



HAL
open science

Etude du frittage micro-ondes de la zircone et des composites alumine/zircone : Rôle de la composition et de l'architecture des matériaux

Nouhaila Khalile

► To cite this version:

Nouhaila Khalile. Etude du frittage micro-ondes de la zircone et des composites alumine/zircone : Rôle de la composition et de l'architecture des matériaux. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2023. Français. NNT : 2023EMSEM006 . tel-04152117

HAL Id: tel-04152117

<https://theses.hal.science/tel-04152117v1>

Submitted on 5 Jul 2023

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.

NNT : 2023EMSEM006

THÈSE DE DOCTORAT

de Mines Saint-Etienne - Une école de l'IMT

**Ecole Doctorale N° 488 (Sciences,
Ingénierie, Santé)**

Spécialité de doctorat : Science et Génie des matériaux

Soutenue publiquement le 17 Mars 2023 par :

Nouhaila Khalile

**Etude du frittage micro-ondes de la zircone et
des composites alumine/zircone : Rôle de la
composition et de l'architecture des matériaux**

Devant un jury composé de :

MARINEL Sylvain	Professeur, Université de Caen Normandie	Rapporteur
REVERON Helen	Directrice de recherche CNRS, INSA Lyon	Rapporteuse
HEINZ Jean-Marc	Professeur, ICMCB Bordeaux	Examineur
PALMERO Paola	Professeur, Politecnico di Torino	Examinatrice
VALDIVIESO François	Professeur, Mines Saint-Etienne	Directeur de thèse
PETIT Clémence	Maître assistant, Mines Saint-Etienne	Co-encadrant de thèse
MEUNIER Christophe	Ingénieur, Mines Saint-Etienne	Invité

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

Responsables :
 K. Wolski Directeur de recherche
 S. Drapier, professeur
 P.Grosseau
 B. Guy, Directeur de recherche
 V.Laforest, Directeur de recherche

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

Responsables
 M. Batton-Hubert
 O. Boissier, Professeur
 JC. Pinoli, Professeur
 N. Absi, Maître de recherche
 Ph. Lalevée, Professeur

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

ABSI	Nabil	MR	Génie industriel	CMP
AUGUSTO	Vincent	MR	Génie industriel	CIS
AVRIL	Stéphane	PR	Mécanique et ingénierie	CIS
BALBO	Flavien	PR	Informatique	FAYOL
BASSEREAU	Jean-François	PR	Sciences et génie des matériaux	SMS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR	Mathématiques appliquées	FAYOL
BEIGBEDER	Michel	MA	Informatique	FAYOL
BILAL	Blayac	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
BLAYAC	Sylvain	PR	Microélectronique	CMP
BOISSIER	Olivier	PR	Informatique	FAYOL
BONNEFOY	Olivier	PR	Génie des Procédés	SPIN
BORBELY	Andras	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR	Génie Industriel	FAYOL
BOUILLOT	Baptiste	MC	Sciences de l'ingénieur	SPIN
BRUCHON	Julien	PR	Mécanique et ingénierie	SMS
CAMEIRAO	Ana	PR	Génie des Procédés	SPIN
CHRISTIEN	Frédéric	PR	Science et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	MR	Sciences des Images et des Formes	SPIN
DEGEORGE	Jean-Michel	MA	Génie industriel	Fayol
DELAFOSSE	David	PR	Sciences et génie des matériaux	SMS
DELORME	Xavier	PR	Génie industriel	FAYOL
DESRAYAUD	Christophe	PR	Mécanique et ingénierie	SMS
DJENIZIAN	Thierry	PR	Science et génie des matériaux	CMP
BERGER-DOUCE	Sandrine	PR	Sciences de gestion	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR	Mécanique et ingénierie	SMS
DUTERTRE	Jean-Max	PR	Microélectronique	CMP
EL MRABET	Nadia	MA	Microélectronique	CMP
FAUCHEU	Jenny	MA	Sciences et génie des matériaux	SMS
FAVERGEON	Loïc	MR	Génie des Procédés	SPIN
FEILLET	Dominique	PR	Génie Industriel	CMP
FOREST	Valérie	PR	Génie des Procédés	CIS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GANSTER	Patrick	CR	Génie des Procédés	SMS
GAVET	Yann	MA	Sciences des Images et des Formes	SPIN
GERINGER	Jean	MA	Sciences et génie des matériaux	CIS
GONDRAN	Natacha	MA	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
GONZALEZ FELIU	Jesus	MA	Sciences économiques	FAYOL
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GRIMAUD	Frederic	EC	Génie mathématiques et industriel	FAYOL
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	MR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR	Génie des Procédés	SPIN
IANDOLA	Donata	MAA	Mécanique et ingénierie	CIS
ISMAILOVA	Esmá	MC	Microélectronique	CMP
KERMOUCHE	Guillaume	PR	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	DR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LIOTIER	Pierre-Jacques	MA	Mécanique et ingénierie	SMS
MEDINI	Khaled	EC	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
MOLIMARD	Jérôme	PR	Mécanique et ingénierie	CIS
MORIN	Claire	EC	Mécanique et ingénierie	CIS
MOULIN	Nicolas	MA	Mécanique et ingénierie	SMS
MOUTTE	Jacques	MR	Génie des Procédés	SPIN
NAVARRO	Laurent	MR	Mécanique et ingénierie	CIS
NEUBERT	Gilles	PR	Génie industriel	FAYOL
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre	Ingénieur de recherche	Mécanique et ingénierie	CMP
O CONNOR	Rodney Philip	PR	Microélectronique	CMP
PEILLON	Sophie	MA	Sciences de gestion	FAYOL
PICARD	Gauthier	PR	Informatique	FAYOL
PINOLI	Jean Charles	PR	Sciences des Images et des Formes	SPIN
RIEU	Mathilde	EC	Sciences et génie des matériaux	SPIN
RIGAUD	Jean-Baptiste	MA	Microélectronique	CMP
POURCHEZ	Jérémy	DR	Génie des Procédés	CIS
ROUSSY	Agnès	MA	Microélectronique	CMP
SANAUR	Sébastien	MA	Microélectronique	CMP
SERRIS	Eric	IRD	Génie des Procédés	FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
VALDIVIESO	François	PR	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	DR	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	MR	Génie industriel	CMP
ZIMMERMAN	Antoine	EC	Informatique	FAYOL

Affidavit

Je soussigne, Nouhaila KHALILE, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de François Valdivieso et Clémence Petit, dans le respect des principes d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis dans sa globalité en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Saint-Etienne, le 20/03/2023

Ce travail de thèse est une œuvre de l'esprit, protégée par le droit d'auteur, tel que prévu aux articles L111-1 du CPI et suivants disposant que « *L'auteur d'une œuvre de l'esprit jouit sur cette œuvre, du seul fait de sa création, d'un droit de propriété incorporelle exclusif et opposable à tous. [...]* »

Il est rappelé que par exception au droit d'auteur, la loi française autorise l'utilisation d'une œuvre divulguée, sans autorisateur de son auteur, suivant les conditions définies dans l'article L122-5 du CPI disposant que « *Lorsque l'œuvre a été divulguée, l'auteur ne peut interdire [...] la représentation ou la reproduction d'extraits d'œuvres, [...] sous réserve que soient indiqués clairement le nom de l'auteur et la source [...] les analyses et courtes citations justifiées par le caractère critique, polémique, pédagogique, scientifique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées [...]* »

Table des Matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I Etat de l'art	5
I. Présentation détaillée des matériaux de l'étude.....	7
1. L'alumine	7
2. La zircone.....	8
3. Composites alumine/zircone	14
II. Procédés d'élaboration des matériaux céramiques.....	15
1. Mise en forme par DLP.....	15
a. Généralité sur la fabrication additive.....	15
b. Stéréolithographie (SLA)	17
2. Le frittage naturel en phase solide des céramiques.....	19
a. Force motrice du frittage	19
b. La loi de Laplace	20
c. Les stades du frittage	21
d. Grossissement des grains.....	23
3. Frittage micro-ondes	24
a. Interactions rayonnement/matière à l'échelle macroscopique.....	24
b. Interactions champ électrique/matière.....	26
c. Dispositif de frittage micro-ondes	28
III. Frittage micro-ondes de l'alumine, la zircone et leurs composites	31
1. Etude de la densification par micro-ondes des matériaux.....	31
2. Influence du matériau sur le frittage micro-ondes	33
3. Influence de l'architecture sur le frittage MO.....	36
IV. Bilan et démarches scientifiques proposées	37
Chapitre II Matériaux et Méthodes	41
I. Mise en forme de pastilles pleines par pressage.....	43
1. Présentation des poudres commerciales.....	43

2. Formulation des suspensions et atomisation	44
3. Mise en forme des poudres atomisées.....	46
II. Mise en forme de pastilles par DLP	46
III. Le déliantage thermique	47
IV. Frittage des échantillons	48
1. Frittage CV.....	48
2. Frittage MO.....	49
a. Description du dispositif.....	49
b. Cellules de frittage.....	50
c. Mesure sans contact de la température	53
d. Dilatométrie optique	55
e. Pilotage de la cavité.....	57
3. Cycles thermiques appliqués aux échantillons.....	57
V. Caractérisation du chauffage en cavité monomode.....	58
VI. Méthodes de caractérisation des échantillons frittés	59
1. Mesure de densité.....	59
2. Préparation métallographique des échantillons.....	60
3. Observation des microstructures au microscope électronique à balayage	60
4. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) des matériaux frittés.....	62
Chapitre III Influence des matériaux constitutifs de la cellule de frittage.....	63
Chapitre IV Influence de la composition des matériaux	101
I. Effet de la teneur de la zircon 3Y-TZP dans les composites	103
1. Evolution des puissances MO pendant les cycles thermiques	103
2. Densification des échantillons.....	105
3. Microstructure des échantillons frittés	108
4. Composition en phases des échantillons frittés.....	111
5. Chauffage monomode des différents échantillons	112
II. Effet du type de zircon dans les composites	113
1. Evolution des puissances pendant les cycles thermiques.....	113
2. Densification des échantillons.....	115

3. Microstructure des échantillons frittés	119
4. Composition en phase des échantillons frittés	121
5. Chauffage monomode des différents échantillons	122
III. Frittage des zircons monolithiques	124
1. Evolution des puissances MO pendant les cycles thermiques	124
2. Densification des échantillons.....	126
3. Microstructures des échantillons frittés	128
4. Composition en phases des échantillons frittés.....	130
IV. Discussion des résultats	131
Chapitre V Influence de l'architecture et du procédé de mise en forme.....	141
I. Introduction	143
II. Conception de la cellule de frittage	143
III. Présentation des résultats.....	146
Conclusion générale	179
Annexe I	183
Annexe II.....	185
1. Effet de la vitesse de chauffe	185
a. Evolution des puissances MO pendant les cycles thermiques.....	185
b. Densification et microstructures des échantillons frittés.....	185
2. Effet de la durée du palier	190
a. Evolution des puissances MO pendant les cycles thermiques.....	190
b. Densification et microstructures des échantillons frittés.....	190
Références	195

Introduction générale

L'élaboration des matériaux céramiques se déroule en trois étapes principales : la synthèse des poudres, la mise en forme des pièces et leur frittage. Les procédés traditionnels de mise en forme (notamment le pressage des poudres ou le coulage des barbotines) nécessitent des outillages ce qui limite les formes accessibles. De plus, les pièces mises en forme doivent subir des étapes de finition afin d'obtenir la forme souhaitée ce qui conduit à de la perte de matière première. Le frittage est classiquement réalisé dans un four conventionnel (à gaz ou résistif). Ceci implique un traitement thermique long à haute température pour obtenir des pièces denses et sans défauts. Ainsi, les techniques de mise en forme et de frittage traditionnelles sont consommatrices de matière première, de temps et d'énergie. Aujourd'hui les enjeux écologiques, énergétiques et économiques conduisent à de nécessaires innovations dans le domaine des sciences des matériaux et des procédés. L'objectif principal est de développer des procédés moins énergivores tout en assurant une meilleure gestion des ressources de matière première. Concernant les céramiques, cela passe par la mise au point de procédés avancés de mise en forme et de frittage, qui doivent permettre d'obtenir des caractéristiques et des propriétés au moins équivalentes à celles des matériaux obtenus par les procédés conventionnels.

Les procédés de fabrication additive s'imposent de plus en plus comme des alternatives aux procédés de mise en forme conventionnels. La fabrication additive consiste à fabriquer une pièce en ajoutant de la matière couche par couche en se basant sur un modèle numérique de la pièce obtenu par CAO (Conception Assistée par Ordinateur). Elle permet de produire des pièces sans outillage et de géométrie très complexe tout en éliminant les étapes de finition. Il existe différents procédés regroupés en sept catégories selon l'état initial de la matière : extrusion de matière, projection de matière, projection de liant, fusion de lit de poudre, dépôt de matière sous énergie concentrée, stratification de couches et photopolymérisation [1]. La plupart de ces techniques ont été initialement développées pour les matériaux polymères et par la suite, elles ont été adaptées à d'autres matériaux, comme les métaux, les céramiques et les composites. Pour les céramiques, les technologies de photopolymérisation et d'extrusion de matière (robocasting ou direct ink casting) sont les plus étudiées et apparaissent comme les plus prometteuses pour la réalisation de prototypes et de pièces de petites séries. Dans les années 80, la stéréolithographie (stereolithography apparatus, SLA, en anglais) a été inventée par Charles Hull pour produire des pièces polymères par irradiation de suspensions photosensibles à la lumière UV. Par la suite, ce

procédé a été adapté aux matériaux céramiques en chargeant la résine par des particules céramiques. Des variantes de ce procédé se sont mises en place comme le Digital Light Processing (DLP). La SLA et la DLP ont pour avantage la réalisation de pièces denses avec une bonne résolution.

Concernant le frittage, les procédés innovants ont pour point commun d'être des procédés de frittage rapides. Parmi ces procédés (spark plasma sintering ou SPS, cold sintering, frittage flash et frittage micro-ondes), le frittage micro-ondes repose sur l'interaction entre une onde électromagnétique et le matériau. Il présente l'avantage d'éviter l'application d'une pression (contrairement au SPS et au cold sintering) et permet de fritter des pièces avec des cycles thermiques de durées réduites par rapport au frittage conventionnel (vitesses de chauffe de quelques dizaines à quelques centaines de degrés par minute et temps de palier d'une dizaine de minutes). De nombreuses études ont été consacrées à l'optimisation du procédé (travail sur les cavités et leur instrumentation, optimisation des cycles thermiques) pour obtenir des pièces céramiques denses. Mais de nombreuses questions restent ouvertes sur la compréhension des phénomènes qui régissent l'interaction rayonnement électromagnétique/matière. Différentes caractéristiques des pièces à fritter peuvent avoir une influence sur cette interaction : le matériau lui-même (notamment sa composition chimique ou sa structure cristalline), l'architecture lorsque la pièce est structurée. Or, cette question de la compréhension reste cruciale pour l'optimisation du procédé et l'élargissement de son utilisation.

La zircone est très largement utilisée comme céramique fonctionnelle et structurale grâce à ses propriétés mécaniques élevées, notamment sa ténacité. Elle est par exemple devenue incontournable dans le domaine biomédical notamment pour les implants dentaires et orthopédiques grâce à son inertie chimique et sa biocompatibilité. La zircone est connue pour exister sous plusieurs formes cristallines à pression atmosphérique (monoclinique, quadratique et cubique), chacune avec un domaine de stabilité en température. L'utilisation de la zircone requiert un dopage par des cations qui permet la stabilisation des phases quadratique et cubique à basse température. Les composites alumine/zircone ont été développés à la fin des années 80 afin de combiner la dureté et la rigidité élevées de l'alumine avec la ténacité de la zircone tout en limitant les phénomènes de dégradation de la zircone connus sous le nom de vieillissement. La zircone et l'alumine se caractérisent par une capacité de couplage avec les micro-ondes différente. L'alumine est connue pour être transparente aux micro-ondes à cause de ses très faibles pertes diélectriques. La zircone yttrée a un comportement variable en fonction de la

température avec une augmentation brutale de ses pertes diélectriques vers 600 à 700 °C. Elle devient de plus en plus absorbante lorsque la température augmente. Les propriétés diélectriques de la zircone peuvent varier avec la nature du dopant et sa concentration. La zircone et les composites alumine/zircone présentent donc un intérêt pour l'étude du frittage micro-ondes et des interactions onde/matière. En effet, il est possible de faire varier les propriétés diélectriques en modifiant le type de dopage de la zircone et la teneur en zircone dans les composites.

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'influence des matériaux et de leur architecture sur le frittage micro-ondes en utilisant l'alumine et la zircone comme matériaux d'intérêt. Dans ce but, une démarche expérimentale a été mise en place. Elle repose sur la réalisation d'essais de frittage micro-ondes en cavité multimode en utilisant divers matériaux : des pièces architecturées en zircone yttrée et des pièces pleines avec différentes compositions (zircones contenant divers dopants et composites alumine/zircone avec différentes teneurs en zircone et dopants). La compréhension des interactions micro-ondes/matériaux passe aussi par l'étude du rôle des éléments constitutifs de la cellule de frittage. Ce point a fait l'objet d'une étude spécifique. Dans tous les cas, les échantillons frittés ont été caractérisés par microscopie électronique, par mesure de leur densité et diffraction des rayons X. Le comportement des échantillons pendant le frittage a été analysé via d'une part les courbes d'évolution des puissances micro-ondes et d'autre part les courbes de densification.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente un état de l'art concernant les matériaux mis en œuvre dans ce travail, les procédés d'élaboration des céramiques et le frittage micro-ondes. Ensuite, le chapitre II détaille les protocoles expérimentaux utilisés pour la mise en forme, le frittage et la caractérisation des matériaux. En particulier, toutes les caractéristiques du dispositif de chauffage micro-ondes utilisé sont présentées. Puis les chapitres III, IV et V présentent les résultats obtenus. Chacun est dédié à des aspects de cette étude :

- Le chapitre III présente sous forme de publication l'étude concernant l'effet des éléments de la cellule de frittage. Ce travail a été réalisé en utilisant deux matériaux monolithiques l'alumine et la zircone yttrée.
- Dans le chapitre IV, l'étude du frittage de matériaux de différentes compositions a permis d'analyser l'effet du matériau constitutif sur le frittage micro-ondes.
- Le chapitre V est consacré à l'effet de l'architecture des pièces sur le frittage micro-ondes. Pour cela, des pièces mises en forme par Digital Light Processing, dans le cadre d'une

collaboration avec le LINCE (Laboratorio di tecnologia e INgegnerizzazione dei materiali CERamici) du Politecnico de Turin, ont été utilisées.

