l'évolution des dimensions.

B Utilisation de ABAQUS

Pour résoudre le problème, et pour anticiper sur le couplage avec MATLAB, il a été décidé de ramener le problème à un problème 2D axisymétrique où l'échantillon en alumine est modélisé.
Pour les conditions aux limites, la face inférieure de l'échantillon est supposée posée et donc les éléments peuvent se déplacer horizontalement mais pas verticalement.
Le découpage de l'échantillon est fait avec des éléments rectangulaires et uniformes (CAX4) distribués de manière uniformes, et est semblable avec le découpage MATLAB (M × N noeuds).
Il est possible d'imposer plusieurs étapes de calculs, nommées STEP, par exemple plusieurs chauffage successifs avec des paliers, des chargements en pression. Dans notre cas, seule une montée en température est simulée selon une rampe.

Afin de vérifier l'application du modèle dans notre situation un profil de température uniforme et croissant est imposé à chaque noeud. L'objectif est d'abord de se rapprocher d'une situation d'un chauffage conventionnel d'où la température uniforme. L'échantillon est porté initialement à une température T_0 jusqu'à une température finale T_f pendant un intervalle de temps total. A chaque pas de temps p la température de l'échantillon est donc $T = T_0 + p.\Delta T$.
La méthode de résolution dans ABAQUS est en Static Direct qui permet de spécifier un incrément de temps constant pour résoudre le problème pendant un intervalle de temps total spécifié.
Pour chaque pas de temps, il est possible de spécifier les grandeurs à stocker à la fois aux noeuds et aux éléments entourés des noeuds. Toutes ces valeurs permettent de constituer un historique pour chaque pas de temps et pour chaque STEP. En plus des valeurs pré-configurées dans ABAQUS, il est possible avec la routine UMAT de stocker d'autres variables, nommées SDV, calculées dans la routine.

C Script de la routine UMAT

```
      SUBROUTINE UMAT(STRESS,STATEV,DDSDDE,SSE,SPD,SCD,
     & RPL,DDSDDT,DRPLDE,DRPLDT,
     & STRAN,DSTRAN,TIME,DTIME,TEMP,DTEMP,PREDEF,DPRED,CMNAME,
     & NDI,NSHR,NTENS,NSTATV,PROPS,NPROPS,COORDS,DROT,PNEWDT,
     & CELENT,DFGRD0,DFGRD1,NOEL,NPT,LAYER,KSPT,JSTEP,KINC)
C
      INCLUDE 'ABA_PARAM.INC'
C
      CHARACTER*80 CMNAME
C      integer, parameter :: dp=selected_real_kind(4,307)
C Initializing the local constants
      REAL*8 C_s1
      REAL*8 C_s2
      REAL*8 n
      REAL*8 N_s
      REAL*8 zeta
      REAL*8 gamma
      REAL*8 m
      REAL*8 beta
      REAL*8 strain_rate(6)
      REAL*8 d_3
      REAL*8 d_m
      REAL*8 diam
      REAL*8 K_s
      REAL*8 G_s
      REAL*8 a
      REAL*8 b
      REAL*8 f_s
      REAL*8 Sint_S
      REAL*8 eta
      REAL*8 RHO
      REAL*8 offset
      REAL*8 identity(4)
```

```
C
      DIMENSION STRESS(NTENS),STATEV(NSTATV),
     1 DDSDDE(NTENS,NTENS),DDSDDT(NTENS),DRPLDE(NTENS),
     2 STRAN(NTENS),DSTRAN(NTENS),TIME(2),PREDEF(1),DPRED(1),
     3 PROPS(NPROPS),COORDS(3),DROT(3,3),DFGRD0(3,3),DFGRD1(3,3),
     4 JSTEP(4)
C***********The Sintering Subroutine***********
      PARAMETER(ONE=1.0D0,TWO=2.0D0)
        increment=1
      RHO_0=PROPS(1) ! initial density
      R=PROPS(2)     ! initial grain radius
C Initializing all of state dependent variables
      Sint_S=STATEV(1) ! sintering stress
      f_s=STATEV(2)
      eta=STATEV(3)
      RHO=STATEV(4)
      diam=STATEV(5)
CC Defining all the constants
      C_s1=7.82d17 ! viscosity constant n°1 conventional sintering
      C_s1=2.505d13 ! viscosity constant n°1 microwave sintering
      C_s2=3.23d4  ! viscosity constant n°2 conventional sintering
      C_s2=4.52d4   !viscosity constant n°2 microwave sintering
      n=2.5        ! exponential cst for bulk and shear viscosity
      N_s=5.0      ! Sintering stress exponential cst
      zeta=0.5     ! Sintering stress correction factor
      gamma=0.9    ! specific surface E (J/m2)
      m=1.0/0.37     ! grain evolution exponent
      identity(1)=1.0
      identity(2)=1.0
      identity(3)=1.0
      identity(4)=0.0
C Define the strain rate tensor matrix
      strain_rate=DSTRAN/DTIME
C Updating state dependent variables
      RHO=RHO_0*EXP(-STRAN(1)-STRAN(2)-STRAN(3))
      IF (RHO >= 0.9999) THEN
            RHO=0.9999
      END IF
```

```
C Experimental grain size correlation
      diam=250d-9+8.891d-10*EXP(7.431*RHO)
      d_3=diam**3
      f_s=(1/(2.5*((1.0-RHO)**(1.0/2.0))))
      increment=increment+1.0
C Calculating the sintering stress
      Sint_S=((2.0*gamma)/(zeta*(diam/2)))*RHO**(N_s)*((RHO*(1.0-RHO_0))/(RHO_0*(1.0-
     $ RHO)))**(1.0/3.0)
C Calculating the shear viscosity
      offset=0
      eta=C_s1*(TEMP)*EXP(C_s2/(TEMP))*d_3
      IF (eta.ge.1e20) THEN ! security if viscosity is too important
      eta=1d20
      END IF
C Defining the shear and bulk moduli
      K_s=3.0*eta*(RHO**(2.0*n-1.0))*(f_s**(2.0))
      G_s=eta*RHO**(2.0*n-1.0)
C Initializing the Jacobian matrix to zero
      DO I=1,NTENS
            DO J=1,NTENS
            DDSDDE(I,J)=0.0D0
            ENDDO
      ENDDO
C Defining the Jacobian matrix
      a=2.0*(K_s-(2.0/3.0)*G_s)/DTIME
      b=4.0*G_s/DTIME
C Defining the components of the Jacobian matrix
      DDSDDE(1,1)=a+b
      DDSDDE(2,2)=a+b
      DDSDDE(3,3)=a+b
      DDSDDE(4,4)=b
      DDSDDE(1,2)=a
      DDSDDE(1,3)=a
      DDSDDE(2,3)=a
      DDSDDE(2,1)=a
      DDSDDE(3,1)=a
      DDSDDE(3,2)=a

C Updating the stress tensor
      STRESS(1)=-STRESS(1)+b*DSTRAN(1)+a*(DSTRAN(1)+DSTRAN(2)+DSTRAN(3))+2.0*Sint_S
      STRESS(2)=-STRESS(2)+b*DSTRAN(2)+a*(DSTRAN(1)+DSTRAN(2)+DSTRAN(3))+2.0*Sint_S
      STRESS(3)=-STRESS(3)+b*DSTRAN(3)+a*(DSTRAN(1)+DSTRAN(2)+DSTRAN(3))+2.0*Sint_S
      STRESS(4)=-STRESS(4)+b*DSTRAN(4)
C Updating State variables at time step
      STATEV(1)=Sint_S
      STATEV(2)=f_s
      STATEV(3)=eta
      STATEV(4)=RHO
      STATEV(5)=diam
      RETURN
      END
```