Une conclusion générale présente un résumé des différents résultats obtenus et propose des perspectives à ce travail.

Chapitre I Etat de l'art

L'objectif de ce chapitre est de présenter un état de l'art sur les caractéristiques des matériaux utilisés dans le travail de cette thèse ainsi que les différentes techniques de mise en forme et de frittage des céramiques :

- La première partie présente les matériaux utilisés durant cette thèse: l'alumine, la zircone et leurs composites.
- La deuxième partie présente les procédés avancés mis en œuvre : mise en forme par Digital Light Processing (DLP) et frittage micro-ondes (MO).
- La dernière partie est consacrée à une revue bibliographique du frittage MO de l'alumine, de la zircone et de leurs composites.

I. Présentation détaillée des matériaux de l'étude

1. L'alumine

L'alumine est l'une des céramiques techniques les plus utilisées et répandues dans divers domaines [2]. Elle peut exister sous différentes phases cristallographiques. Cependant, la seule phase stable aux températures nécessaires pour le frittage est le corindon, aussi appelé alumine α . En conséquence, toutes les alumines denses sont généralement sous forme de corindon [2]. Les autres phases existent plus particulièrement sous forme de particules, de matériaux très poreux ou en tant que phases intermédiaires dans une chaîne de transformations de phases conduisant à la formation de l'alumine α [3]. La structure cristalline de type rhomboédrique de l'alumine α est souvent décrite par un réseau anionique de maille hexagonale dont les paramètres de maille sont : $a = 4,76 \text{ \AA}$, $c = 12,97 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ (Figure 1). Dans cette maille, les cations occupent les deux tiers des sites interstitiels octaédriques [4].

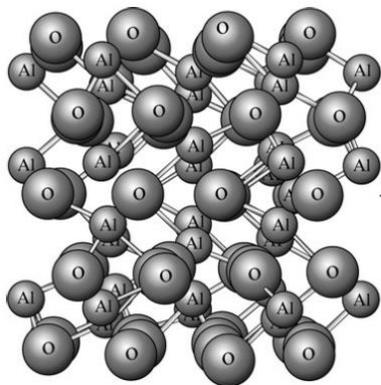


Figure 1 : Structure cristallographique de l'alumine α [5]

Les principales propriétés de l'alumine α combinent une dureté élevée, un module d'Young élevé, une résistance à la rupture élevée, une inertie chimique, une résistance à haute température et une densité relativement faible. De par ces propriétés physiques, mécaniques et thermiques (Tableau 1), l'alumine α est utilisée dans des domaines divers comme l'aéronautique (revêtements anti-oxydation à hautes températures), l'orthopédie (prothèses de hanche et prothèses dentaires), l'électronique (isolant et substrat), les équipements haute température (creusets et réfractaires pour fours). Le point faible de l'alumine reste sa faible ténacité qui peut conduire à des ruptures brutales des pièces sous certaines sollicitations mécaniques.

Tableau 1 : Quelques propriétés physiques, mécaniques, thermiques et électriques de l'alumine

Propriétés physiques	T_{fusion} ($^{\circ}\text{C}$)	2050
	Masse molaire (g.mol^{-1})	101,9613
	Densité (g.cm^{-3})	3,987
Propriétés mécaniques	Dureté (GPa)	22 [6]
	Résistance à la flexion (MPa)	500 [6]
	Résistance à la compression (MPa)	4100 [6]
	Ténacité (K_{IC}) ($\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$)	4 [6]
Propriétés thermiques & électriques	Module de Young (GPa)	380 [6]
	Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	39
	Coefficient de dilatation thermique (K^{-1})	8×10^{-6} [6]
	Résistivité à T_{amb} ($\Omega.\text{m}$)	1012

2. La zirconne

La zirconne fait également partie des céramiques techniques les plus utilisées notamment grâce à sa ténacité élevée. A pression atmosphérique, la zirconne possède trois formes allotropiques, chacune ayant un domaine de stabilité différent :

La phase cubique (c) est stable à température supérieure à 2360°C . Elle cristallise dans un réseau cubique à faces centrées de type fluorite CaF_2 (Figure 2) dont les cations Zr^{4+} occupent les nœuds du réseau et les anions O^{2-} occupent la totalité des sites tétraédriques.

La phase quadratique (q), tetragonal en anglais, est stable entre 2360 et 1170°C . Comparée à la structure cubique, la structure quadratique peut être décrite comme une structure cubique

fluorite déformée, où les cations Zr^{4+} occupent les sommets et les centres de la maille quadratique.

La phase monoclinique (m) est stable depuis 1170 °C jusqu'à température ambiante (Figure 2).

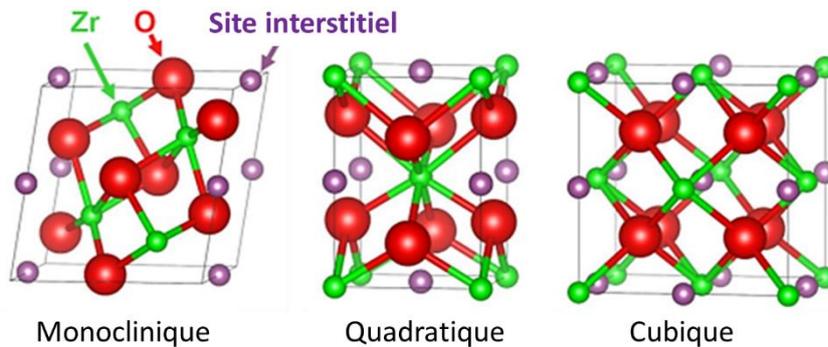


Figure 2 : Les structures cristallines de la zircone monoclinique, quadratique et cubique [7]

Le frittage de la zircone pure se produit généralement à une température située dans le domaine de stabilité de la phase quadratique. Une transformation de phase monoclinique \rightarrow quadratique se produit pendant la phase de chauffe et quadratique \rightarrow monoclinique pendant la phase du refroidissement. La transformation quadratique \rightarrow monoclinique s'accompagne d'une augmentation de volume de la maille de l'ordre de 4 à 5%, conduisant à des fissures dans les pièces en zircone pure au refroidissement après le frittage. Deux solutions sont possibles pour éviter ces conséquences :

- fritter la zircone à une température inférieure à celle de la transformation monoclinique \rightarrow quadratique (< 1170 °C). Dans ce cas les températures de frittage utilisées ne sont pas assez élevées pour densifier les pièces.
- éviter la transformation quadratique \rightarrow monoclinique en stabilisant la phase quadratique à température ambiante.

La stabilisation de la zircone par dopage avec des oxydes a été décrite pour la première fois par Ruff *et al.* en 1929 [8]. Cette stabilisation permet de conserver la phase quadratique ou cubique à température ambiante dans le but d'éviter la fissuration des pièces issues de la transformation quadratique \rightarrow monoclinique ou cubique \rightarrow monoclinique dans le cas de la zircone pure. Les oxydes principalement utilisés sont Y_2O_3 , CeO_2 , MgO , CaO . Les dopants rentrent en solution solide dans la zircone soit en occupant des positions interstitielles dans le cas des petits cations comme Ca^{2+} et Mg^{2+} soit en substitution dans le cas des gros cations comme Ce^{4+} et Y^{3+} . Dans

ce travail, nous allons étudier des zircons yttriés et cériés. Nous allons donc détailler les mécanismes de stabilisation de ces zircons.

Dans la zircon pure, les cations sont en coordinence 8 pour les structures cubiques et quadratiques et en coordinence 7 pour la structure monoclinique. La présence des anions d'oxygène volumineux autour des cations a tendance à déstabiliser les phases à haute température. La stabilisation va donc consister à limiter la forte densité d'anions autour des cations. Dans le cas de la substitution par des cations Y^{3+} , cela se fait par la formation de lacunes d'oxygène pour respecter l'électroneutralité du système comme schématisé dans la Figure 3. Dans le cas de la substitution par des cations Ce^{4+} , la stabilisation est créée par l'encombrement stérique d'un cation de plus grand rayon ce qui augmente la distance cations-oxygène dans la maille cristalline. Ce^{4+} et Zr^{4+} ayant la même valence, aucune lacune n'est créée dans le réseau anionique.

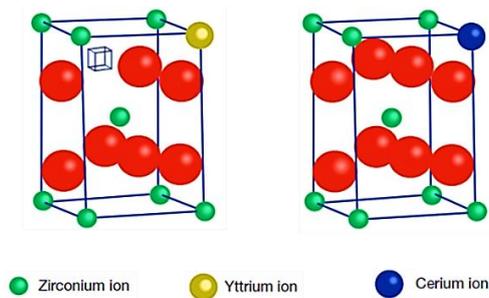


Figure 3 : Mécanismes de stabilisation de la phase quadratique par dopage avec Y_2O_3 et CeO_2 [9]

L'ajout du dopant dans la zirconie conduit à l'évolution des domaines de stabilité des différentes phases. Les diagrammes de phase de la zirconie yttriée et de la zirconie cériée sont présentés dans la Figure 4. Les diagrammes d'équilibre présentés en lignes continues montrent que la phase quadratique n'est pas stable à température ambiante. Toutefois, la diffusion lente des ions conduit à considérer des diagrammes de phase métastables représentés en lignes pointillées.

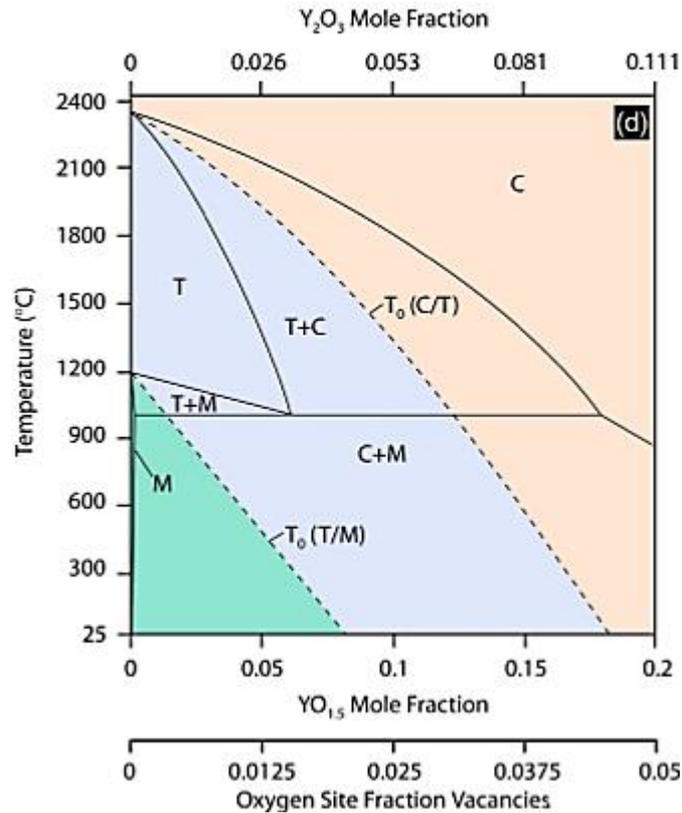


Figure 4 : Diagramme de phase de la zircone dopée à l'yttrium

Ainsi on définit trois types de zircone stabilisée :

- **la zircone FSZ** (Fully Stabilized Zirconia) contenant seulement la phase cubique, obtenue avec des quantités importantes de dopant, par exemple, la zircone 8Y-FSZ est généralement utilisée comme électrolyte solide dans les piles à combustible ou comme barrière thermique [10] (Figure 5 a)).

- **la zircone TZP** (Tetragonal Zirconia Polycrystal), contenant principalement la phase quadratique, obtenue principalement avec les oxydes Y₂O₃ et CeO₂ dont les teneurs sont généralement de 3 mol% et 10 à 12 mol% respectivement (Figure 5 b)). La zircone stabilisée en phase quadratique avec 3% molaire d'Y₂O₃ (3Y-TZP) est largement utilisée dans le domaine orthopédique et dentaire.

- **la zircone PSZ** (Partially Stabilized Zirconia) composée de grains nanométriques quadratiques dispersés dans une matrice à grains cubiques, par exemple, la zircone Mg-PSZ est obtenue par dopage avec l'oxyde MgO dont la teneur est généralement de 8 mol% (Figure 5 c)).

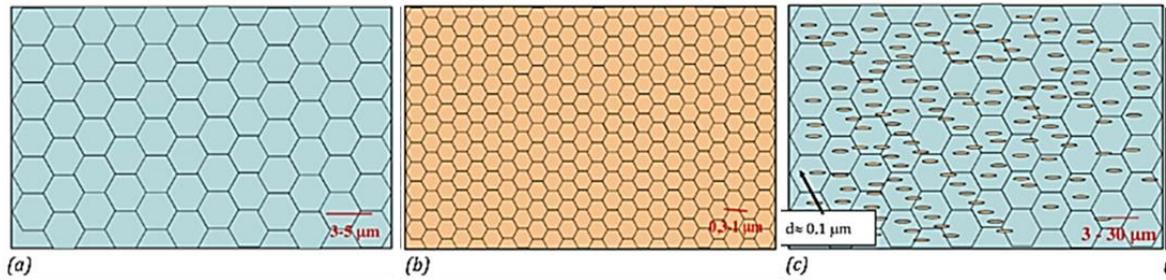


Figure 5 : Représentation schématisée de la microstructure des différentes zircons a) FSZ b) TZP et c) PSZ

Les zircons stabilisés en phase quadratique présentent une ténacité élevée (de l'ordre de 5 à 10 MPa.m^{1/2}) comparée à l'alumine qui possède une ténacité de l'ordre de 4 MPa.m^{1/2}. Cette ténacité élevée est liée au phénomène de renforcement par transformation de phase, mis en évidence par les travaux de Garvie *et al.* [11]. Des travaux complémentaires de Garvie *et al.* [9], Swain *et al.* [12] et McMeeking *et al.* [13] ont permis de mieux décrire cette transformation.

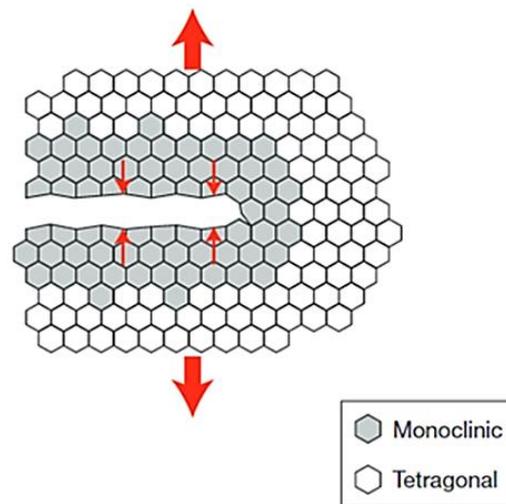


Figure 6 : Renforcement par transformation de phase [9]

Lorsqu'un matériau est soumis à des sollicitations externes, des concentrations de contrainte apparaissent en fond de fissure. Ces concentrations de contrainte entraînent la transformation des grains initialement quadratiques en phase monoclinique [9]. L'augmentation de volume résultant de cette transformation provoque l'apparition d'un champ de contraintes de compression autour de la fissure, ce qui a tendance à s'opposer à la propagation de cette fissure (Figure 6). Cela explique la valeur élevée de la ténacité de la zircone TZP.

La transformation de la phase quadratique métastable est aussi responsable du phénomène du vieillissement. Ce phénomène apparaît en milieu humide et a été responsable de cas de rupture

prématurée de prothèses orthopédiques. Le phénomène a été principalement étudié sur la Y-TZP et plusieurs mécanismes ont été proposés par différents auteurs [14–18]. Le vieillissement se produit par une lente transformation superficielle de la phase quadratique métastable en phase monoclinique stable, en présence de l'eau. La transformation est initiée sur les grains de surface, comme décrit de façon schématique dans la Figure 7 a), puis se propage de proche en proche (Figure 7 b) et 7 c)). La transformation d'un grain induit une augmentation de son volume, conduisant à des microfissures. Ces dernières constituent un chemin de pénétration de l'eau dans l'échantillon. Ainsi, la transformation quadratique → monoclinique se propage depuis la surface vers le volume du matériau et peut conduire à sa rupture.

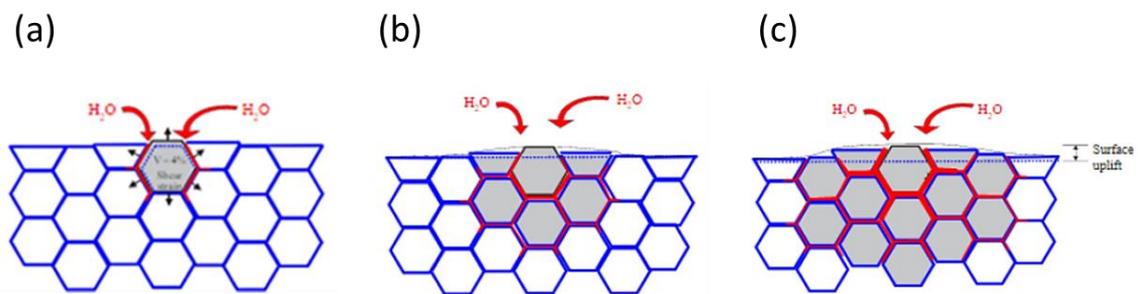


Figure 7 : Schéma des étapes du vieillissement de la zircone en présence d'eau [19]

Le vieillissement représente l'inconvénient majeur des zircons Y-TZP. Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été menées afin de trouver de nouvelles solutions à base de zircone présentant un meilleur compromis résistance-ténacité-vieillessement.

Les zircons Ce-TZP présentent une ténacité (Tableau 2) et une résistance au vieillissement plus élevées que les Y-TZP [20,21]. La ténacité plus élevée est due à sa transformabilité plus élevée conséquence d'une contrainte critique de transformation plus faible. Cette caractéristique conduit à un comportement de type pseudo-plastique lié à une transformation avant fissuration [20]. Par contre, cette faible contrainte critique de transformation limite sa résistance à la rupture. Ces propriétés mécaniques particulières ont été décrites par plusieurs auteurs dont Swain *et al.* [12]. Les zircons Ce-TZP se caractérisent aussi par une faible dureté et un faible module de Young par rapport à la zircone Y-TZP (Tableau 2).