II Modification de la constante C2

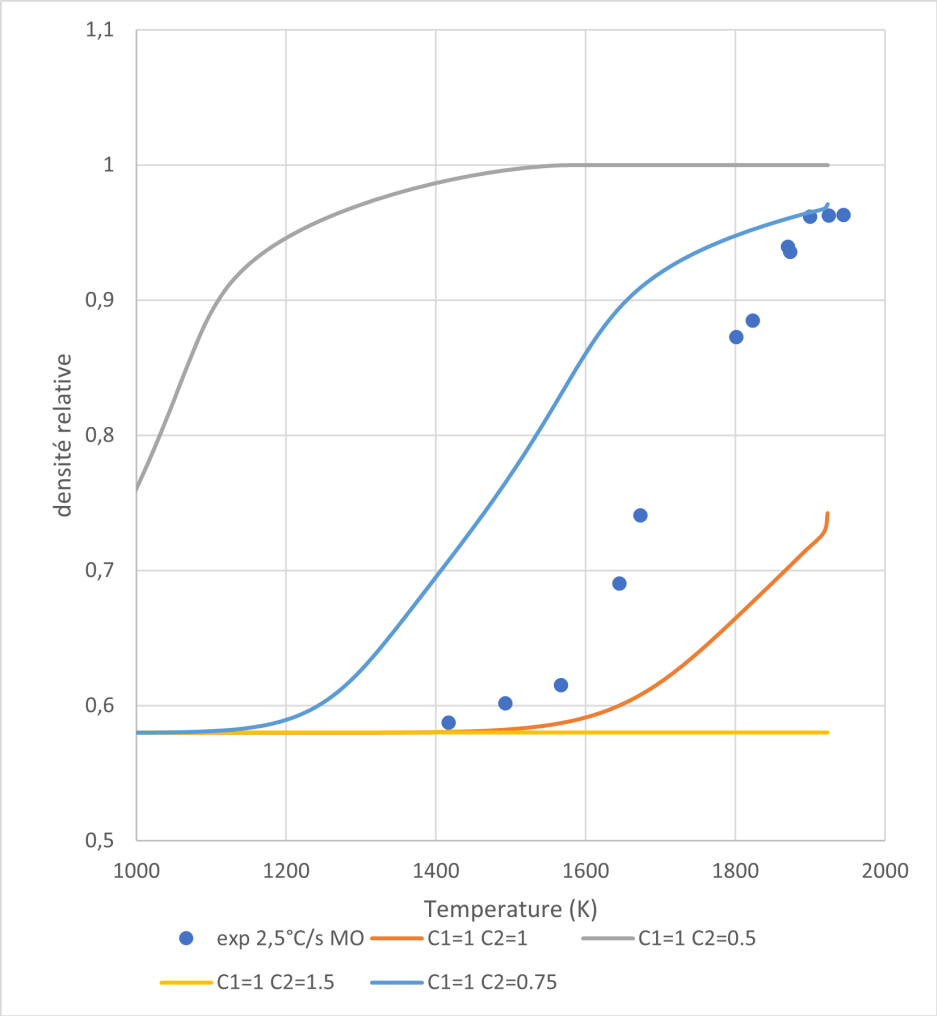


FIGURE D.2 – Impact de la modification de la constante C_2 sur les résultats de simulation de densité relative

Annexe E

Complément chapitre 5

I Contrainte technique pour le couplage

Le couplage n'a pas été simple car à notre connaissance il n'a pas été possible d'importer entre chaque pas de temps les valeurs des tenseurs des déformations et des contraintes. Ceux-ci auraient pu servir comme conditions d'entrée pour l'itération Abaqus suivante afin de calculer les déformations et la variation du volume. Un choix (cf. figure E.1) a donc été fait : le calcul Abaqus est recommencé complètement à chaque itération. A chaque itération Matlab des fichiers contenant les températures à l'étape i sont stockées dans un fichier nommé $step_i.inp$. Abaqus reconstitue alors le chemin d'évolution de température de l'étape 1 à l'étape i, dans un fichier $coordination.inp$, afin de calculer au mieux l'évolution de la densité relative en fonction de la température. Cette solution n'est pas si couteuse en temps de calcul car un calcul Abaqus prend en général moins d'une minute sur le calculateur mis à disposition. Ainsi le modèle couplé est donc un enchevêtrement entre le modèle thermique et le modèle mécanique.

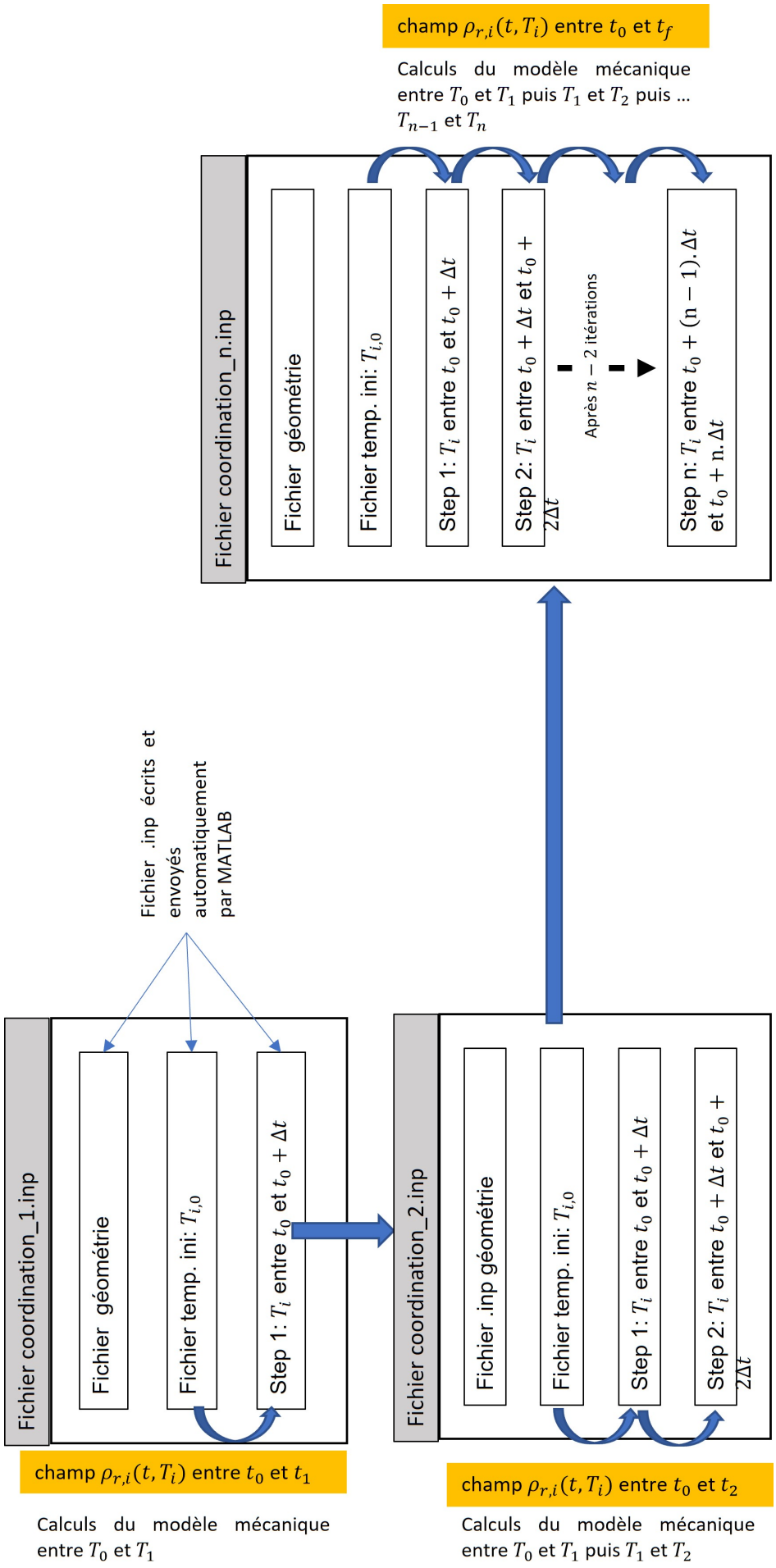


FIGURE E.1 – Coordination des calculs entre chaque étape pour le couplage

II Compléments sur le couplage thermomécanique

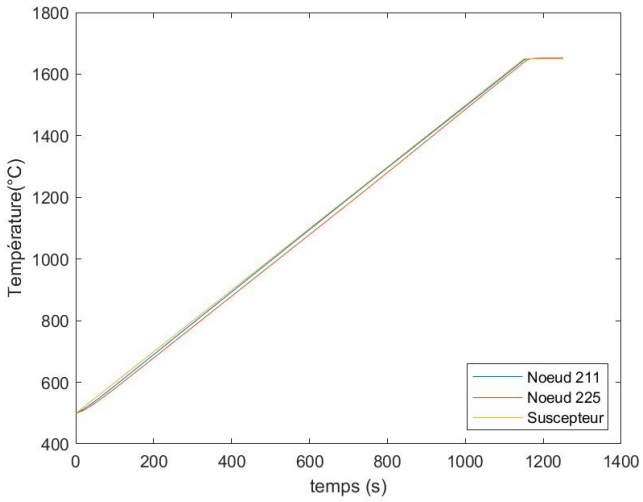


FIGURE E.2 – Evolution des températures en fonction du temps pour un frittage par MO, rampe 1°C/*s*, sur deux noeuds de la face supérieure et du suscepteur

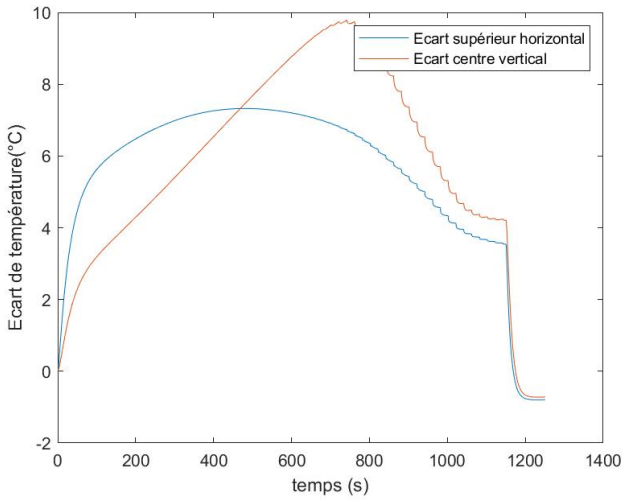


FIGURE E.3 – Ecarts de température vertical et horizontal en fonction du temps, couplage, rampe 1°C/*s*

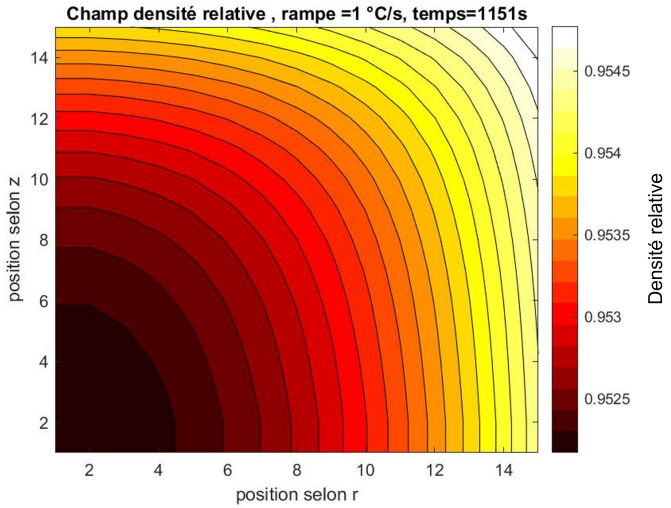


FIGURE E.4 – Champ de température dans l'échantillon, à moitié de montée en température (231 s), couplage pour un procédé de frittage par MO à 1°C/*s*