Tableau 2 : Quelques propriétés mécaniques des zircons 3Y-TZP et 12Ce-TZP [22]

	Ténacité (MPa√m)	Résistance à la rupture (MPa)	Dureté Vickers (HV)	Module d'Young (GPa)
3Y-TZP	5,4	1000	1200-1300	210
12Ce-TZP	7,8	600	1000-1100	190

Les zircons Ce-TZP présentent une meilleure résistance au vieillissement que les zircons Y-TZP. La stabilisation de la zircone par des cations Ce^{4+} n'induit pas la création de lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin, ce qui limite la diffusion d'eau via ces défauts [20].

3. Composites alumine/zircone

Les composites alumine/zircone constituent une autre solution à la problématique du compromis ténacité, résistance à la rupture et vieillissement des zircons TZP. La première approche a consisté à développer des composites à matrice d'alumine appelés ZTA (Zirconia Toughened Alumina). Dans ce cas, les grains de zircone Y-TZP sont dispersés dans la matrice constituée de grains d'alumine. Ces grains de zircone transformable apportent un gain principalement en terme de ténacité dans ces composites [23,24]. De plus, la présence des grains de zircons en phase secondaire limite le grossissement des grains d'alumine ce qui conduit à de meilleures propriétés mécaniques [25–28]. Dans ces matériaux, les grains de zircone peuvent s'utiliser sous une forme non stabilisée car la présence des grains d'alumine va générer des contraintes favorisant le maintien de la zircone en phase quadratique (obtenue à haute température) [29]. L'utilisation d'une zircone non stabilisée favorise une bonne résistance au vieillissement du fait de l'absence de l'yttrium [30–32]. Aujourd'hui, ces matériaux sont largement utilisés dans différents domaines notamment en orthopédie.

D'autre part, des composites à matrice de zircone, appelés ATZ (Alumina Toughened Zirconia), ont été développés. Dans ce cas, les grains d'alumine sont dispersés dans une matrice de zircone yttriée ou cériée. La phase secondaire en alumine apporte un gain en dureté, module de Young et résistance à la rupture [33,34], mais les composites à matrice de zircone yttriée ne résolvent pas le problème du vieillissement, alors que les composites à matrice de zircone cériée restent toujours avantageux à propos du problème de vieillissement [35]. Comme pour les ZTA, les composites ATZ présentent un affinement de la microstructure par rapport aux matériaux monolithiques [33]. A ce jour, les composites à matrice de zircone cériée présentent le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques et le vieillissement.

Quel que soit le matériau, les propriétés finales, en particulier les propriétés mécaniques, sont fortement liées à la microstructure du matériau. Or, cette dernière est conditionnée par la maîtrise de toutes les étapes de l'élaboration.

II. Procédés d'élaboration des matériaux céramiques

L'élaboration des céramiques techniques peut être décrite en cinq étapes principales : la synthèse des poudres, la dispersion des poudres, la mise en forme, le déliantage puis le frittage (Figure 8).

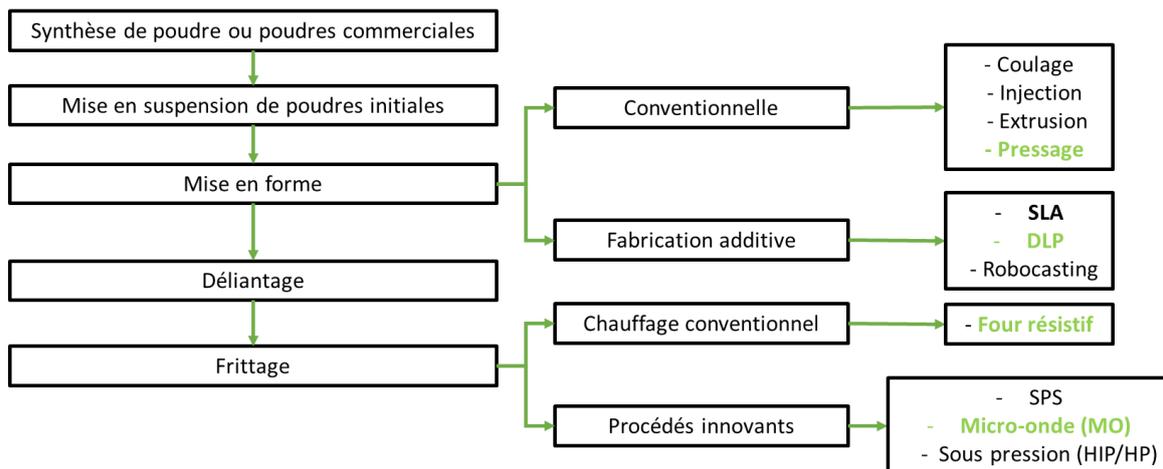


Figure 8 : Les étapes d'élaboration des matériaux céramiques (en vert, les techniques utilisées lors de cette thèse)

Les étapes de mise en forme et de frittage sont des étapes clés déterminants les propriétés des matériaux. Dans les paragraphes suivants, les procédés avancés de mise en forme par Digital Light Processing (DLP) et de frittage micro-ondes seront présentés en détails car ils font l'objet de cette étude.

1. Mise en forme par DLP

a. Généralité sur la fabrication additive

La fabrication additive désigne l'ensemble des procédés de fabrication par addition de matière à partir d'un modèle obtenu par conception assistée par ordinateur (CAO). Elle présente de nombreux avantages par rapport aux techniques conventionnelles : fabrication de pièces de géométries complexes, réduction du nombre d'étapes de fabrication, simplification des outillages, économie de matières premières et de temps, fabrication de pièces multi-matériaux et/ou à gradient de fonction (Functionally Graded Material).

La fabrication additive (FA) des matériaux nécessite au préalable plusieurs étapes : conception du modèle numérique de la pièce par un logiciel de CAO, maillage du modèle pour obtenir un fichier STL, tranchage du fichier STL pour déterminer les paramètres d'impression adaptés à la technologie utilisée (Figure 9).

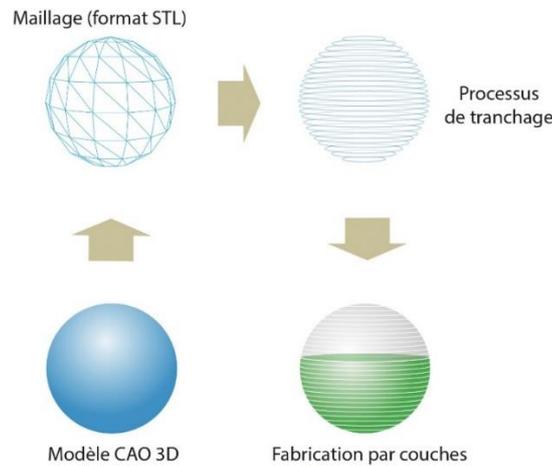


Figure 9 : Les étapes de la fabrication additive [36]

Les différents procédés de fabrication additive peuvent être classés selon différents critères [1,37,38]. La Figure 10 présente un exemple de classement des procédés céramiques proposé par Curto *et al.* [39] qui répertorie les procédés selon l'état de la matière au démarrage de l'impression.

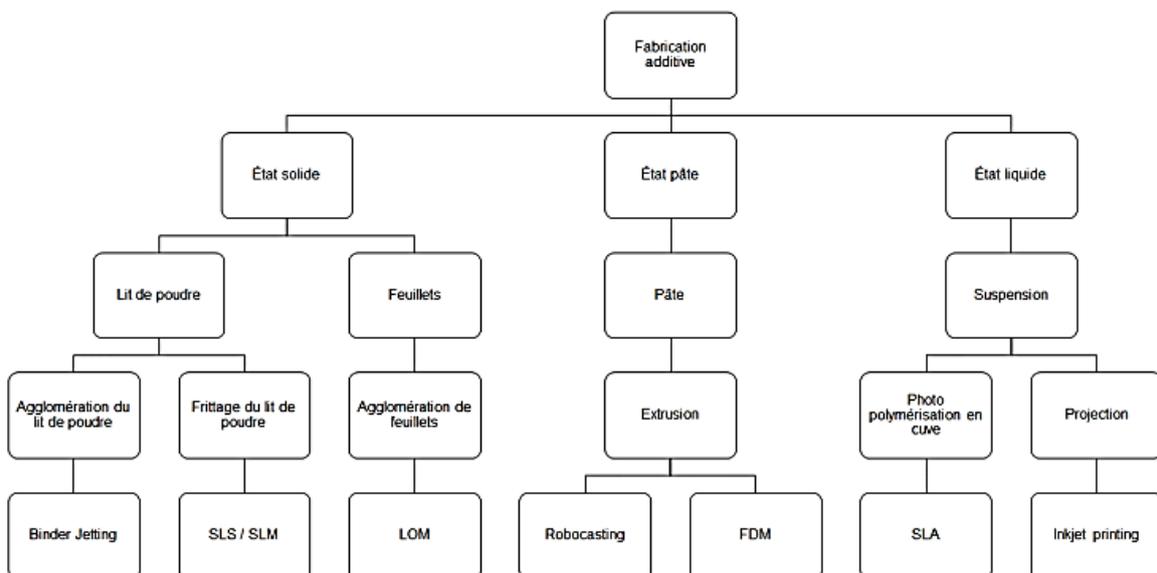


Figure 10 : Technologies de fabrication additive utilisables pour des céramiques selon l'état initial de la matière [39]

b. *Stéréolithographie (SLA)*

La SLA a été la première technique de fabrication additive brevetée en 1986 pour du prototypage par Charles W. Hull [40]. Elle est basée sur le principe de la photopolymérisation qui peut être décrite en trois étapes. Lors de l'amorçage, sous l'action des UV, un photo-initiateur génère des radicaux libres. Pendant l'étape de propagation, ces radicaux libres réagissent avec les monomères pour former des polymères et des réactions de réticulation ont lieu entre les macromolécules. Enfin, la réaction de réticulation se termine par une recombinaison entre radicaux libres.

Dans le cas des céramiques, une suspension photosensible doit être préparée. Elle est généralement constituée d'une dispersion de particules céramiques dans une résine photopolymérisable (généralement un mélange de monomères/oligomères) en présence d'un photo-initiateur (Figure 11).

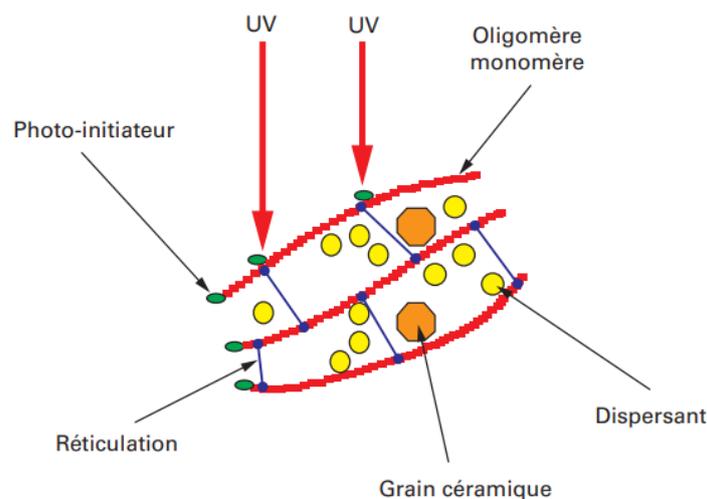


Figure 11 : Constituants d'une suspension photopolymérisable [41]

La Figure 12 a) présente un schéma du dispositif de la technique SLA. Une source de laser UV balaie la surface de la suspension à polymériser. La précision maximale de la SLA est de l'ordre de 100 à 200 μm dans les trois directions de l'espace [42]. Dans le cas de la technologie DLP, le laser UV est remplacé par une source lumineuse UV (Figure 12 b)) qui polymérise la zone souhaitée. C'est grâce à un dispositif de micromiroirs digitaux que sont sélectionnées les surfaces de couches à polymériser. La technique DLP permet d'atteindre une meilleure résolution de l'ordre de 10 μm et de réduire le temps de la fabrication par rapport à la SLA [43].

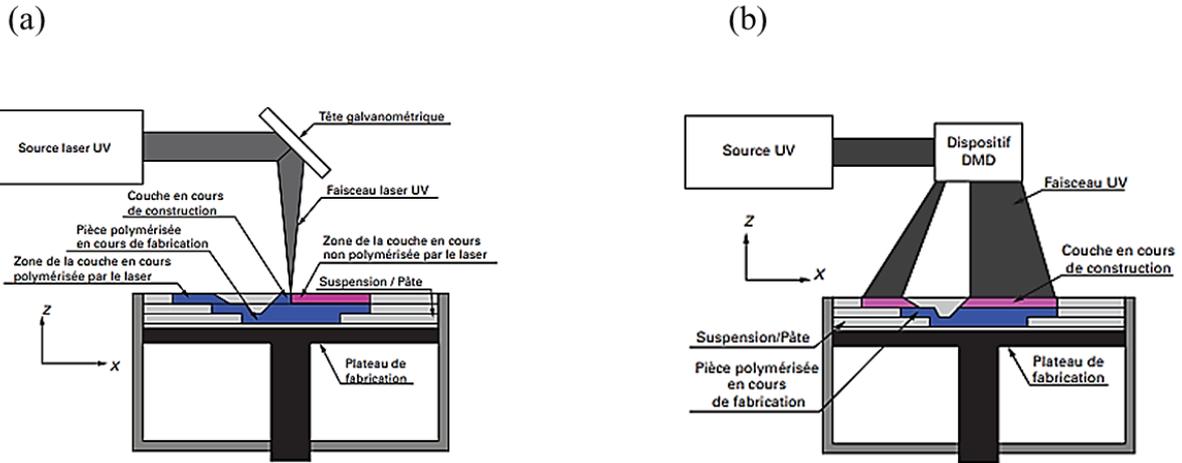


Figure 12 : Schéma de l'appareillage (a) SLA (b) DLP ou microstéréolithographie

La formulation des suspensions pour la mise en forme par SLA a fait l'objet de nombreuses études [44,45]. Les suspensions doivent répondre aux deux caractéristiques suivantes : un taux de charge céramique élevé (supérieur à 60 vol%) afin d'obtenir une densité à crû maximale après déliantage et une rhéologie adaptée au procédé de mise en forme. Pour atteindre ces caractéristiques, la composition de la phase organique doit être optimisée en termes de nature et taux de dispersant, monomères et photo-initiateur. Le comportement rhéologique doit être rhéofluidifiant avec une viscosité faible afin de faciliter l'écoulement de la suspension [46,47], une viscosité inférieure à 5Pa.s est généralement recommandée [47]. Dans le cas de la SLA, la suspension doit présenter une contrainte seuil afin de maîtriser l'épaisseur des couches formées. La suspension devant être réactive aux UV, les choix des monomères et du photo-initiateur doivent être adaptés à la fois à la source UV et à la présence de la poudre céramique. L'objectif étant de maximiser la polymérisation et limiter la diffusion de la lumière par les particules céramiques. Des pâtes céramiques peuvent être utilisées comme matière première.

La SLA est la technique la plus étudiée pour l'étude de la fabrication additive des matériaux céramiques en particulier les oxydes Al_2O_3 et ZrO_2 [48–52] car cette technique présente une meilleure résolution.

De nombreuses études ont été menées sur une grande variété de céramiques techniques, en particulier l'alumine [53–55], la zircone [44,56,57] et leurs composites [45]. L'objectif principal de ces études est l'optimisation des suspensions et des paramètres d'impression par les techniques SLA et DLP.

2. *Le frittage naturel en phase solide des céramiques*

Avant d'introduire le frittage par chauffage micro-ondes, les généralités à propos du frittage conventionnel sont présentées dans ce sous-chapitre.

Après la mise en forme et avant le frittage quels que soient les procédés mis en œuvre l'étape de déliantage est nécessaire. Elle consiste en l'élimination des additifs organiques (dispersant, liant, plastifiant, monomères ...) lors d'un traitement thermique à basse température. La densité relative de la pièce crue (après la mise en forme) est généralement comprise entre 45 et 55 % de la densité théorique du matériau. Le matériau est alors considéré comme un empilement de particules. Le frittage est défini comme un traitement thermique conduisant à la formation de liaisons solides entre les particules constitutives de cet empilement (joints de grains). Cette consolidation peut s'accompagner d'une élimination de la porosité et donc de la densification du matériau [58]. Dans le cadre de ce travail, les matériaux utilisés, l'alumine, la zircone et leurs composites densifient en phase solide. Lors du frittage naturel en phase solide tous les constituants restent en phase solide durant tout le processus thermique.

a. *Force motrice du frittage*

Dans un système divisé, l'énergie libre rend compte des contributions des énergies interfaciales solide (grain)-gaz (porosité) et solide-solide (joint de grains). Pendant le frittage, le système évolue de façon à réduire son énergie libre. Cette diminution d'énergie libre constitue la force motrice du frittage. La variation de l'énergie libre totale E du système est exprimée par l'Équation 1:

$$\Delta E = \gamma_{sg}\Delta S_{sg} + \gamma_{ss}\Delta S_{ss} + P\Delta V \quad \text{Équation 1}$$

où γ_{sg} et γ_{ss} représentent les énergies superficielles des interfaces solide-gaz et solide-solide respectivement, ΔS_{sg} et ΔS_{ss} représentent les variations des aires des interfaces solide-gaz et solide-solide pendant le frittage, P la pression appliquée et ΔV la variation de volume du compact pulvérulent. En général, γ_{ss} est toujours inférieure à γ_{sg} .

Pour réduire son énergie libre totale, un système peut donc évoluer :

- Par coalescence des particules en réduisant l'aire globale des interfaces solide-gaz : il y a consolidation sans densification.
- Par réduction des interfaces solide-gaz et augmentation des interfaces solide-solide via la formation de joints des grains entre les particules solides : il y a consolidation avec densification.