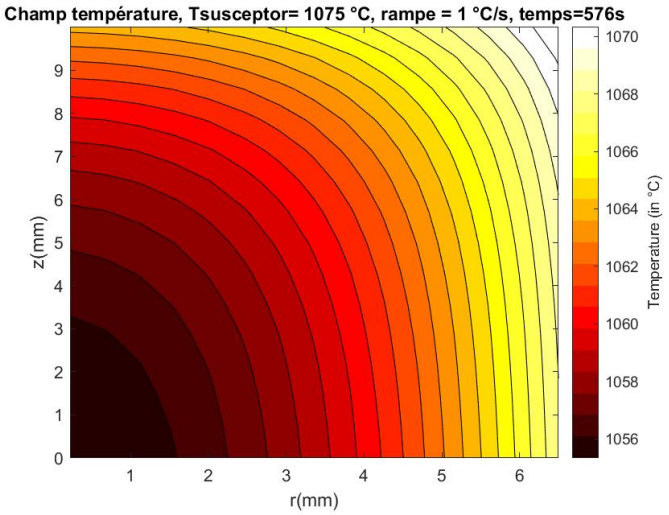


FIGURE E.5 – Champ de température dans l'échantillon, à moitié de montée en température (576 s), couplage pour un procédé de frittage par MO à 1°C/*s*

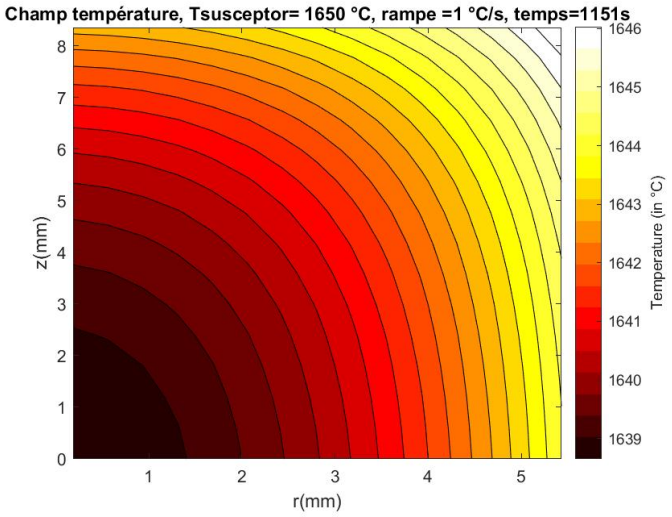


FIGURE E.6 – Champ de température dans l'échantillon, à la fin de montée en température (1151 s), couplage pour un procédé de frittage par MO à 1°C/*s*

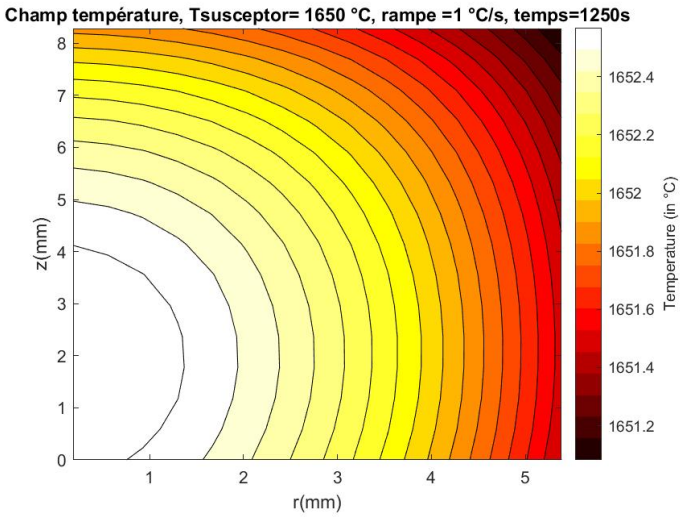


FIGURE E.7 – Champ de température dans l'échantillon, palier de 100s), couplage pour un procédé de frittage par MO à 1°C/*s*

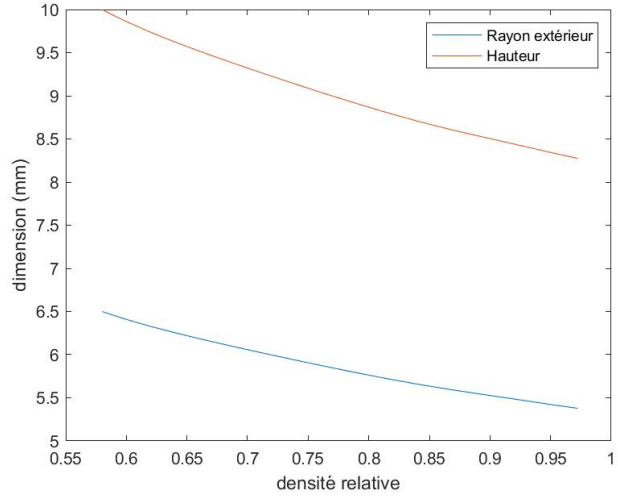


FIGURE E.8 – Evolution des dimensions (rayon, hauteur) de l'échantillon, pour un procédé de frittage par MO à 1°C/*s*

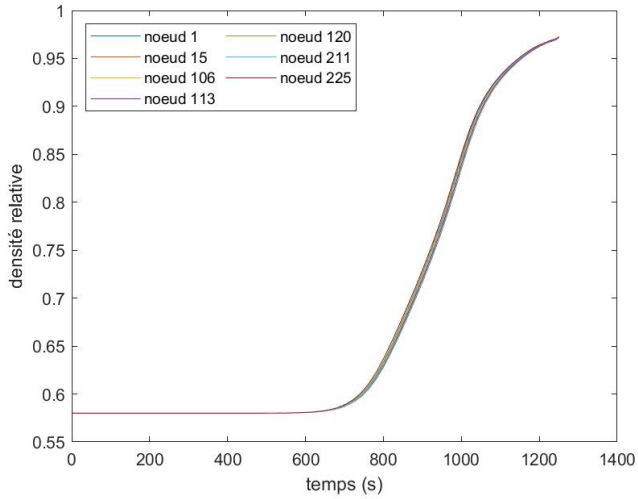


FIGURE E.9 – Evolution de la densité relative en plusieurs points pour un procédé de frittage par MO à 1°C/*s*

Annexe F

Liste des acronymes

CFD Computational Fluid Dynamics. 63

CS Conventionnel. 129

HIP compaction isostatique à chaud. 19

HP pressage à chaud. 19

MEB Microscope Electronique à Balayage. 52

MO Micro-ondes. 12

MW Micro-ondes. 131

SPS Spark Plasma Sintering. 19

TE Transverse Electrique. 29

TM Transverse Magnétique. 29

Annexe G

Liste des symboles

g Accélération de la pesanteur ($= 9.81 m.s^{-2}$). 77

β Coefficient de dilatation de l'air. 75

Bi Nombre de Biot. 95

C_{pi} Chaleur spécifique massique de la maille i (J.kg^{-1}.K^{-1}). 64

C_p Chaleur spécifique massique (J.kg^{-1}.K^{-1}). 40

$\overrightarrow{E}$ Champ électrique (V.m^{-1}). 28

$\overrightarrow{H}$ Champ magnétique (A.m^{-1}). 28

χ Susceptibilité magnétique du matériau. 27

h_{conv} Coefficient d'échange par convection (W.m^{-2}). 75

C_v Concentration de lacune. 38

G_{CL} Conductance thermique aux limites (W.K^{-1}). 64

G_{ij} Conductance thermique entre le noeud i et le noeud j (W.K^{-1}). 64

G_{th} Conductance thermique (W.K^{-1}). 69

λ Conductivité thermique (W.m^{-1}.K^{-1}). 40

σ Tenseur des contraintes (Pa). 116

σ_s Contrainte de frittage (Pa). 119, 128

c Célérité de l'onde ($m.s^{-1}$). 20

f Fréquence l'onde (Hz). 20

ρ_r Densité relative. 51

$\rho_{r,0}$ Densité relative initiale. 49

d_0 diamètre de grain initial (m). 124

d diamètre de grain (m). 119, 124

d Diamètre de la pastille (m). 49

a Diffusivité thermique($m^2.s^{-1}$. 77

D_p Distance de pénétration (m). 30

dr distance élémentaire selon r (m). 66

dz distance élémentaire selon z (m). 66

ε_1 Emissivité de l'alumine. 80

ε_2 Emissivité du SiC. 80

ε_{ray} Emissivité. 80

γ Energie de surface (J.m^{-2}). 119

ε_0 Permittivité diélectrique du vide. 27

ε' Partie réelle de la permittivité diélectrique. 26

ε'' Partie imaginaire de la permittivité diélectrique. 26

N_s Exposant pour la corrélation de la contrainte de frittage. 119

F_{12} Facteur de forme de 2 vers 1. 80

ϕ_{conv} Flux échangé par convection (W. 75

Gr Nombre de Grashof. 78

σ_{ray} Constante de Stefan-Boltzmann ($\approx 5,670.10^{-8}$ J.s^{-1}.m^{-2}.K^{-4}). 80

H_m Enthalpie de formation de lacune. 38

h Hauteur de la pastille (m). 49

H_0 Hauteur initiale de l'échantillon (m). 66

$\overrightarrow{B}$ Induction magnétique (T). 28

J Flux de lacunes ($m^{-2}.s^{-1}$). 38

λ_w longueur d'onde (m). 20

λ_c longueur d'onde de coupure (m). 32

M Nombre de noeuds selon l'axe r. 66

N Nombre de noeuds selon l'axe z. 66

P Nombre total de noeuds. 66

m_h masse humide (g). 51

m_i masse immergée (g). 51

m_s masse sèche (g). 51

ρ Masse volumique ($kg.m^{-3}$). 40

ρ_D Masse volumique du matériau dense ($g.cm^{-3}$). 49

ρ_i Masse volumique de la maille i ($kg.m^{-3}$). 64

ψ Module normalisé de viscosité en cisaillement. 118, 119

φ Module normalisé de viscosité en volume. 118, 119

Nu Nusselt. 76

Pr Nombre de Prandtl. 77

p_v Puissance volumique (W.m^{-3}). 40

Ra Nombre de Rayleigh. 77

R_0 Rayon initial de l'échantillon (m). 66

R_{th} Résistance thermique ($K.W^{-1}$). 69

S Surface d'échange (m^2). 75

tan(δ) Facteur de perte. 26

T Température (°C ou K). 40

T_{CL} Température aux conditions limites (K). 64

T_{ref} Température de référence pour les corrélations de convection (K). 75

T_i Température du noeud i (°C ou K). 64

K_s Module de viscosité en cisaillement, ($Pa.s$). 119

μ Viscosité dynamique ($Pa.s$). 77

G_s Module de viscosité en volume, ($Pa.s$). 119

η Viscosité ($Pa.s$). 116, 119, 128

υ Viscosité cinématique ($m^2.s^{-1}$). 77

η_{CS} Viscosité pour un frittage conventionnel ($Pa.s$). 130

η_{MW} Viscosité pour un frittage par micro-ondes ($Pa.s$). 131

V_i Volume de la maille i (m^3). 64

Bibliographie

[1] M. Arai, J. Binner, and T. Cross. Comparison of techniques for measuring high-temperature microwave complex permittivity : Measurements on an alumina/zircona system. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 31 (1) :12–18, 1996. doi : 10.1080/08327823.1996.11688287. viii, 57, 58

[2] P. Auerkari. Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics. page 26. 71

[3] D. Bernache-Assollant. *Chimie-physique du frittage*. Hermes, 1993. ISBN 978-2-86601-343-1. 17

[4] D. Bernache-Assollant and J.-P. Bonnet. Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide. *Techniques de l'ingénieur Procédés de fabrication additive*, page 25, 2005. 13

[5] D. BERNACHE-ASSOLLANT and J.-P. BONNET. Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 2 : frittage en phase liquide. *Techniques de l'ingénieur Procédés de fabrication additive*, page 17, 2005. 14

[6] G. Bernard-Granger and C. Guizard. New relationships between relative density and grain size during solid-state sintering of ceramic powders. *Acta Materialia*, 56(20) : 6273–6282, 2008. ISSN 13596454. doi : 10.1016/j.actamat.2008.08.054. 17

[7] K. A. Berry and M. P. Harmer. Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al2O3. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(2) :143–149, 1986. ISSN 0002-7820, 1551-2916. doi : 10.1111/j.1151-2916.1986.tb04719.x. 55