C'est cette seconde voie qui est privilégiée pendant le frittage des céramiques pour favoriser à la fois la densification et l'obtention d'une microstructure fine.

b. La loi de Laplace

Dans le cas d'un matériau divisé en grains sphériques de rayon r , la différence de pressions entre la phase solide et la phase gazeuse est décrite par la loi de Laplace (Équation 2) :

$$P_s - P_g = \frac{2\gamma_{sg}}{r} \quad \text{Équation 2}$$

Où P_s et P_g sont les pressions dans la phase solide et dans la phase gazeuse respectivement, γ_{sg} est la tension de surface solide-gaz et $1/r$ est le rayon de courbure de la surface solide-gaz. Ainsi, lorsque la pression P_s dans le solide est supérieure à la pression P_g dans le pore, le grain sphérique est soumis à une compression. Dans le cas contraire, la surface du grain est en tension.

Dans le cas d'un solide divisé de grains en contact, l'interface solide-solide qui fait apparaître deux nouveaux rayons de courbure au joint de grain l'un convexe de rayon x , l'autre concave de rayon α , doit être considérée. La variation de courbures à proximité des joints de grains va créer des gradients de pression dans la phase solide et dans la phase gazeuse. Ces variations de pression se traduisent par l'existence de gradients de concentration de matière dans les grains : un excès de matière sous une surface convexe (grain de rayon r) et un déficit de matière sous une autre surface concave (joint de grains) (Figure 13). Dans ce modèle de deux sphères, les différences de concentration en lacunes en dessous des interfaces solide-gaz et au joint de grains, et les différences de pression de vapeur saturante au-dessus des interfaces solide-gaz entraînent un flux de matière des régions convexes vers les régions concaves.

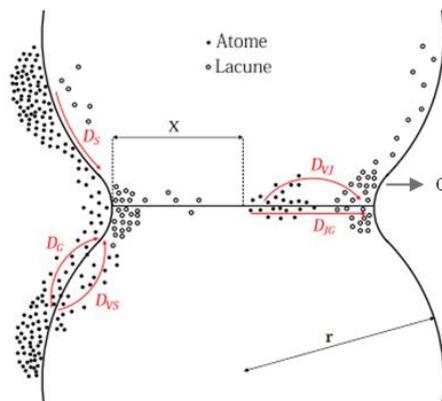


Figure 13 : Schéma représentant les mécanismes de diffusion du frittage en phase solide [59]

Ces flux de matière s'opèrent par différents mécanismes de transport de matière qui peuvent être classés en deux catégories : les mécanismes entraînant une simple consolidation entre les grains, et les mécanismes conduisant à une densification.

- Le premier cas concerne la diffusion en surface (notée D_S), la diffusion volumique dont la matière provient de la surface (notée D_{VS}) et la diffusion en phase vapeur (notée D_G). Ces mécanismes ne contribuent qu'à la formation des ponts sans rapprochement entre les grains.
- Le deuxième cas englobe la diffusion en volume (notée D_{VJ}) dont la matière provient du joint de grains à destination de sa surface via le volume du grain et la diffusion aux joints de grains (notée D_{JG}). Ces mécanismes conduisent à un rapprochement entre le centre des deux grains et donc à la densification du matériau.

Les mécanismes de diffusion, activés thermiquement, vont apparaître successivement ou de façon concomitante selon les conditions de traitement thermique (vitesse de chauffe, température...).

c. Les stades du frittage

D'un point de vue phénoménologique, le frittage peut être découpé en trois stades successifs représentés sur la Figure 14.

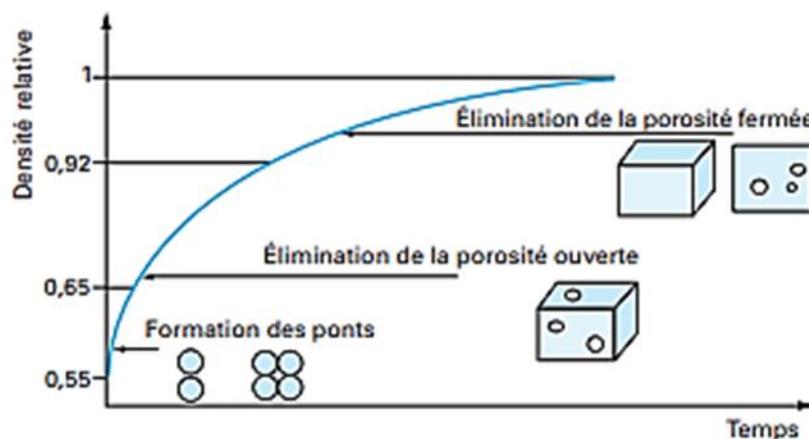


Figure 14 : Évolution de la densité relative au cours des étapes de densification [60]

Le stade initial correspond à la formation et la croissance des ponts entre les particules par des mécanismes de transport de matière. Les grains sont modélisés par des particules sphériques de rayon r , comme présenté dans la Figure 15. A la fin de ce stade, des ponts sont créés entre les

particules sans densification. Le compact de faible densité forme une pièce poreuse dont la porosité est très majoritairement ouverte.

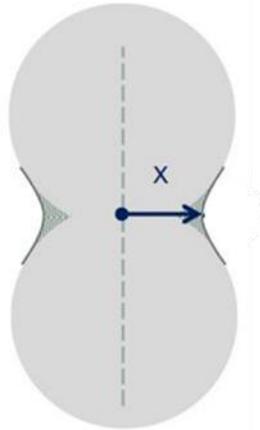


Figure 15 : Modèle de deux particules pendant le stade initial de frittage

Au cours du stade intermédiaire, les particules constituant le matériau peuvent être décrites par le modèle de Coble (1961) [61] sous forme de cuboctaèdres tronqués (Figure 16). Les faces représentent les joints de grains et le réseau de cylindres centrés sur les arêtes représente la porosité ouverte. Cette étape constitue la plus grande partie du processus de densification, elle s'accompagne de l'élimination de la porosité ouverte. Cette élimination conduit à la fin de ce stade à la création de pores emprisonnés dans le solide qu'on appelle porosité fermée, la densité relative à la fin du stade intermédiaire est de l'ordre de 92 %.

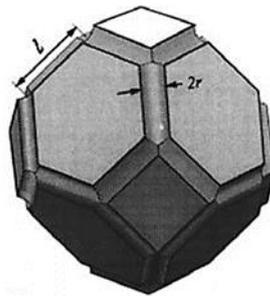


Figure 16 : Modèle du cuboctaèdre tronqué (modèle de Coble) pendant le stade intermédiaire du frittage [62]

Au stade final, les particules constituant le matériau peuvent être toujours décrites par le modèle de Coble (1961) [61] où la porosité fermée est décrite par des sphères de rayon r , et isolées au sommet des cuboctaèdres (Figure 17). Ce stade consiste en l'élimination de cette porosité fermée et confère au matériau sa microstructure finale.

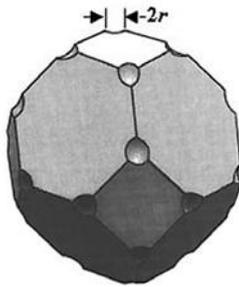


Figure 17 : Modèle du cuboctaèdre tronqué pendant le stade final du frittage [62]

De plus, les mécanismes de grossissement de grains interviennent à ce stade du frittage et entrent en compétition avec ceux de la densification.

d. Grossissement des grains

Dans le dernier stade de frittage, c'est la courbure des joints de grains qui est responsable de la croissance granulaire. Cette courbure est liée à l'existence de grains de tailles différentes dans la microstructure. La relation de Laplace implique, à proximité de l'interface, la mise en compression du côté du petit grain et la mise en tension du côté du gros grain. Ce gradient de contrainte est responsable d'un gradient de concentration de matière à travers le joint de grains. Ainsi, le joint de grains se déplace vers le petit grain, lequel est éliminé progressivement. Si la mobilité du joint de grains est très différente de la mobilité des pores situés aux joints de grains, alors il peut y avoir séparation des pores et conduire à leur piégeage dans le volume du grain ce qui les rend difficilement éliminables.

Les facteurs influençant la croissance granulaire sont : la distribution granulométrique de la poudre initiale, le cycle thermique du frittage (température, vitesse de chauffe, durée de palier) et la présence de dopants et/ou d'une phase secondaire.

Le frittage conventionnel est réalisé en général dans des fours résistifs. Pour obtenir des matériaux denses et sans défauts, ce procédé nécessite des vitesses de chauffe très faibles (de l'ordre de 1 à 2 °C/min) et une durée de palier longue (plusieurs heures). Cela peut conduire à un grossissement de grains limitant ainsi les propriétés mécaniques finales. De nouveaux procédés de frittage rapides ont ainsi été développés : le SPS (Spark Plasma Sintering), le frittage flash et le frittage micro-ondes. Ces procédés ont aussi l'avantage de réduire les durées des cycles thermiques.

3. *Frittage micro-ondes*

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques caractérisées par des fréquences variant de 300 MHz à 300 GHz qui se situent entre les radiofréquences et les infrarouges dans le spectre électromagnétique. Aujourd'hui, les micro-ondes concernent des secteurs industriels très différents : la communication, l'agroalimentaire, la synthèse et le traitement thermique des matériaux. Une grande majorité des fréquences micro-ondes est utilisée pour la communication, seules quelques fréquences restent disponibles pour d'autres applications notamment le chauffage des matériaux. Les fréquences typiques sont 915 MHz, 2,45 GHz et 5,8 GHz [59]. La fréquence la plus utilisée est 2,45 GHz notamment dans les fours micro-ondes domestiques. Afin de maîtriser l'application des micro-ondes pour le traitement des matériaux, il est important de comprendre les différentes interactions entre onde électromagnétique et matière.

a. Interactions rayonnement/matière à l'échelle macroscopique

L'interaction micro-ondes/matière dépend des propriétés des matériaux, en particulier ses propriétés diélectriques, magnétiques et électriques. Les matériaux peuvent être classés en trois catégories selon leur comportement (Figure 18) :

- Matériaux transparents : Ce sont des matériaux qui n'affectent pas la propagation de l'onde et laissent traverser le rayonnement avec une très faible perte d'énergie. Cette catégorie comprend principalement les céramiques isolantes (ex : oxydes comme SiO_2 , Al_2O_3).
- Matériaux absorbants : Ce sont des matériaux qui transmettent seulement une partie du rayonnement micro-ondes reçu tandis que l'autre partie est dissipée dans le matériau. Cette catégorie comprend certains oxydes (ex : ZnO , ZrO_2 ...)
- Matériaux opaques : Ce sont des matériaux qui réfléchissent totalement l'onde. Cette dernière catégorie comprend principalement les matériaux conducteurs métalliques (ex : Cu , Ag).

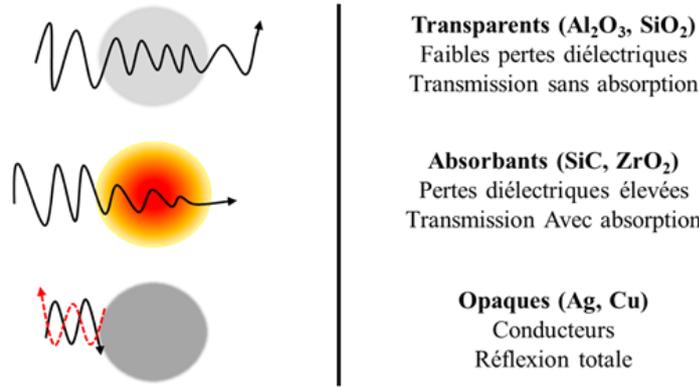


Figure 18 : Représentation schématique des différents comportements des matériaux vis-à-vis des micro-ondes

Pour coupler avec les micro-ondes et s'échauffer, un matériau doit être absorbant. Dans ce cas, le chauffage est direct (Figure 19 a)). Pour certains matériaux, le couplage avec les micro-ondes dépend de la température. A température ambiante, la plupart des céramiques techniques sont transparentes et l'initiation du chauffage est donc difficile. Pour démarrer le chauffage des matériaux faiblement absorbants, le recours à des matériaux susceptibles (matériaux absorbants) est nécessaire. Le carbure de silicium (SiC) est l'un des matériaux les plus utilisés comme susceptible. A basses températures, le susceptible s'échauffe et transmet sa chaleur au matériau par rayonnement. Il s'agit d'une configuration de chauffage indirect (Figure 19 b)). Dans ce cas, le chauffage peut être assimilé à un chauffage conventionnel dans lequel le matériau est indirectement chauffé par conduction, convection et rayonnement à haute température. Lorsque le matériau devient absorbant à partir d'une certaine température en présence du susceptible, on parle dans ce cas de chauffage hybride (Figure 19 c)). Dans ce dernier cas, le matériau s'échauffe à la fois par interaction avec les micro-ondes et par rayonnement du susceptible.

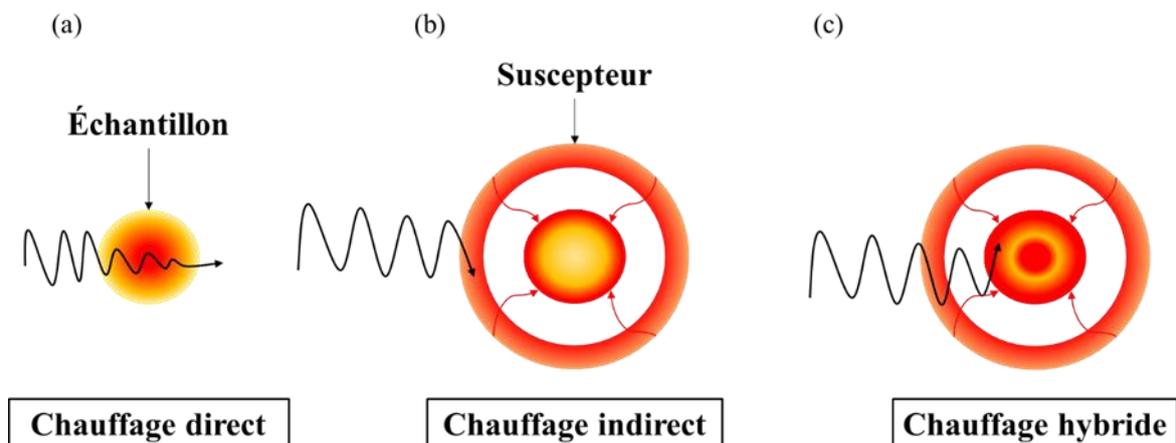


Figure 19 : Schéma des différentes méthodes de chauffage d'un matériau par micro-ondes

Lors du chauffage micro-ondes, la source de chaleur est le matériau lui-même, on parle de chauffage volumique. Dans le cas d'un chauffage conventionnel, le chauffage provient de l'atmosphère du four et se propage de la surface du matériau vers son volume. Dans les deux cas, le matériau perd de l'énergie depuis sa surface et un gradient thermique apparaît dans le volume de la pièce. Pour le chauffage micro-ondes, le volume est plus chaud que la surface et c'est l'inverse pour le chauffage conventionnel. Le chauffage micro-ondes hybride permet de réduire le gradient thermique et donc d'obtenir un chauffage plus homogène.

b. Interactions champ électrique/matière

Le chauffage micro-ondes résulte de la conversion de l'énergie électromagnétique en énergie thermique. Trois mécanismes principaux permettent cette conversion d'énergie : les pertes par conduction et les pertes diélectriques (qui résultent de l'interaction du matériau avec la composante électrique du champ) et les pertes magnétiques (qui résultent de l'interaction du matériau avec la composante magnétique du champ). Pour la plupart des céramiques techniques, les pertes magnétiques peuvent être négligées.

La réponse d'un matériau soumis à un champ électrique peut être représentée par la relation $\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E}$ avec \vec{D} , le vecteur induction électrique, \vec{E} , le vecteur champ électrique et ϵ , la permittivité diélectrique du matériau. Dans le cas d'un champ électrique sinusoïdal, la permittivité diélectrique est complexe et dépend de la fréquence. Elle s'exprime par l'Équation 3.

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon'' \quad \text{Équation 3}$$

avec ϵ' , la partie réelle qui représente la capacité d'un matériau à absorber l'énergie du champ électrique et ϵ'' , la partie imaginaire qui traduit les pertes diélectriques, c'est-à-dire la fraction de l'énergie absorbée dissipée en chaleur. L'indicateur de la capacité de dissipation des micro-ondes en chaleur est défini par la tangente de pertes, notée $\tan \delta$ (Équation 4).

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{Équation 4}$$

Plus $\tan \delta$ est élevée, plus le matériau dissipe l'énergie absorbée en chaleur.

Sous l'action d'un champ électrique, les charges liées présentes dans un matériau peuvent se déplacer légèrement par rapport à leurs positions d'équilibre conduisant à l'apparition de dipôles. Différents mécanismes de polarisation peuvent être activés selon le type du dipôle. Ils sont classés en 4 catégories (Figure 20 a)) : la polarisation électronique (déformation du nuage

électronique par rapport au noyau), la polarisation ionique (déplacement des cations et des anions par rapport à leurs positions dans le réseau cristallin), la polarisation dipolaire (alignement des dipôles permanents par rapport à la direction du champ) et la polarisation de charges d'espace ou interfaciale (apparition de charges de signes opposés de part et d'autre des interfaces telles que les joints de grains). Les pertes diélectriques sont liées à la relaxation de ces dipôles. Si un dipôle oscille à la fréquence de l'onde électromagnétique, alors la tangente de pertes est nulle et il n'y a pas de dissipation d'énergie. Lorsqu'il y a un retard de phase entre l'oscillation du dipôle et l'onde, alors la tangente de pertes est non nulle et une dissipation d'énergie a lieu sous forme de chaleur. La Figure 20 b) présente les courbes de relaxation de Debye qui présentent l'évolution de ϵ' et ϵ'' avec la fréquence du champ électrique. Ces courbes montrent que les différents types de polarisation sont activés dans des domaines de fréquences dissociés. A basses fréquences, tous les mécanismes de polarisation cités précédemment sont susceptibles d'intervenir. Lorsque la fréquence augmente, certains dipôles ne sont plus capables d'osciller à la fréquence imposée. Ceci se traduit par une diminution de ϵ' . Chaque saut de ϵ' correspond à la disparition d'un mécanisme (dipolaire, ionique puis électronique). Dans la bande de fréquences correspondant aux micro-ondes, tous les mécanismes de polarisation sont activés et contribuent à l'échauffement des échantillons.