[8] A. Boglietti, A. Cavagnino, D. Staton, M. Shanel, M. Mueller, and C. Mejuto. Evolution and Modern Approaches for Thermal Analysis of Electrical Machines. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 56(3) :871–882, 2009. ISSN 0278-0046. doi : 10.1109/TIE.2008.2011622. 63

[9] J. H. Booske and R. F. Cooper. How the Coupling of Microwave and RF Energy in Materials can Affect Solid State Charge and Mass Transport and Result in Unique Processing Effects. In M. Willert-Porada, editor, *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing*, pages 461–471, Berlin, Heidelberg, 2006. Springer. ISBN 978-3-540-32944-2. doi : 10.1007/978-3-540-32944-2_49. 38

[10] T. Calligaro, P. Perin, and F. Vallet. Contribution à l'étude des grenats mérovingiens (Basilique de Saint-Denis et autres collections du musée d'Archéologie nationale, diverses collections publiques et objets de fouilles récentes). *Antiquités Nationales*, page 35, 2006. 176

[11] R. M. Cannon, W. H. Rhodes, and A. H. Heuer. Plastic Deformation of Fine-Grained Alumina (Al2O3) : I, Interface-Controlled Diffusional Creep. *Journal of the American Ceramic Society*, 63(1-2) :46–53, 1980. ISSN 0002-7820, 1551-2916. doi : 10.1111/j.1151-2916.1980.tb10648.x. 118

[12] F. Cernuschi, S. Ahmaniemi, P. Vuoristo, and T. Mäntylä. Modelling of thermal conductivity of porous materials : Application to thick thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(9) :2657–2667, 2004. ISSN 09552219. doi : 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.09.012. 71

[13] S. Charmond. *Développement d'un Four Micro-Ondes Monomode et Frittage de Poudres Céramique et Métallique*. PhD thesis, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009. 23, 30, 34, 40, 41, 42

[14] R. L. Coble. Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models. *Journal of Applied Physics*, 32(5) :787–792, 1961. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.1736107. 16, 119, 124

[15] N. Cox. Modeling shape distortion of 3-D printed aluminium oxide parts during sintering. Technical report, University of Pittsburgh, 2018. 40, 42

[16] J. Croquesel. *Etude Des Spécificités Du Frittage Par Micro-Ondes de Poudres d'alumine Alpha et Gamma*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2015. 15, 32, 55, 57

[17] J. Croquesel, D. Bouvard, J.-M. Chaix, C. P. Carry, and S. Saunier. Development of an instrumented and automated single mode cavity for ceramic microwave sintering : Application to an alpha pure alumina powder. *Materials & Design*, 88 :98–105, 2015. ISSN 02641275. doi : 10.1016/j.matdes.2015.08.122. 23, 33, 82, 83

[18] J. Croquesel, D. Bouvard, J.-M. Chaix, C. P. Carry, S. Saunier, and S. Marinel. Direct microwave sintering of pure alumina in a single mode cavity : Grain size and phase transformation effects. *Acta Materialia*, 116 :53–62, 2016. ISSN 13596454. doi : 10.1016/j.actamat.2016.06.027. 17, 41, 124, 127

[19] H. Curto. *Couplage de La Stéréolithographie et Du Frittage Par Micro-Ondes Pour l'élaboration Rapide de Pièces Céramiques En Alumine et Zircone*. PhD thesis, Université Polytechnique Hauts-de-France, Valenciennes, 2020. 49, 52, 57, 58

[20] H. Curto, A. Thuault, F. Jean, M. Violier, V. Dupont, J.-C. Hornez, and A. Leriche. Coupling additive manufacturing and microwave sintering : A fast processing route of alumina ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(7) :2548–2554, 2020. ISSN 09552219. doi : 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.009. 34

[21] B. Duquet. Déchets de fonderie - Valorisation. *Techniques de l'ingénieur*, page 27, 2019. 174

[22] L. Gremillard, K. Biotteau-Deheuvels, P. Clement, M. Perron, P. Duvauchelle, S. Meille, and J. Chevalier. Modeling and in-situ evaluation of thermal gradients during sintering of large ceramic balls. *Ceramics International*, 43(9) :7338–7345, 2017. ISSN 02728842. doi : 10.1016/j.ceramint.2017.03.037. 40, 58, 70, 71

[23] D. Grossin, S. Marinel, and J.-G. Noudem. Materials processed by indirect microwave heating in a single-mode cavity. *Ceramics International*, 32(8) :911–915, 2006. ISSN 02728842. doi : 10.1016/j.ceramint.2005.06.017. vii, 21

[24] R. Heuguet. *Développement Des Procédés Micro-Ondes Monomodes à 2450 et 915 MHz Pour Le Frittage de Céramiques Oxydes*. PhD thesis, Université de Caen, Caen, 2014. 23, 25, 26, 40

[25] J. M. Hill and T. R. Marchant. Modelling microwave heating. *Applied mathematical modelling*, 20(1) :3–15, 1996. 40, 41

[26] T. B. Holland, A. M. Thron, C. S. Bonifacio, A. K. Mukherjee, and K. van Benthem. Field assisted sintering of nickel nanoparticles during in situ transmission electron microscopy. *Applied Physics Letters*, 96(24) :243106, 2010. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.3452327. 19

[27] J. R. Howell, M. P. Menguc, and R. Siegel. *Thermal Radiation Heat Transfer, 5th Edition*. CRC Press, 2010. ISBN 978-1-4398-9455-2. 80

[28] P.-O. Jandaud. Étude et optimisation aérothermique d'un alterno-démarreur. page 249, 2013. 63

[29] M. A. Janney, C. L. Calhoun, and H. D. Kimrey. Microwave Sintering of Solid Oxide Fuel Cell Materials : I, Zirconia-8 mol% Yttria. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(2) :341–346, 1992. ISSN 0002-7820, 1551-2916. doi : 10.1111/j.1151-2916.1992.tb08184.x. 19

[30] D. L. Johnson. Microwave Heating of Grain Boundaries in Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(4) :849–850, 1991. ISSN 0002-7820, 1551-2916. doi : 10.1111/j.1151-2916.1991.tb06937.x. 38

[31] W. D. Kingery and M. Berg. Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion. *Journal of Applied Physics*, 26 (10) :1205–1212, 1955. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.1721874. 15

[32] G. C. Kuczynski. Measurement of Self-Diffusion of Silver without Radioactive Tracers. *Journal of Applied Physics*, 21(7) :632–635, 1950. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.1699722. 15