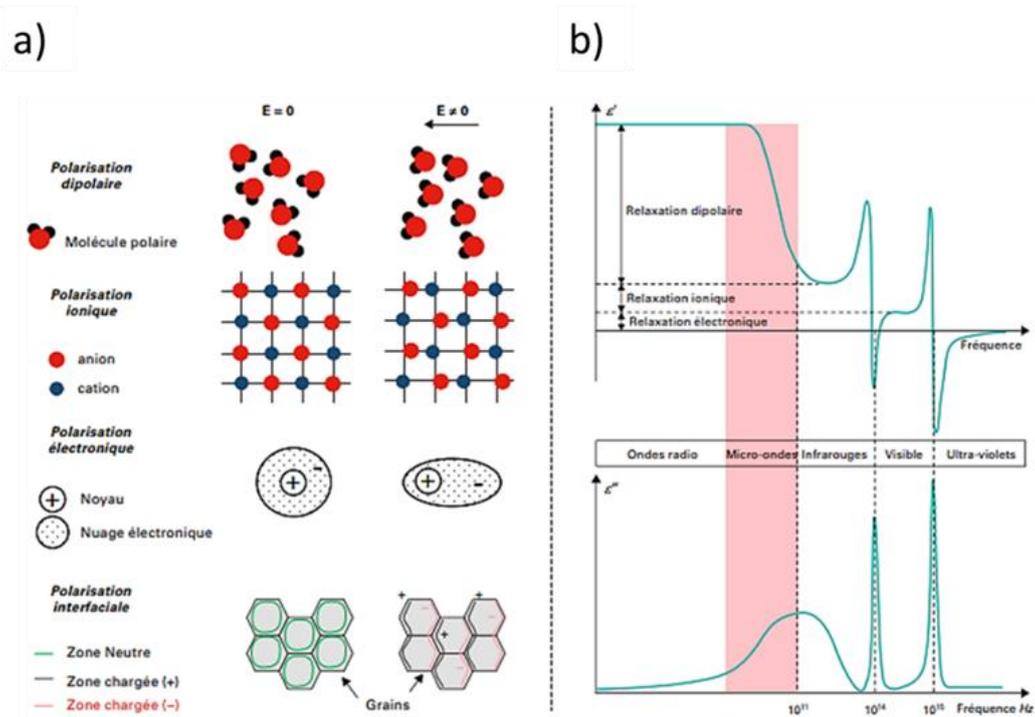


Figure 20 : a) Mécanismes de polarisation sous l'action d'un champ électrique et b) courbes de relaxation de Debye [63]

En plus des pertes diélectriques, les pertes par conduction constituent un autre mécanisme d'absorption d'énergie lié à l'interaction du champ électrique avec le matériau. Les charges libres présentes dans le matériau sont mises en mouvement et créent un courant électrique. Une partie de l'énergie peut être dissipée sous forme de chaleur par effet Joule. Dans le cas où le matériau présente une conductivité électrique non nulle, la valeur de ϵ'' est corrigée selon l'Équation 5 :

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta + \frac{\sigma}{\omega} \quad \text{Équation 5}$$

avec σ , la conductivité électrique et ω , la pulsation de l'onde.

On peut alors exprimer la puissance dissipée par unité de volume P dans un matériau, qui permet de quantifier la contribution des pertes diélectriques et des pertes par conduction, par l'Équation 6 :

$$P = \left(\epsilon' \tan \delta + \frac{\sigma}{\omega} \right) E^2 \quad \text{Équation 6}$$

c. Dispositif de frittage micro-ondes

Un dispositif de frittage micro-ondes comprend trois parties principales : le générateur, le guide d'ondes et l'applicateur. Il existe quatre types de générateurs micro-ondes : magnétron, état solide, gyrotrons et klystrons. Le choix du générateur dépend de la fréquence et de la puissance de travail souhaitées. Dans les applications industrielles, c'est le générateur à magnétron qui est généralement utilisé, et pour la fréquence de 2,45 GHz, des puissances entre 600 W et 6kW peuvent être disponibles [59]. Une fois l'onde générée par le générateur, elle est transmise à travers le guide d'ondes vers l'applicateur. Les guides d'ondes sont des structures métalliques de forme circulaire, elliptique ou rectangulaire. Les matériaux utilisés (cuivre, aluminium, étain) permettent de transmettre l'onde sans dissipation de l'énergie électromagnétique grâce à leur conductivité électrique élevée. Il existe deux types de cavités : cavité multimode (Figure 21 a)) et monomode (Figure 21 b)).

- **Cavité monomode :**

Appelée aussi cavité résonante, les cavités monomodes ont une section identique à celle du guide d'ondes. Ce type de cavité doit posséder une section permettant la propagation de l'onde et une longueur adaptée pour avoir la résonance de l'onde. Le phénomène de résonance se traduit par

la création d'une onde électromagnétique stationnaire [59]. Connaissant les dimensions du guide d'ondes, les positions des maxima et des minima du champ électrique et magnétique peuvent être calculées. La Figure 22 a) présente un exemple de la distribution de la norme du champ électrique dans une cavité monomode 2,45 GHz obtenue par simulation numérique. Pour maximiser l'interaction entre le champ et le matériau, l'échantillon doit être positionné dans un ventre du champ électrique ou magnétique. Ce type de cavité permet de chauffer les matériaux peu absorbants avec de faibles valeurs de puissance (de l'ordre de quelques watts). Dans ce type de cavité, la taille des échantillons est limitée par les dimensions de la cavité. Pour cette raison, ces cavités sont plutôt réservées à des études fondamentales des interactions micro-ondes/matière et restent peu utilisées pour des applications industrielles.

- **Cavités multimode :**

Ce sont des enceintes de plus grandes dimensions que les cavités monomodes que l'on peut trouver sous différentes formes cylindrique ou parallélépipédique. Des simulations numériques montrent que la distribution de la norme du champ électrique dans une cavité parallélépipédique est assez complexe (Figure 22 b)). Dans ce cas, les ondes se propagent depuis le générateur via le guide d'ondes jusqu'à la cavité. Dans la cavité, des réflexions multiples sur les parois conductrices conduisent à une distribution du champ hétérogène. Compte tenu de cette hétérogénéité, le positionnement d'un échantillon n'est pas possible sur un ventre du champ électrique. Pour homogénéiser la distribution du champ, des brasseurs d'ondes (hélices ou pales métalliques) ou un plateau tournant sur lequel est positionné l'échantillon peuvent être utilisés. Ces deux dispositifs assurent un chauffage homogène de tout l'échantillon. L'avantage principal des cavités multimode est de pouvoir traiter des échantillons de plus grande taille que dans une cavité monomode.

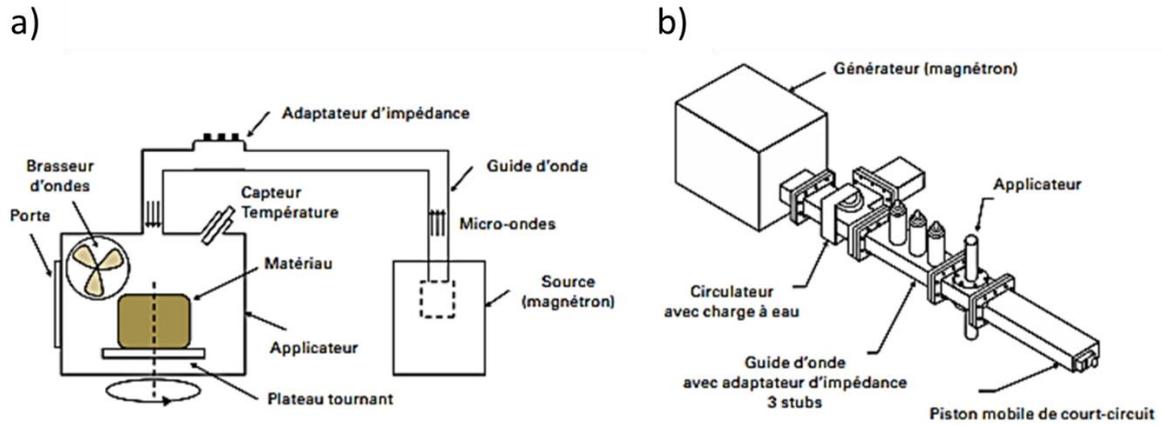


Figure 21 : Cavités de chauffage micro-ondes a) multimode et b) monomode [63]

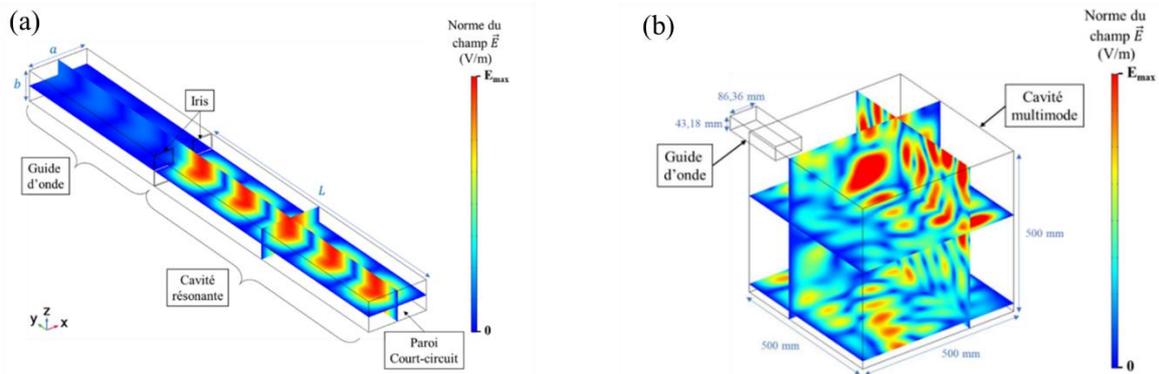


Figure 22 : Simulation de la répartition de l'intensité du champ électrique dans une cavité a) monomode résonante 2,45 GHz et b) multimode [64]

Dans un four conventionnel, les parois intérieures sont revêtues de briques réfractaires limitant les pertes thermiques et assurant des températures élevées. Le chauffage dans un four micro-ondes comme on l'a vu s'effectue via le matériau, il est donc nécessaire de limiter ses pertes thermiques pour permettre un chauffage à haute température. Quel que soit le type de cavité, il est indispensable d'introduire un système d'isolation pour permettre le frittage à haute température des matériaux. Les matériaux constitutifs de ce système doivent respecter plusieurs critères : une transparence aux micro-ondes pour ne pas perturber le champ autour de l'échantillon, une faible dilatation thermique, une faible conductivité thermique et une inertie chimique.

Le système d'isolation contient généralement un ou plusieurs suscepteurs à proximité de l'échantillon assurant le chauffage dès les basses températures des matériaux transparents aux micro-ondes ou faiblement absorbants. La géométrie, les dimensions et le positionnement du

suscepteur ont un effet sur la distribution du champ dans la cavité et par conséquent sur le chauffage de l'échantillon. Plusieurs formes de suscepteur ont été testées : poudre [65], tube [66], tige (picket fence arrangement) [10], plaque [67] et anneau [68], ces deux derniers étant les plus utilisés. L'efficacité du chauffage du suscepteur dépend aussi de son positionnement par rapport au champ électrique. Ainsi, Ghorbel *et al.* ont constaté une différence de température atteinte par des suscepteurs positionnés parallèlement ou perpendiculairement au champ électrique dans une cavité monomode [69]. Enfin, le matériau constitutif du suscepteur a aussi une influence importante. Dans la majorité des cas, le carbure de silicium est utilisé en raison de ses propriétés diélectriques favorables [70,71]. En revanche, la conductivité électrique élevée à haute température du carbure de silicium le rend moins performant en raison de l'écrantage créé vis-à-vis de l'onde électromagnétique [72]. La zircone a aussi été utilisée comme matériau suscepteur. En plus d'avoir des propriétés diélectriques intéressantes, elle présente l'avantage d'avoir une plus faible conductivité électrique que le carbure de silicium [72,73].

III. Frittage micro-ondes de l'alumine, la zircone et leurs composites

L'alumine et la zircone étant les céramiques techniques les plus étudiées et utilisées, c'est naturellement que de nombreux auteurs se sont tournés vers ces matériaux pour l'étude du frittage micro-ondes. Dans cette partie, les principaux éléments issus de la littérature concernant le frittage micro-ondes de ces matériaux seront mis en avant.

1. Etude de la densification par micro-ondes des matériaux

De nombreuses études concernant le frittage micro-ondes se sont intéressées à la caractérisation des matériaux frittés, en particulier les densités finales et la microstructure [74–77]. Dans ce cas, les études consistent à tester différents cycles thermiques et cellules de frittage (système d'isolation thermique) dans le but de densifier au maximum les matériaux et optimiser la microstructure finale.

Les résultats montrent que les microstructures obtenues par frittage micro-ondes présentent généralement des tailles de grains plus fines pour des taux de densification équivalents au frittage conventionnel [78,79]. Les traitements thermiques micro-ondes sont souvent comparés à des traitements thermiques conventionnels. Des échantillons denses avec des microstructures fines sont obtenus par frittage micro-ondes avec des vitesses de chauffage plus élevées et des durées de palier plus courtes qu'en frittage conventionnel [10,78–81]. Certains auteurs mentionnent la possibilité d'obtenir des caractéristiques équivalentes avec une température de frittage plus basse

en chauffage micro-ondes qu'en conventionnel. Ils concluent généralement à l'abaissement de l'énergie d'activation associée au mécanisme de frittage [82,83]. D'autres ont émis l'hypothèse de l'existence de mécanismes de densification spécifique au micro-ondes. Un premier mécanisme résulterait d'une densité de champs plus élevée aux joints de grains conduisant à un échauffement local plus intense [84,85]. La température plus élevée aux joints de grains favoriserait alors la densification. La deuxième hypothèse est relative à un mécanisme de diffusion non thermiquement activé [86,87]. Dans cette hypothèse, le champ électromagnétique perturberait le mouvement des particules chargées et par conséquent générerait une force additionnelle qui participerait à la diffusion au sein du solide.

Ces conclusions doivent être prises avec précaution car la mesure de température est délicate dans le cas du frittage micro-ondes [88,89]. En effet, l'utilisation d'un thermocouple est rendue impossible à cause de son interaction avec le champ électromagnétique [89]. Cela conduit à utiliser un système de mesure de température externe à la cavité. L'utilisation d'un pyromètre est basée sur les lois d'émission du corps noir et requiert une étape préalable de calibration pour déterminer l'émissivité de la surface de l'échantillon dans son environnement tout au long du cycle thermique. Or, de nombreuses publications ne détaillent pas leurs protocoles de mesure de température en micro-ondes, voire mentionnent l'utilisation d'un thermocouple. Par ailleurs, malgré un protocole de calibration, la comparaison des températures mesurées par thermocouple et pyromètre est tout de même limitée par la différence de principes physiques sur lesquels reposent ces deux appareils.

Dans le frittage micro-ondes, les conditions de frittage en terme de procédé sont souvent différentes, ce qui rend difficilement comparables les résultats issus de la littérature. En effet, des cavités monomodes ou multimodes sont utilisées en mode hybride ou direct avec des générateurs de fréquences différentes, les cycles thermiques sont souvent différents et les échantillons sont placés dans des cellules de frittage dont la composition et le design sont également différents.

Des développements d'instrumentation ont été réalisés sur les cavités afin de suivre le retrait dimensionnel des échantillons lors d'un traitement thermique. Cela a permis d'obtenir des courbes dilatométriques concernant l'alumine [82] et les composites ZTA [90]. Ces courbes montrent un décalage de la densification à des températures plus faibles pendant le stade intermédiaire pour le frittage micro-ondes. Elles ont permis de calculer des valeurs d'énergie d'activation plus faibles qu'en frittage conventionnel [82,83].

Ces travaux expérimentaux ont été complétés ces dernières années par des travaux de modélisation et simulation numérique. Certains travaux ont consisté à simuler la propagation du champ dans une cavité micro-ondes et la distribution de température au sein d'une pièce au cours de son chauffage [69]. D'autres auteurs se sont intéressés à la simulation du retrait par la prise en compte du chauffage par micro-ondes et des déformations mécaniques induites [91,92].

2. Influence du matériau sur le frittage micro-ondes

Comme on vient de le voir, le chauffage micro-ondes résulte de l'interaction directe du matériau avec le champ électromagnétique. Par conséquent, la composition et les propriétés du matériau ont une influence sur le chauffage et donc le frittage.

L'interaction du champ électromagnétique avec le matériau dépend principalement de ses propriétés diélectriques et électriques. Ces propriétés dépendent de la température. Pour l'alumine et la zircone, les valeurs de ϵ' et ϵ'' ainsi que leurs évolutions sont très différentes [93]. L'alumine est considérée comme transparente aux micro-ondes dans tout le domaine de température car les valeurs de ϵ'' sont très faibles [51,67,94]. Son frittage nécessite un chauffage hybride. Quant à la zircone dopée à l'yttrium (3Y-TZP), ses propriétés diélectriques varient fortement avec la température (Figure 23). En particulier, les valeurs de ϵ'' augmentent avec la température. Au-delà d'une certaine température, notée température critique T_c , on constate une augmentation brutale de ϵ'' [95–97]. Le matériau devient très absorbant et peut s'échauffer de manière incontrôlée (Figure 23) [91,95,98]. Pour cette raison, la zircone est également frittée dans des conditions de chauffage hybride, à l'aide d'un suscepteur dans le but de suivre le cycle thermique imposé.

Compte tenu des différences de propriétés entre l'alumine et la zircone, on peut s'attendre à un meilleur contrôle du cycle thermique dans le cas des composites alumine/zircone. Quelques auteurs se sont intéressés au frittage micro-ondes des composites ZTA [90,99–101] et ATZ [102,103]. Les caractérisations microstructurales des échantillons frittés ont principalement été étudiées en les comparant aux résultats d'un frittage conventionnel. Comme en conventionnel, les matériaux composites ont pu être totalement densifiés avec un affinement de la microstructure comparativement aux matériaux monolithiques. De plus, dans le cas des composites à matrice alumine, l'addition de la zircone décale les courbes de densification vers les plus hautes températures quel que soit le mode de frittage [90,104]. Comme pour l'alumine et la zircone monolithiques, plusieurs auteurs ont observé un décalage des courbes de densification vers les

plus basses températures dans le cas du frittage micro-ondes, par rapport au frittage conventionnel [90,93]. En particulier, Samuels *et al.* [93] ont constaté que la différence de densité obtenue entre frittage micro-ondes et frittage conventionnel pour une température donnée est d'autant plus importante que la quantité de la zircone est élevée dans le composite. Cette observation a surtout été faite pour les densités relatives finales comprises entre 80 et 90 % correspondant à la fin du stade intermédiaire.