[33] C. Manière, S. Chan, and E. A. Olevsky. Microwave sintering of complex shapes : From multiphysics simulation to improvements of process scalability. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(2) :611–620, 2019. ISSN 00027820. doi : 10.1111/jace.15892. 38, 116, 129, 136

[34] S. Marinel, C. Manière, A. Bilot, C. Bilot, C. Harnois, G. Riquet, F. Valdivieso, C. Meunier, C. Coureau, and F. Barthélemy. Microwave Sintering of Alumina at 915 MHz : Modeling, Process Control, and Microstructure Distribution. *Materials*, 12(16) :2544, 2019. ISSN 1996-1944. doi : 10.3390/ma12162544. 81, 82, 83

[35] M. I. Mendelson. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 52(8) :443–446, 1969. ISSN 1551-2916. doi : 10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x. 54

[36] R. Morrell. *Handbook of Properties of Technical and Engineering Ceramics. Part 1 : An Introduction for the Engineer and Designer*. H.M.S.O, 1985. ISBN 978-0-11-480052-9. 58, 70, 71

[37] A. Ndayishimiye. *Sur un nouveau procédé de frittage de céramiques à basse température : le frittage hydrothermal. Développement et approche mécanistique*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2018. 19

[38] M. Oghbaei and O. Mirzaee. Microwave versus conventional sintering : A review of fundamentals, advantages and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 494 (1-2) :175–189, 2010. ISSN 09258388. doi : 10.1016/j.jallcom.2010.01.068. 19, 25, 38

[39] E. A. Olevsky. Theory of sintering : From discrete to continuum. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 23(2) :41–100, 1998. ISSN 0927796X. doi : 10.1016/S0927-796X(98)00009-6. 119

[40] E. A. Olevsky and D. Dudina. *Field-Assisted Sintering : Science and Applications*. Springer International Publishing, 2018. ISBN 978-3-319-76031-5. doi : 10.1007/978-3-319-76032-2. 35, 38, 42, 116

[41] E. A. Olevsky, C. Garcia-Cardona, W. L. Bradbury, C. D. Haines, D. G. Martin, and D. Kapoor. Fundamental Aspects of Spark Plasma Sintering : II. Finite Element Analysis of Scalability. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(8) :2414–2422, 2012. ISSN 00027820. doi : 10.1111/j.1551-2916.2012.05096.x. 118

[42] K. Orlik, Y. Lorgouilloux, P. Marchet, A. Thuault, F. Jean, M. Rguiti, and C. Courtois. Influence of microwave sintering on electrical properties of BCTZ lead free piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(4) :1212–1216, 2020. ISSN 09552219. doi : 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.010. vii, 19, 34, 35, 37

[43] J. PADET. Convection thermique et massique Nombre de Nusselt : Partie 1. *Techniques de l'ingénieur Transferts thermiques*, (be8206), 2005. viii, 76, 78, 79

[44] X. Qiao and X. Xie. The effect of electric field intensification at interparticle contacts in microwave sintering. *Scientific Reports*, 6(1) :1–7, 2016. ISSN 2045-2322. doi : 10.1038/srep32163. 38, 39

[45] S. Ramesh, N. Zulkifli, C. Tan, Y. Wong, F. Tarlochan, S. Ramesh, W. Teng, I. Sopyan, L. Bang, and A. A. Sarhan. Comparison between microwave and conventional sintering on the properties and microstructural evolution of tetragonal zirconia. *Ceramics International*, 44(8) :8922–8927, 2018. ISSN 02728842. doi : 10.1016/j.ceramint.2018.02.086. 36, 37

[46] E. Rathakrishnan. *Gas Tables (Revised)*. Universities Press, 2004. ISBN 978-81-7371-468-9. 75, 195

[47] M. Renaux, D. Méresse, J. Pellé, A. Thuault, C. Morin, C. Nivot, and C. Courtois. Mechanical modelling of microwave sintering and experimental validation on an alumina powder. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(13), 2021. ISSN 0955-2219. doi : 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.013. 136, 138

[48] S. Rhee. Porosity—Thermal conductivity correlations for ceramic materials. *Materials Science and Engineering*, 20 :89–93, 1975. ISSN 00255416. doi : 10.1016/0025-5416(75)90134-2. 72, 73

[49] K. Rybakov, E. Olevsky, and E. Krikun. Microwave Sintering : Fundamentals and Modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(4) :1003–1020, 2013. ISSN 00027820. doi : 10.1111/jace.12278. 38, 39

[50] T. Santos, L. C. Costa, M. Valente, J. Monteiro, and J. Sousa. 3D Electromagnetic Field Simulation in Microwave Ovens : A Tool to Control Thermal Runaway. page 5, 2010. vii, 22, 40

[51] T. Santos, M. Valente, J. Monteiro, J. Sousa, and L. Costa. Electromagnetic and thermal history during microwave heating. 2013. 40

[52] E. Savary. *Apport Du Chauffage Par Micro-Ondes à l'élaboration de Matériaux Fonctionnels*. PhD thesis, Université de Caen, 2011. 13, 23, 24, 40

[53] E. Savary, A. Thuault, J.-C. Hornez, M. Descamps, S. Marinel, and A. Leriche. Frittage micro-ondes en cavité monomode de biocéramiques. *MATEC Web of Conferences*, 7 : 04017, 2013. ISSN 2261-236X. doi : 10.1051/matecconf/20130704017. vii, 35, 37, 42

[54] K. Shinagawa. Finite Element Simulation of Sintering process (Microscopic Modelling of Powder Compacts and Constitutive Equation for Sintering). *JSME international journal. Ser. A, Mechanics and material engineering*, 39(4) :565–572, 1996. ISSN 1340-8046. doi : 10.1299/jsmea1993.39.4_565. 124, 129, 134

[55] K. Shinagawa. Micromechanical modelling of viscous sintering and a constitutive equation with sintering stress. *Computational Materials Science*, 13(4) :276–285, 1999. ISSN 09270256. doi : 10.1016/S0927-0256(98)00132-3. xiii, 118, 119, 120

[56] K. Shinagawa and Y. Hirashima. A constitutive model for sintering of granulated ceramic powders. page 4, 1999. 118, 119

[57] A. Shukla, A. Mondal, and A. Upadhyaya. Numerical modeling of microwave heating. *Science of Sintering*, 42(1) :99–124, 2010. ISSN 0350-820X. doi : 10.2298/SOS1001099S. 40