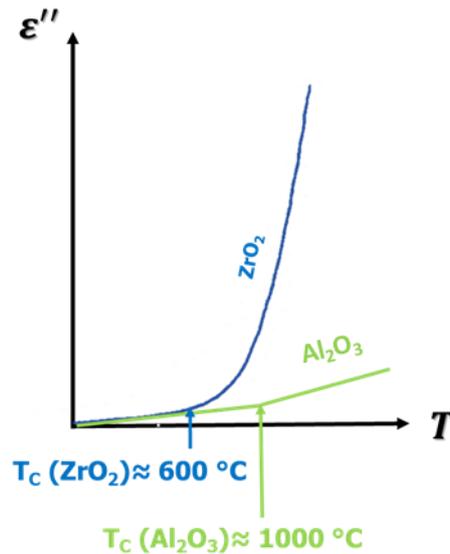


Figure 23 : Graphe schématisant de l'évolution de ϵ''_{ZrO_2} et $\epsilon''_{Al_2O_3}$ en fonction de la température.

Le comportement diélectrique des matériaux des zircons yttriés est lié à la nature et la concentration des défauts ponctuels résultants du dopage de la zircone [105,106]. Comme expliqué précédemment, différentes zircons stabilisées peuvent être obtenues en utilisant différents types et concentrations de dopants (ex : cation trivalent ou tétravalent). Ainsi, différents comportements au chauffage et au frittage micro-ondes peuvent être attendus en fonction de la zircone considérée. Très peu d'auteurs se sont intéressés à cette question et ont comparé le comportement au frittage de zircons dopés différemment. Dans les quelques études existantes, les auteurs ont étudié le frittage micro-ondes de la zircone yttriée avec différents teneurs en yttrium [81,88,107]. Nightingale *et al.* [107] ont fritté des échantillons de zircons 3Y-TZP et 8Y-FSZ en conventionnel et en micro-ondes avec différents cycles thermiques. Ils ont constaté une légère différence de comportement entre les matériaux : les trajectoires de frittage en conventionnel et en micro-ondes sont identiques pour la 8Y-FSZ tandis qu'elles sont légèrement différentes pour la 3Y-TZP. Wang *et al.* [88] ont fritté des échantillons de zircons 3Y-TZP et 10Y-FSZ dans un dispositif hybride permettant de faire varier la fraction de puissance

micro-ondes incidente. Ils ont constaté que l'écart de densité entre les deux zircons augmentait avec la puissance micro-ondes fournie. La meilleure densification est attribuée par ces auteurs à une concentration en lacunes d'oxygène plus élevée dans le réseau cristallin de la 10Y-FSZ. Reidy *et al.* [81] ont fritté des échantillons de zircons TZP avec un taux de Y_2O_3 variant de 2 à 6 mol% en frittage conventionnel et micro-ondes. Ils ont constaté un effet bénéfique des micro-ondes sur la densification surtout aux faibles teneurs en dopant (≤ 3 mol%).

Quelques études peuvent être citées concernant le frittage micro-ondes de la zircone Ce-TZP [108,109]. Lors de frittage micro-ondes d'une zircone 12Ce-TZP réalisés en condition réductrice ou oxydante, Janney *et al.* [109] ont constaté une meilleure densification en condition oxydante. Les auteurs ont fait le lien entre le comportement des matériaux sous micro-ondes et les contributions des conductivités électronique et ionique selon l'atmosphère de frittage. Plus récemment, Ling *et al.* [108,110] ont étudié le frittage micro-ondes de la zircone Ce-TZP avec différents teneurs en cériine. Les auteurs ont obtenu des échantillons totalement densifiés à une température relativement basse (900 °C pendant 1h de palier) en l'absence de cériine et des densités décroissantes pour un taux de cériine croissant, mais des doutes persistent sur ces résultats en raison de l'absence de détails sur le protocole expérimental de frittage.

D'autres publications rapportent des résultats concernant le frittage micro-ondes de zircone yttrée co-dopée avec d'autres cations : fer [111], cuivre [112] et lanthane [113]. Dans ces travaux, les propriétés mécaniques et fonctionnelles des pièces frittées ont été caractérisées et ne présentent pas de différences significatives avec un chauffage conventionnel.

Au-delà de ces travaux sur les zircons dopés, on peut aussi mentionner ici les travaux de Zuo *et al.* qui ont porté sur l'alumine dopée au magnésium [68]. La comparaison des courbes dilatométriques (conventionnelles et micro-ondes) de différentes alumines (pure et dopée avec différents taux de magnésium) montrent un effet bénéfique de la présence du dopant sur le frittage micro-ondes, notamment sur la densification, en particulier dans le stade intermédiaire de frittage. Comme d'autres auteurs, Zuo *et al.* [68] proposent une explication basée sur l'augmentation de la concentration des défauts ponctuels dans le réseau cristallin de l'alumine, en présence de magnésium.

Enfin, concernant les composites, Khalid *et al.* ont comparé le comportement en frittage micro-ondes de deux composites ZTA : alumine/3Y-TZP et alumine/8Y-FSZ [83]. En utilisant la méthode CHR (Constant Heating Rate), ils ont obtenu des valeurs d'énergies d'activation pour

le frittage micro-ondes plus faibles que celles issues de la littérature pour le frittage conventionnel. L'énergie d'activation pour le composite alumine/3Y-TZP est plus élevée que pour le composite alumine/8Y-FSZ, confirmant des résultats connus pour le frittage conventionnel.

3. Influence de l'architecture sur le frittage MO

La mise en forme par fabrication additive des matériaux céramiques a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années. Dans la majorité des cas, l'objectif principal a porté sur la maîtrise des conditions d'impression des pièces. Dans tous les cas, la technique de consolidation utilisée a été le frittage conventionnel. Pour l'instant, peu d'études se sont focalisées sur la combinaison des techniques de fabrication additive et de frittage rapide. Ceci présenterait l'intérêt d'associer les avantages de ces deux familles de procédés : économie de matière première, réduction de la durée totale du procédé d'élaboration et économie d'énergie consommée.

Wu *et al.* ont fritté par micro-ondes des pièces macroporeuses en hydroxyapatite (de type scaffold) mises en forme par robocasting [114]. Ils ont obtenu des pièces denses avec des microstructures très fines en réduisant la durée du cycle de frittage (vitesse de chauffage de 40 °C/min et palier de 30 min à haute température contre 4 °C/min et 2h de palier pour un frittage conventionnel). Tarafder *et al.* ont élaboré des « scaffolds » en phosphate tricalcique par la méthode de binder jetting (impression par pulvérisation de liant) en faisant varier la taille des macropores [115]. Ces échantillons densifiés par frittage micro-ondes présentent une densité élevée associée à une bonne résistance à la compression. Peroglio *et al.* ont testé différents cycles thermiques par chauffage micro-ondes pour optimiser la densification de pièces cylindriques pleines en porcelaine, mises en forme par robocasting [116]. Ils ont constaté que les matériaux avaient les mêmes microstructures et présentaient la même composition en phases cristallines que ceux obtenus en chauffage conventionnel. La technique DLP a été associée au chauffage micro-ondes par Curto *et al.* pour le frittage d'échantillons macroporeux en alumine [51]. Le frittage réalisé en cavité monomode a permis d'atteindre des vitesses de chauffage élevées (250 °C/min). Toutefois, les densités relatives maximales atteintes sont éloignées de la densité théorique et plus faibles qu'en frittage conventionnel (93 %T.D. et 98 %T.D. respectivement par frittage micro-ondes et conventionnel).

Ces quelques études mettent en avant l'intérêt du frittage micro-ondes pour densifier rapidement des pièces architecturées présentant des propriétés fonctionnelles et mécaniques au moins équivalentes à celles obtenues par chauffage conventionnel.

IV. Bilan et démarches scientifiques proposées

Ce chapitre a permis de présenter en détail les derniers travaux sur le frittage micro-ondes des matériaux céramiques. Ce procédé de frittage permet aujourd'hui de densifier les matériaux et d'obtenir des propriétés équivalentes à celles obtenues par frittage conventionnel tout en réduisant la durée totale du procédé. Ceci a été rendu possible par de nombreux travaux autour de l'optimisation du procédé lui-même : conception des cavités et des cellules de frittage, contrôle des cycles thermiques en améliorant la mesure de température, instrumentation du dispositif pour réaliser des suivis dilatométriques. Ainsi, de nombreuses études ont consisté à comparer les propriétés des matériaux frittés par chauffage micro-ondes et conventionnel. Au-delà de ces aspects liés au procédé, le chauffage micro-ondes résulte directement de l'interaction rayonnement-matière, dont la théorie a été présentée. L'interaction rayonnement-matière dépend elle-même des propriétés physiques des matériaux. Il apparaît donc essentiel de bien comprendre les interactions rayonnement-matière pour mieux maîtriser le frittage des matériaux. La revue bibliographique montre que l'influence des différentes caractéristiques des matériaux sur le chauffage micro-ondes n'est pas totalement comprise. Cette thèse se propose d'apporter des éléments supplémentaires pour la compréhension des interactions rayonnement-matière. Dans ce but, ces travaux se sont appuyés sur l'utilisation de l'alumine et de la zircone. Ces matériaux sont particulièrement intéressants car ils présentent des propriétés diélectriques différentes (tangente de pertes). Le frittage micro-ondes des composites associant ces deux matériaux présente un intérêt particulier sur cette thématique de la compréhension du chauffage micro-ondes. De plus, les spécificités de la zircone en terme de variabilité de compositions chimiques et de structures cristallines amènent la possibilité de faire varier l'interaction rayonnement-matière pour un même matériau de base.

Le développement des procédés de mise en forme par fabrication additive des céramiques ouvre des perspectives sur l'élaboration de structures architecturées de plus en plus complexes (notamment en terme de porosités et d'épaisseurs de parois). Le comportement en chauffage micro-ondes peut présenter des spécificités par rapport à des pièces pleines et de géométrie simple (type pastille). A ce jour, cette problématique n'a pas fait l'objet d'études approfondies dans la littérature.

Ce travail de thèse s'inscrit dans une démarche expérimentale. Cela nécessite dans un premier temps une maîtrise du dispositif de chauffage et des instrumentations associées (mesure de température, suivi dilatométrique, contrôle des puissances micro-ondes). Puis, dans un deuxième temps, via l'application de conditions de frittage différentes, les matériaux ont été frittés et analysés par différentes méthodes de caractérisation (diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage).

Dans le chapitre suivant, les matériaux étudiés, les protocoles expérimentaux de mise en forme et de frittage ainsi que les méthodes de caractérisation seront présentés en détails. En particulier, le dispositif utilisé pour le frittage micro-ondes sera décrit : la cavité et la cellule de frittage, les instrumentations utilisées pour le suivi dilatométrique et la mesure de température.

Par la suite, les résultats seront présentés en trois chapitres. Comme évoqué précédemment, les travaux ont porté à la fois sur l'effet des matériaux et de l'architecture sur l'interaction rayonnement-matière. Les aspects liés aux matériaux seront traités dans les chapitres III et IV tandis que la partie liée à l'architecture sera abordée dans le dernier chapitre.

Le chapitre III porte sur l'étude des effets de différents éléments de la cellule de frittage sur la densification et la microstructure de l'alumine et de la zircone 3Y-TZP. Plusieurs configurations de cellules de frittage ont été testées afin d'évaluer le rôle de chaque élément constitutif. Ce chapitre est présenté sous forme d'un article scientifique qui a été publié dans le journal *Ceramics International* [117].

Le chapitre IV s'intéresse à l'effet de la composition du matériau à fritter sur l'interaction rayonnement-matière. D'une part, le comportement de différentes zircones a été étudié. D'autre part, différents composites alumine/zircone ont été préparés avec :

- Différentes teneurs en zircone 3Y-TZP,
- Différentes zircones variant par la nature et la quantité de dopant introduit.

Pour cela, les matériaux frittés ont été caractérisés. De plus, leur comportement au chauffage a été étudié via l'analyse des courbes de puissances (dans le cas de cycles thermiques contrôlés) et via des essais de chauffage en cavité monomode. Des échantillons de même composition ont été frittés dans un four conventionnel pour servir de références.

Le dernier chapitre présente les essais de frittage micro-ondes d'échantillons de zircone 3Y-TZP pleins (cylindre) et structurés (scaffold) mis en forme par Digital Light Processing. Ces mêmes

types d'échantillons ont aussi été traités dans un four conventionnel. Les matériaux frittés ont fait l'objet de différentes caractérisations : densité, microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X. Comme pour le chapitre III, ce chapitre se présente sous la forme d'un article publié dans le journal *Ceramics International* [118].

Chapitre II Matériaux et Méthodes

Dans ce chapitre, nous allons exposer les matériaux et méthodes utilisés dans cette étude. Une première partie sera consacrée à la présentation des poudres d'alumine, des zircons et des composites. Une deuxième partie traitera des techniques de mise en forme utilisées : le pressage et la DLP. Les cycles thermiques utilisés pour fritter les pièces seront détaillés. Tout le dispositif de frittage micro-ondes et l'instrumentation associée seront décrits.

Les échantillons frittés ont fait l'objet de différentes caractérisations : la mesure de densité par poussée d'Archimède, les microstructures par imagerie en microscopie électronique à balayage (MEB), et la nature des phases cristallines par diffraction des rayons X (DRX).

I. Mise en forme de pastilles pleines par pressage

1. Présentation des poudres commerciales

Des poudres commerciales ont été choisies pour la mise en forme des pièces par pressage. Leurs principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau 3. La poudre d'alumine est une poudre BMA15 de Baikowski, elle présente une surface spécifique élevée et une structure cristalline de type α . Les quatre poudres de zircon choisies permettent d'avoir un panel de composition et de phase cristalline variées : une zircon non dopée, deux zircons yttriés avec deux concentrations en Y_2O_3 différentes et une zircon cériée. Les deux zircons yttriés présentent deux structures cristallines différentes alors qu'elles ont le même dopant (cation Y^{3+} trivalent). Les zircons 3Y-TZP et 10Ce-TZP ont les mêmes structures cristallines bien que la nature des dopants diffère (cations Y^{3+} et Ce^{4+} de valences différentes).

Tableau 3 : Caractéristiques des poudres utilisées (données fournisseur)

	$\alpha-Al_2O_3$	ZrO_2	3Y-TZP	8Y-FSZ	10Ce-TZP
Fournisseur	Baikowski	TOSOH	TOSOH	TOSOH	DAICHI
Phase cristalline	Alumine α	Monoclinique	Quadratique + traces de monoclinique	Cubique	Quadratique + monoclinique
Densité théorique (g/cm^3)	3,978	5,86	6,07	5,90	6,25
Surface spécifique (m^2/g)	15	16	14,9	13,3	10-15
Taille des particules (nm)	125	40	90	76	-

2. Formulation des suspensions et atomisation

Afin de réaliser des composites alumine/zircone, les poudres commerciales ont été mélangées dans une suspension aqueuse. La dispersion de la poudre d'alumine dans l'eau a fait l'objet d'une optimisation via des caractérisations viscosimétriques. L'optimisation de la suspension a été réalisée par la recherche d'un minimum de la viscosité pour un taux de matière sèche de 60 % vol en faisant varier la teneur en dispersant. Le dispersant choisi est un polyacrylate qui permet une stabilisation électrostatique (DARVAN CN, Vanderbilt minerals, LLC).

La viscosité a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre à rotation (ROTOVISCO RV12, HAAKE) dont le système de mesure est équipé d'une cellule à cylindres coaxiaux. Le gradient de vitesse imposé est présenté dans la Figure 24. Afin d'observer la réversibilité ou non du comportement rhéologique de la suspension, les mesures sont faites avec une vitesse de cisaillement croissante puis décroissante après un palier d'une minute à vitesse constante. La valeur de la viscosité est ensuite calculée à partir de la valeur de la contrainte de cisaillement mesurée pour la vitesse de cisaillement de 200 s^{-1} .

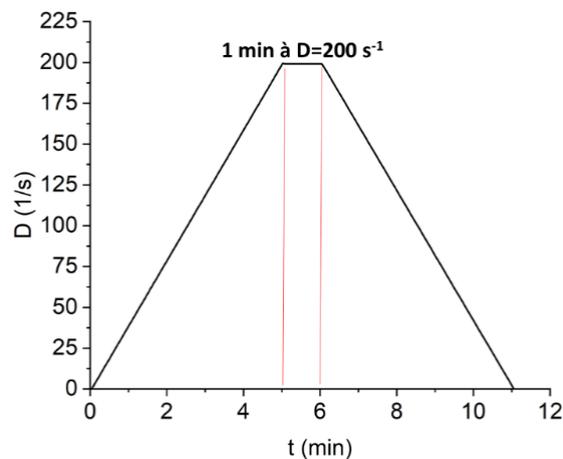


Figure 24 : Cycle de la vitesse de cisaillement appliquée en fonction du temps

La Figure 25 présente l'évolution de la viscosité pour des suspensions d'alumine en fonction du taux de dispersant (% massique par rapport à la masse de poudre dans la suspension). Le pH de la suspension est maintenu à une valeur de 10 par l'ajout d'une solution d'ammoniac. Les mesures de viscosité montrent pour la suspension d'alumine qu'une teneur de 2,7 % m de dispersant permet d'obtenir une viscosité minimale. Les mêmes conditions de dispersion ont été utilisées pour préparer les suspensions des mélanges alumine/zircone.

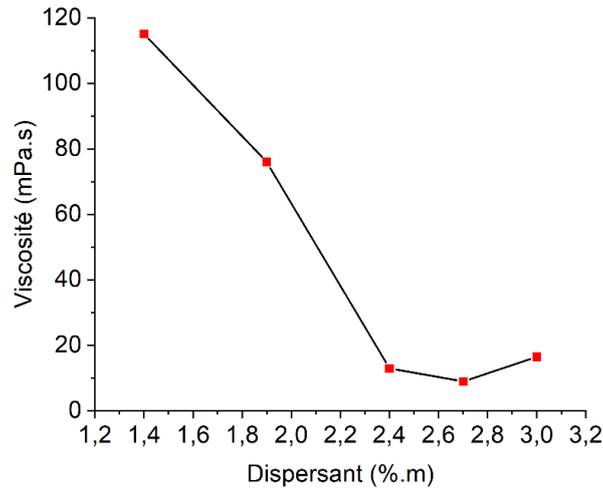


Figure 25 : Viscosité en fonction du taux du dispersant pour une suspension d'alumine

Après la dispersion et avant l'atomisation des suspensions, un liant, le polyvinyl alcool (PVA) (Rhodoviol 4/ 125; Prolabo, France) et un plastifiant, le polyéthylène glycol (PEG) (Prolabo, France) ont été ajoutés aux suspensions. Des teneurs de 2%.m en PVA et 1%.m en PEG (par rapport à la masse de matière sèche) ont été choisies. Par la suite, les suspensions ont été homogénéisées en tourne-jarre avec des billes de zircone de 2 mm de diamètre (150 ml ajoutées dans la jarre) pendant une nuit (18h). A l'issue de cette étape, les barbotines ont été séchées par atomisation (atomiseur Buchi Mini Spray Dryer B-190) en vue du pressage des poudres.

Le Tableau 4 présente les différentes compositions mises en œuvre à partir des poudres initiales d'alumine et de zircone, et la nomenclature utilisée pour nommer ces composites. Les composites élaborés ont des teneurs en zircone de 10 ou 20 %vol pour lesquels la densité théorique varie en fonction de la teneur en alumine et du type de la zircone utilisée.

Tableau 4 : Nomenclature, composition et densités théoriques des matériaux composites d'alumine (A)-zircone (Z, 3Y-TZP, 8Y-FSZ, 10Ce-TZP)

	Compositions				$\rho_{th}(g/cm^3)$	
	ZrO ₂	3Y-TZP	8Y-FSZ	10Ce-TZP		
A-10-3Y-TZP		10 %vol			90 %vol	4.19
A-20-Z	20 %vol				80 %vol	4.36
A-20-3Y-TZP		20 %vol			80 %vol	4.40
A-20-8Y-FSZ			20 %vol		80 %vol	4.37
A-20-10Ce-TZP				20 %vol	80 %vol	4.39

3. Mise en forme des poudres atomisées

Les échantillons ont été mis en forme par pressage uniaxial puis isostatique afin d'obtenir des pastilles cylindriques. Le pressage uniaxial est réalisé à l'aide d'une machine électromécanique de traction/compression (Modèle 5584, INSTRON, Etats-Unis) équipée d'un capteur de force de 300 kN. Une pression maximale de 50 MPa est appliquée avec une vitesse de déplacement de la traverse de 0,1 mm/min. Deux matrices carbures de 8 et 12 mm de diamètre ont été utilisées pour mettre en forme des échantillons destinées au frittage conventionnel (CV) et micro-ondes (MO) respectivement (le choix de ces deux diamètres est lié aux différents portes-échantillons utilisés pour le frittage CV et MO : dilatomètre et creuset respectivement). La seconde étape de pressage, isostatique à 300 MPa, permet l'augmentation de la densité à crû et assure une homogénéité de densité dans les pastilles. Les masses volumiques après mise en forme sont calculées à partir de la pesée et des mesures au pied à coulisse des dimensions des échantillons (Équation 7).

$$\rho = \frac{4 m}{\pi \varnothing^2 e} \quad \text{Équation 7}$$

avec m , la masse de l'échantillon crû, \varnothing , son diamètre et e , son épaisseur.

La densité relative initiale obtenue après ces étapes de pressage est de l'ordre de $50 \pm 0,7$ % T.D.

II. Mise en forme de pastilles par DLP

Dans le but d'étudier l'influence de l'architecture des échantillons sur le frittage micro-ondes, des échantillons ont été mis en forme par DLP. Ces échantillons, de forme simple (cylindre plein) et complexe (scaffold) ont été élaborés à partir d'une zircone de type 3Y-TZP. La Figure 26 montre une image d'échantillon de type « lattice », élaboré dans le cadre de cette thèse. Ces matériaux ont été élaborés au laboratoire LINCE du Politecnico de Turin.



Figure 26 : Image des échantillons de 3Y-TZP structurés après impression par DLP

Les échantillons denses et complexes de dimension 15 x 4 mm (diamètre x hauteur) ont été conçus à l'aide du logiciel AutoCAD. Dans les pièces de type lattice, chaque couche est constituée de cordons parallèles les uns par rapport aux autres et ces cordons sont perpendiculaires aux cordons de la couche située en-dessous. Dans une même couche la distance entre deux cordons parallèles est de 0,8 mm. Les pièces présentent une fraction volumique de macro-porosité de 50%.

Les échantillons ont été mis en forme à partir d'une suspension commerciale (Admatec Europe BV, Pays-Bas). Cette suspension contient une résine photo-polymérisable avec environ 74,6 % de charge en poudre de céramique. Les pièces ont été imprimées à l'aide de l'appareil ADMAFLEX 130 (ADMATEC Europe BV, Pays-Bas) dans lequel la suspension céramique est étalée sur une feuille de plastique puis photo-polymérisée à l'aide d'un projecteur UV fonctionnant à 405 nm. Les paramètres d'impression ont été fixés comme suit : 30 μm , 400 % (équivalent à 26,23 mW/cm^2) et 1500 ms, pour respectivement l'épaisseur des couches, la puissance LED et le temps d'exposition.

Après l'impression, les échantillons ont été d'abord immergés dans de l'eau dé-ionisée à environ 40 °C pendant 24 heures pour éliminer toute matière supplémentaire puis, séchés dans une étuve à 70 °C pendant 6 h.

III. Le déliantage thermique

Avant l'étape de frittage, il est nécessaire d'éliminer les additifs organiques introduits pour la mise en forme (liant et plastifiant). Cette étape de déliantage peut être réalisée soit chimiquement, par catalyse ou encore par traitement thermique. C'est une étape critique car elle conduit à fragiliser la pièce après l'élimination de la matière organique. Pour cela, les conditions de déliantage doivent être parfaitement contrôlées. Aussi, pour le déliantage thermique qui a été mis en œuvre dans ce travail, les rampes et les paliers de température ont été ajustés pour chaque type d'échantillons mis en forme, par pressage et DLP.

Pour les échantillons mis en forme par pressage, le déliantage thermique des échantillons est réalisé sous air dans un four résistif (Thermolyne 6000 Furnace). La vitesse de chauffage a été fixée à 1 °C/min jusqu'à 600°C suivie d'un palier de 1h (Figure 27 a)).

Le cycle de déliantage des échantillons mis en forme par DLP (Figure 27 b)) est plus complexe. Ce cycle présente une première rampe de température de 0,4 °C/min jusqu'à 150 °C, suivie d'une

seconde rampe de température beaucoup plus lente de 0,13 °C/min jusqu'à 380 °C. Ce cycle de déliantage se termine par une rampe de température de 1 °C/min jusqu'à 1000 °C. Un dernier palier de 1h à cette température permet de pré-fritter les pièces afin de leur apporter une tenue mécanique suffisante pour être manipulées avant le frittage.

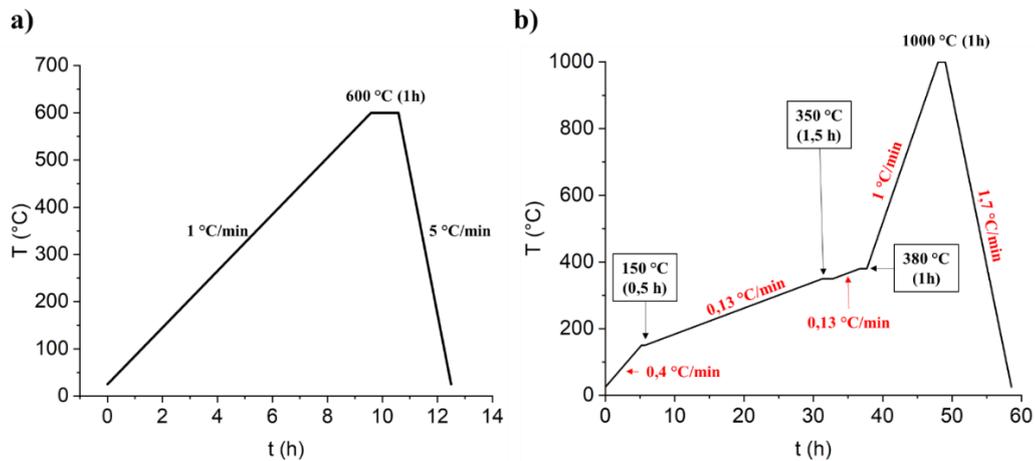


Figure 27 : Cycles de déliantage des échantillons mis en forme par a) pressage et b) DLP

IV. Frittage des échantillons

1. Frittage CV

Les essais de frittage CV ont été réalisés dans un dilatomètre vertical (Setsys 16/18, SETARAM, France) équipé d'un thermocouple de type B. Ce dispositif permet de suivre en continu le retrait dimensionnel de l'échantillon pendant le frittage en suivant la variation de sa hauteur. Dans un premier temps, des essais de dilatométrie ont permis de déterminer le cycle thermique de frittage optimal pour les différents matériaux.

La

Figure 28 présente les courbes de retrait obtenues pour les échantillons Al₂O₃, 3Y-TZP et A-20-3Y-TZP avec un cycle de frittage à 5 °C/min jusqu'à 1650 °C sans palier. Le Tableau 7 présente les cycles thermiques choisis à partir de ces courbes pour les échantillons mis en forme par pressage (pour plus de détails sur le choix des cycles thermiques, voir sous-section numéro 3 page 56). Dans un second temps, le dilatomètre a été utilisé pour réaliser le frittage CV de référence.

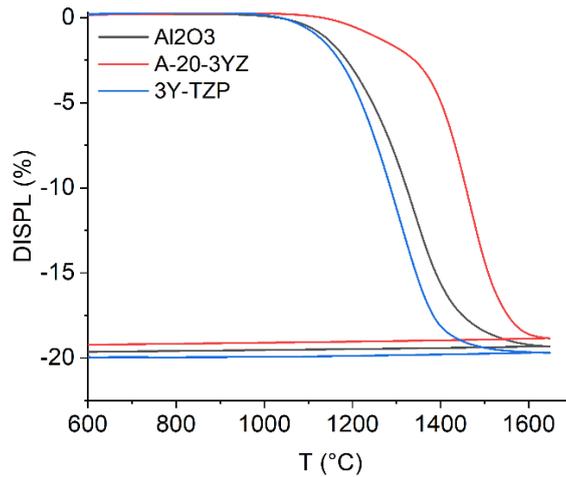


Figure 28 : Exemple de courbes de retrait (DISPL) obtenues pour trois matériaux

2. Frittage MO

a. Description du dispositif

Les essais de frittage MO ont été effectués dans une cavité multimode développée notamment lors des thèses de Daniel Żymełka [119] et Fei Zuo [68] (Figure 29). Ce dispositif est composé d'un générateur équipé d'un magnétron (GMP30K, SAIREM, France), un système de refroidissement, un guide d'ondes et une cavité parallélépipédique (applicateur) de dimensions $430 \times 430 \times 490 \text{ mm}^3$. Cette cavité est équipée de deux cheminées, l'une placée sur la porte en face avant et l'autre sur la face supérieure. Le générateur à magnétron peut fournir une puissance maximale de 3000 W à une fréquence de 2,45 GHz. Une hélice motorisée est disposée à l'intérieur de la cavité afin de brasser les ondes électromagnétiques dans le but d'homogénéiser le champ. Des pistons courts-circuits sont placés à l'entrée de la cavité. Ils permettent la modification de la distribution et de l'intensité du champ à l'intérieur de la cavité pour minimiser la puissance réfléchie à l'extérieur de la cavité. Le dispositif MO est également équipé d'un système de mesure de température sans contact (pyromètre bichromatique LumaSense Technologies, Allemagne) et d'une caméra CCD (SVS-VISTEK, Allemagne) utilisée pour la dilatométrie optique sans contact.

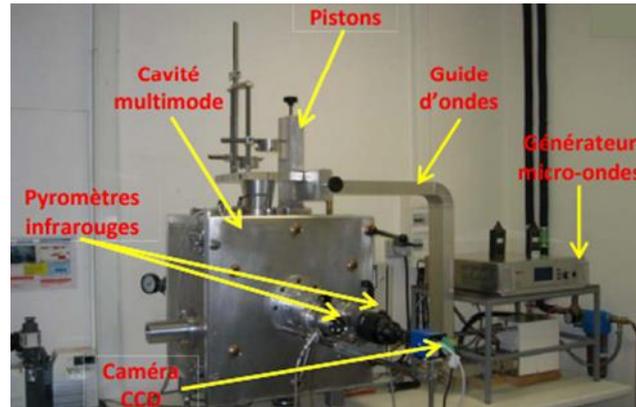


Figure 29 : Dispositif utilisé pour le frittage MO

b. Cellules de frittage

La cellule de frittage utilisée a été mise au point dans le cadre de la thèse de Fei Zuo [68]. Elle est principalement composée d'un matériau réfractaire fibreux qui assure la fonction d'isolant thermique (KVS 184-400, RATH®, Allemagne). Ce matériau a été choisi car il répond aux différentes contraintes imposées par le chauffage MO : la transparence aux MO, la stabilité à haute température (jusqu'à 1800 °C) et la faible conductivité thermique ($0,33 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 1400 °C). Un anneau de SiC est utilisé comme matériau susceptible (Anderman Céramiques). Un tube en mullite à faible perte diélectrique (C610, AMTS, France) permet d'isoler l'échantillon d'irradiations directes provenant du susceptible. L'échantillon est positionné sur deux tiges support en alumine assurant son maintien et limitant le contact avec les matériaux à proximité (tube en mullite ou isolant). A partir de ces éléments, deux configurations (horizontale et verticale) de creuset ont été utilisées. Elles sont décrites ci-dessous :

- **Configuration horizontale**

Cette configuration a été utilisée pour l'étude de frittage des échantillons mis en forme par pressage. Elle est schématisée sur la Figure 30. L'échantillon est positionné sur sa tranche, sur les deux tiges support en alumine, à l'intérieur du tube en mullite (diamètre interne de 20 mm, diamètre externe de 26 mm et une longueur de 75 mm). A l'extérieur de ce tube, se trouve l'anneau de SiC (diamètre interne de 33 mm et diamètre externe de 45mm), qui est placé autour de l'échantillon. Durant sa thèse, Daniel Żymelka [119] a montré que ce positionnement des éléments dans la boîte isolante garantit un chauffage homogène des pièces. Avec cette configuration, la caméra et le pyromètre bichromatique sont positionnés comme indiqué sur la Figure 31 pour mesurer la température et suivre le retrait dimensionnel sur la surface plane de la

pastille, grâce à la cheminée située sur la porte de la cavité et un trou réalisé sur la face avant de la cellule de frittage.

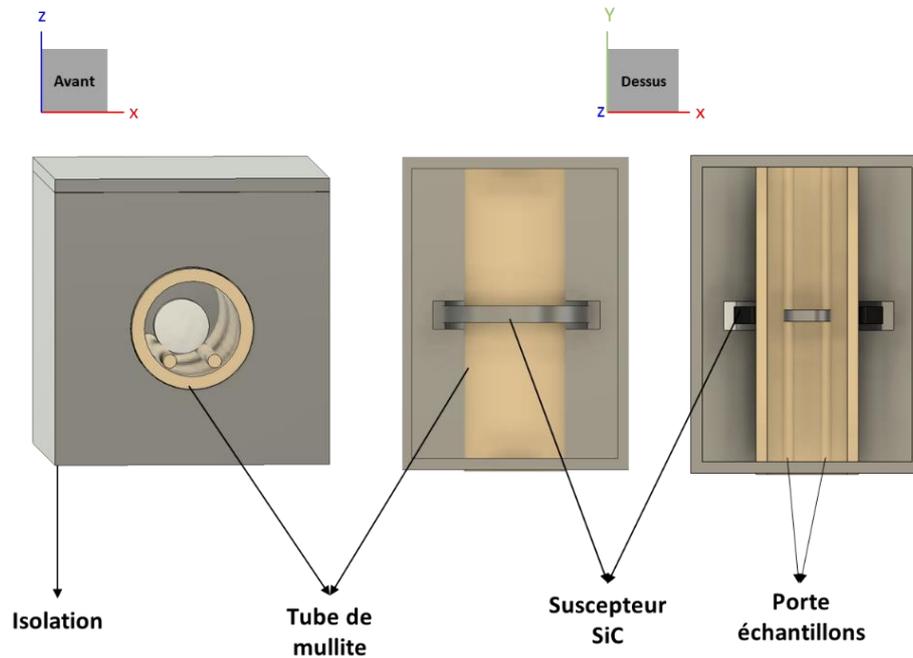


Figure 30 : Schémas de la configuration horizontale de la cellule utilisée pour le frittage des échantillons pressés

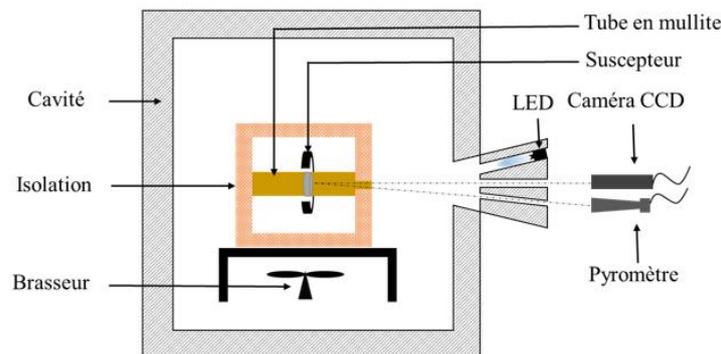


Figure 31 : Vue avant de la cavité avec la configuration horizontale

L'effet des différents composants de cette cellule de frittage a été testé en la modifiant légèrement par rapport à la configuration présentée sur la Figure 30. Trois types de cellules de frittage ont été considérés. Le Tableau 5 présente les différents éléments constituant ces cellules. La cellule nommée SM correspond à la cellule complète présentée à la Figure 30, c'est-à-dire incluant le suscepteur (noté S) et le tube en mullite (noté M). Les deux autres cellules contiennent chacune

un élément en moins : la cellule S contient le suscepteur mais pas le tube en mullite et la cellule M contient le tube en mullite mais pas le suscepteur. Ces trois cellules ont été utilisées pour fritter des échantillons d'alumine et de zircone 3Y-TZP. Les résultats de cette étude seront présentés dans le chapitre III. Par ailleurs, les cellules SM et M ont été utilisées pour étudier l'influence du suscepteur sur le frittage de différents composites alumine/zircone (résultats présentés dans le chapitre IV).