[58] A. K. Singh. *Study on the Effect of Different Sols on High Alumina Castable Refractory*. PhD thesis, Nationa Institute of Technology, Rourkela, 2017. 180

[59] D. S. Smith, A. Alzina, J. Bourret, B. Nait-Ali, F. Pennec, N. Tessier-Doyen, K. Otsu, H. Matsubara, P. Elser, and U. T. Gonzenbach. Thermal conductivity of porous materials. *Journal of Materials Research*, 28(17) :2260–2272, 2013. ISSN 0884-2914, 2044-5326. doi : 10.1557/jmr.2013.179. 71

[60] D. Stuerga and P. Gaillard. Microwave Athermal Effects in Chemistry : A Myth's Autopsy : Part I : Historical background and fundamentals of wave-matter interaction. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 31(2) :87–100, 1996. ISSN 0832-7823. doi : 10.1080/08327823.1996.11688299. 38

[61] H. Su and D. L. Johnson. Master Sintering Curve : A Practical Approach to Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(12) :3211–3217, 1996. ISSN 00027820. doi : 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08097.x. 114

[62] W. H. Sutton. Microwave Processing of Ceramics - An Overview. *MRS Proceedings*, 269 :3, 1992. ISSN 0272-9172, 1946-4274. doi : 10.1557/PROC-269-3. 19

[63] M. V. Swain, L. F. Johnson, R. Syed, and D. P. H. Hasselman. Thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity of porous partially stabilized zirconia. *Journal of Materials Science Letters*, 5(8) :799–802, 1986. ISSN 0261-8028, 1573-4811. doi : 10.1007/BF01730096. 71

[64] H. Tan. Preparation of mullite whiskers from coal fly ash using sodium sulfate flux. *International Journal of Mineral Processing*, 100(3) :188–189, 2011. ISSN 0301-7516. doi : 10.1016/j.minpro.2011.05.008. 184

[65] R. R. Thridandapani, D. C. Folz, and D. E. Clark. Effect of electric field (2.45 GHz) on sintering behavior of fully stabilized zirconia. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(7) :2145–2152, 2015. ISSN 09552219. doi : 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.01.004. 41

[66] A. Thuault, E. Savary, J.-C. Hornez, G. Moreau, M. Descamps, S. Marinel, and A. Leriche. Improvement of the hydroxyapatite mechanical properties by direct microwave sintering in single mode cavity. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(7) : 1865–1871, July 2014. doi : 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.12.035. 34, 37

[67] C. Thye Foo, A. Salleh, K. Kok, and K. Matori. A Review on Synthesis of Mullite Ceramics from Industrial Wastes. *Recycling*, 4 :39, 2019. doi : 10.3390/recycling4030039. 184

[68] C. Van Nguyen, A. Bezold, and C. Broeckmann. Production of Selective Net Shape or Net Shape Components with Support of Numerical HIP simulation. In *Proc. Int. Conference PM 2014 ; Salzburg, Austria 21.-24.09. 2014 ; ISBN : 978-1-899072-45*, volume 3, 2014. xiii, 120

[69] C. Van Nguyen, S. Sistla, S. Van Kempen, N. Giang, A. Bezold, C. Broeckmann, and F. Lange. A comparative study of different sintering models for Al_2O_3. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124(4) :301–312, 2016. ISSN 1348-6535, 1882-0743. doi : 10.2109/jcersj2.15257. 40, 42, 115, 116, 118, 119, 123, 127, 136

[70] J. Wang and R. Raj. Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(5) :1172–1175, 1990. 19, 41

[71] Z. Xie, J. Yang, and Y. Huang. Densification and grain growth of alumina by microwave processing. *Materials Letters*, 37(4-5) :215–220, 1998. ISSN 0167577X. doi : 10.1016/S0167-577X(98)00094-9. 36

[72] R. M. Young and R. McPherson. Temperature-Gradient-Driven Diffusion in Rapid-Rate Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(6) :1080–1081, 1989. ISSN 0002-7820, 1551-2916. doi : 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06278.x. 38

[73] T. Y.S. Thermophysical properties of high temperature solid materials volume 1 : Elements. 1 :1297, 1967. ISSN B007ZJNBMS. 70

[74] K. Zhai, W. Xue, H. Wang, X. Wu, and S. Zhai. Raman spectra of sillimanite, andalusite, and kyanite at various temperatures. *Physics and Chemistry of Minerals*, 47(5) :23, 2020. ISSN 1432-2021. doi : 10.1007/s00269-020-01092-9. 181

[75] Y. Zhang, J. Wang, T. Redemann, and E. Specht. Thermal behavior of kiln cars while traveling through a tunnel kiln. *Advances in Mechanical Engineering*, 7, 2015. doi : 10.1177/1687814015588468. 181

[76] F. Zuo. *Etude Thermodynamique et Cinétique Du Frittage Par Micro-Ondes de l'alumine : Influence Des Paramètres de La Poudre*. PhD thesis, Mines de Saint-Etienne, 2014. 35, 41, 42, 114

[77] F. Zuo, S. Saunier, C. Meunier, and D. Goeuriot. Non-thermal effect on densification kinetics during microwave sintering of alpha alumina. *Scripta Materialia*, 69(4) : 331–333, 2013. ISSN 13596462. doi : 10.1016/j.scriptamat.2013.05.016. 38

[78] F. Zuo, A. Badev, S. Saunier, D. Goeuriot, R. Heuguet, and S. Marinel. Microwave versus conventional sintering : Estimate of the apparent activation energy for densification of alpha-alumina and zinc oxide. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(12) :3103–3110, 2014. ISSN 09552219. doi : 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.006. 35, 37, 115

[79] F. Zuo, S. Saunier, S. Marinel, P. Chanin-Lambert, N. Peillon, and D. Goeuriot. Investigation of the mechanism(s) controlling microwave sintering of alpha-alumina : Influence of the powder parameters on the grain growth, thermodynamics and densification kinetics. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(3) :959–970, 2015. ISSN 09552219. doi : 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.025. 35, 41, 114, 124, 127

[80] D. Zymelka. *Suivi Par Methode Optique Du Frittage Micro-Ondes d'oxydes Ceramiques*. PhD thesis, Saint-Etienne, EMSE, 2012. 42

[81] D. Żymełka, S. Saunier, D. Goeuriot, and J. Molimard. Densification and thermal gradient evolution of alumina during microwave sintering at 2.45GHz. *Ceramics International*, 39(3) :3269–3277, 2013. ISSN 02728842. doi : 10.1016/j.ceramint.2012.10.015. 41