Tableau 5 : Description des éléments des différentes cellules de frittage considérées

Cellule de frittage	Eléments de la cellule
SM	Présence de l'anneau SiC et du tube en mullite
M	Présence du tube en mullite et absence du suscepteur en SiC
S	Présence du suscepteur SiC et absence du tube en mullite

- **Configuration verticale**

La configuration verticale a été développée pour le frittage MO des échantillons mis en forme par DLP. En effet, après le déliantage, la manipulation de ces échantillons s'est avérée très difficile en raison de leur faible densité relative (environ 35% T.D.), liée à la fraction élevée d'additifs organiques nécessaire à la mise en forme par DLP. Par conséquent, le positionnement de ces échantillons dans la cellule de frittage en configuration horizontale a été impossible (trop de manipulations nécessaires pour placer l'échantillon sur sa tranche). Ainsi, les échantillons mis en forme par DLP ont été frittés dans la cellule de frittage présentée sur la Figure 32. Dans cette nouvelle configuration, l'échantillon est simplement posé à plat sur les deux tiges en alumine, toujours dans le but d'éviter un contact avec l'isolant. L'échantillon reste entouré d'un tube en mullite (diamètre interne de 20 mm, diamètre externe de 26 mm et hauteur de 2 cm) et d'un anneau de SiC (mêmes dimensions que dans la cellule précédente) comme dans la configuration horizontale. Le pyromètre est installé en vis-à-vis de la face supérieure du four pour viser la surface plane de l'échantillon, comme indiqué sur la Figure 33.

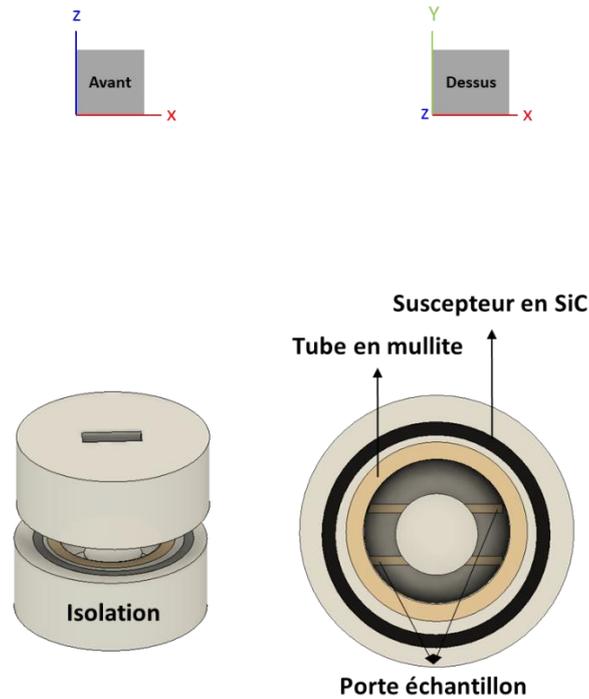


Figure 32 : Schémas de la configuration verticale de la cellule utilisée pour le frittage des échantillons élaborés par DLP

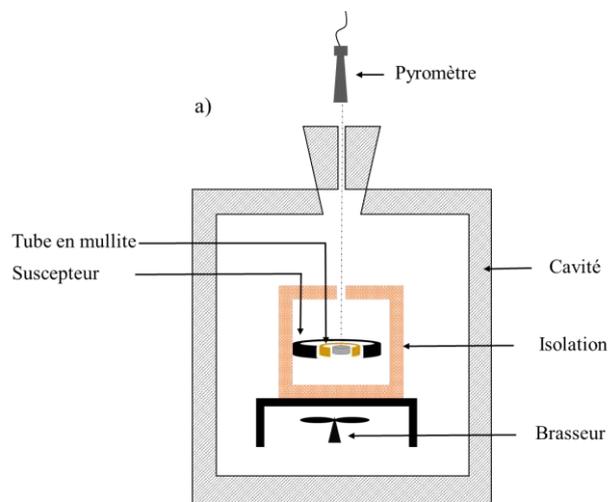


Figure 33 : Vue avant de la cavité avec la configuration verticale

c. Mesure sans contact de la température

La mesure de température est réalisée avec un pyromètre bichromatique (LumaSense technologies, Allemagne), sensible aux longueurs d'ondes 2 et 2,5 μm , permettant des mesures de température entre 250 et 1800 $^{\circ}\text{C}$.

Pour une mesure fiable de la température, une calibration du pyromètre est nécessaire. La méthode choisie repose sur l'utilisation d'étalons à bas point de fusion. Cette méthode a été mise au point durant les travaux de Daniel Žymelka [119] et Fei Zuo [68]. Le but est de mesurer le rapport d'émissivité $k = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$, avec ε_1 et ε_2 les émissivités aux deux longueurs d'ondes pour l'échantillon placé dans le même environnement que celui du frittage. L'étalon choisi est le palladium (Pd) pour deux raisons principales. D'une part, son point de fusion de 1555 °C est proche de la température maximale de frittage des matériaux étudiés. D'autre part, aucune réaction chimique n'a lieu entre le palladium et les matériaux étudiés, ce qui garantit l'absence de formation d'un eutectique (avec un point de fusion différent de celui de l'étalon) qui pourrait mener à une fausse calibration du pyromètre.

Le protocole consiste à chauffer l'échantillon en présence d'une petite quantité d'étalon, placée dans un petit trou à la surface de l'échantillon (Figure 34 a)). Au cours du chauffage, l'étalon est visualisé en continu à l'aide de la caméra CCD. Le pyromètre est positionné de manière à mesurer la température de l'échantillon à proximité de l'étalon. Une fois que l'étalon a atteint son point de fusion (Figure 34 b)), le rapport k du pyromètre IR est recalculé pour que la température mesurée soit égale au point de fusion théorique de l'étalon. Ce protocole est répété pour les échantillons et les différentes cellules utilisées. A titre d'exemple, le Tableau 6 présente quelques valeurs moyennes de k déterminées à partir de trois mesures pour un même matériau et une même cellule de frittage.

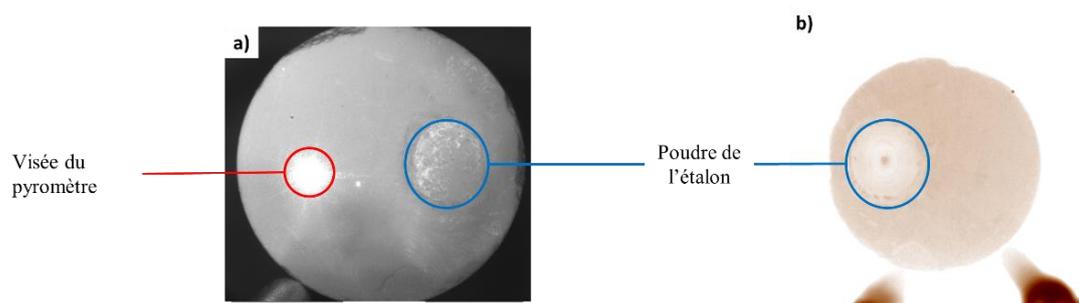


Figure 34 : Positionnement de l'étalon et visée du pyromètre à la surface de l'échantillon : a) à température ambiante et b) à la fusion de l'étalon

Tableau 6 : Valeurs moyennes de k pour différents matériaux et avec différents creusets de frittage

$k = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}$	SM			M		S
	Al ₂ O ₃	3Y-TZP	A-20-3Y-TZP	Al ₂ O ₃	3Y-TZP	3Y-TZP
	1,010	0,955	0,992	1,038	0,959	1,111

d. Dilatométrie optique

Le suivi dilatométrique est réalisé à l'aide d'un système sans contact constitué d'une caméra CCD (SVS-VISTEK, Allemagne) placée à l'extérieur de la cavité, développé dans le cadre de la thèse de Daniel Źymelka [120]. La caméra est placée de manière à visualiser toute la surface plane de l'échantillon pour permettre un suivi du retrait radial. Des LED sont placées sur la cheminée afin d'éclairer l'échantillon pour le visualiser dans le domaine de température pour lequel il ne rayonne pas dans les longueurs d'ondes du visible. A partir d'environ 700 °C, le rayonnement de l'échantillon permet sa visualisation par la caméra sans les LED. Au cours du cycle thermique, des images de l'échantillon sont enregistrées avec une fréquence définie par l'utilisateur. Ces images sont par la suite traitées par un programme LabVIEW élaboré dans le cadre des thèses de Daniel Źymelka et Fei Zuo [120,121]. Ce programme permet la mesure du diamètre des échantillons pour chaque image enregistrée en réalisant une détection du bord de l'échantillon. La Figure 35 présente les différentes étapes de cette détection de bord.

- a) L'utilisateur doit sélectionner deux cercles définissant la zone d'intérêt, où le bord de l'échantillon est susceptible de se situer à l'instant t , en tenant compte de la dilatation et du retrait pendant le cycle de frittage (Figure 35 a)).
- b) Le programme trace des lignes entre les deux cercles définis précédemment appelée « lignes de recherche » (Figure 35 b)).
- c) Le programme détermine le point d'intersection de chaque ligne de recherche avec le bord de l'échantillon par analyse du contraste entre l'échantillon et le fond de l'image (Figure 35 c)).
- d) Le bord de l'échantillon est finalement défini par le contour passant par tous les points obtenus (Figure 35 d)). Le programme recherche le diamètre de ce contour qui correspond au diamètre de l'échantillon puisque celui-ci est cylindrique.

Le programme LabVIEW permet d'obtenir comme données de sortie un fichier avec les diamètres pour chaque image, chacune correspondant à un instant t du frittage et donc à une température T . Ainsi, il est possible de construire des courbes de retrait radial comme en frittage CV.

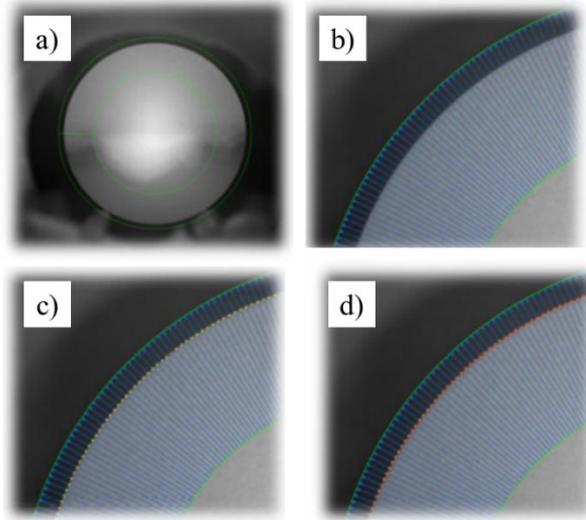


Figure 35 : Méthode de mesure de retrait [119]

Les courbes de retrait obtenues par dilatométrie optique donnent un retrait radial tandis que les courbes obtenues en dilatométrie conventionnelle donnent une variation de la hauteur. Pour pouvoir comparer ces courbes, il est nécessaire de tracer les courbes de densification instantanée. Les densités instantanées sont obtenues à partir de la densité finale de l'échantillon, des dimensions initiales, et des variations dimensionnelles (hauteur pour la dilatométrie conventionnelle et diamètre pour la dilatométrie optique).

L'Équation 8 permet de calculer la densité instantanée dans le cas de la dilatométrie conventionnelle.

$$\rho(t) = \frac{\left(1 + \frac{h_f - h_0}{h_0}\right) \times \left(1 + \frac{D_f - D_0}{D_0}\right)^2}{\left(1 + \frac{h(t) - h_0}{h_0}\right) \times \left(1 + \alpha \frac{h(t) - h_0}{h_0}\right)^2} \times \rho_f \quad \text{Équation 8}$$

avec $\rho(t)$, la densité instantanée de l'échantillon, ρ_f , la densité finale, D_f , le diamètre final, D_0 , le diamètre initial, h_f la hauteur finale, h_0 , la hauteur initiale, $h(t)$ la hauteur instantanée et α , le coefficient d'anisotropie du retrait défini par l'Équation 9. En l'absence de mesure de retrait

radial, malgré le pressage isostatique, les retraits radial et longitudinal peuvent être différents. Ce coefficient doit être pris en compte dans le calcul de la densité instantanée.

$$\alpha = \frac{D_f - D_0}{D_0} \times \frac{h_0}{h_f - h_0} \quad \text{Équation 9}$$

Dans le cas de la dilatométrie optique, un calcul similaire est réalisé en tenant compte de la variation du diamètre. L'Équation 10 donne la densité instantanée dans ce cas.

$$\rho(t) = \frac{\left(1 + \frac{h_f - h_0}{h_0}\right) * \left(1 + \frac{D_f - D_0}{D_0}\right)^2}{\left(1 + \frac{1}{\alpha} * \frac{D(t) - D_0}{D_0}\right) * \left(1 + \frac{D(t) - D_0}{D}\right)^2} * \rho_f \quad \text{Équation 10}$$

Avec $\rho(t)$, la densité instantanée de l'échantillon, ρ_f , la densité finale, D_f , le diamètre final, D_0 , le diamètre initial, h_f , la hauteur finale, h_0 , la hauteur initiale, $h(t)$, la hauteur instantanée et α , le coefficient d'anisotropie du retrait défini par l'Équation 9.

e. Pilotage de la cavité

La réalisation des cycles thermiques avec le dispositif présenté précédemment est entièrement pilotée par un programme LabVIEW créé par Daniel Żymełka [120] et Fei Zuo [121]. Ce programme permet d'enregistrer toutes les données nécessaires : la température mesurée par le pyromètre, les puissances incidente, réfléchie et absorbée et les images de l'échantillon. D'autre part, ce programme permet aussi d'appliquer les consignes de température à l'échantillon. Pour cela, un algorithme de type PID (Proportional-Integral-Derivative) compare à chaque instant la température de consigne et celle mesurée par le pyromètre et ajuste en conséquence la puissance délivrée par le générateur. De plus, les pistons sont ajustés manuellement pour minimiser la puissance réfléchie.

3. *Cycles thermiques appliqués aux échantillons*

Le Tableau 7 présente l'ensemble des cycles thermiques appliqués sur les échantillons étudiés. Pour les échantillons mis en forme par pressage, les températures de frittage ont été choisies en fonction des essais de dilatométrie préliminaires (Figure 28). Pour les échantillons Al₂O₃, 3Y-TZP et leurs composites, un même cycle thermique a été appliqué pour pouvoir comparer les courbes de densification. La même démarche a été appliquée, d'une part pour les composites

contenant 20%.vol de zircone et d'autre part pour les zircons monolithiques. Différentes vitesses de chauffage et différentes durées de palier ont été testées sur les échantillons Al₂O₃, 3Y-TZP et A-20-3Y-TZP. Les résultats détaillés de ces essais sont présentés dans l'annexe II. A la suite de ces essais, la vitesse de chauffage a été fixée à 25 °C/min pour comparer les courbes de densification obtenues par les deux méthodes de suivi dilatométrique. La durée de palier a été fixée à dix minutes car elle est suffisante pour assurer la densification des matériaux tout en limitant le grossissement de grains.

Pour les échantillons mis en forme par DLP, le cycle thermique conventionnel a été réalisé au LINCE dans un four résistif (Carbolite 1800) selon les indications du fournisseur de la suspension utilisée. Pour les cycles thermiques en MO, trois vitesses de chauffe ont été testées, dont l'une à 10 °C/min pour pouvoir comparer les résultats au frittage CV.

Tableau 7 : Présentation des cycles thermiques réalisés pour les frittages CV et MO

Echantillons	Type de frittage	V (°C/min)	T (°C)	Palier (min)
Al ₂ O ₃ 3Y-TZP	CV & MO	25	1550	10
Les composites				
ZrO ₂ 3Y-TZP 8Y-FSZ 10Ce-TZP	CV & MO	25	1450	10
	CV	10		
3Y-TZP-DLP	MO	10 30 50	1550	30

V. Caractérisation du chauffage en cavité monomode

En complément des essais de frittage en cavité multimode, le comportement au chauffage des échantillons et des matériaux constitutifs de la cellule de frittage a été évalué dans une cavité monomode. Cette cavité est composée d'un générateur de 2,45 GHz (GMSP10, Solid state, SAIREM), d'un guide d'onde TE₀₃, d'un piston court-circuit motorisé (SAIREM) et d'une iris. Une première cheminée permet d'insérer l'échantillon à un endroit fixe de la cavité et une seconde permet la mesure de température par pyrométrie (Figure 36). Un pyromètre IR monochromatique (Fluke® Process Instruments, 27 E3ML-F1-V-0-0) fonctionnant à la longueur d'onde de 2,4 μm a été utilisé.

Avant de réaliser les essais de chauffage, la longueur de la cavité (distance entre l'iris et le piston court-circuit) doit être déterminée pour obtenir une onde stationnaire dans la cavité. Pour cela, dans un premier temps, l'échantillon a été placé à la position déterminée par la cheminée. Puis, la longueur de la cavité a été légèrement ajustée à l'aide du piston court-circuit et d'un VNA (analyseur de réseau vectoriel) pour obtenir la résonance dans la cavité.

Pour réaliser les essais de chauffage, le générateur est connecté à la cavité. Une puissance constante de 100 W a été appliquée pendant 9 min. La distance iris-piston a été de nouveau ajustée au début de l'expérience pour minimiser la puissance réfléchie. Des échantillons de matériaux crûs, de suscepteur, d'isolant et de tube en mullite ont été testés. Toutes les pastilles d'échantillons crûs (12 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur) ont été placées sur leur tranche sur un support en alumine dans la cavité. Aucun suscepteur ni isolant thermique n'a été ajouté afin de se placer dans une configuration de chauffage direct. L'évolution de la température en fonction du temps est enregistrée pour chaque échantillon.

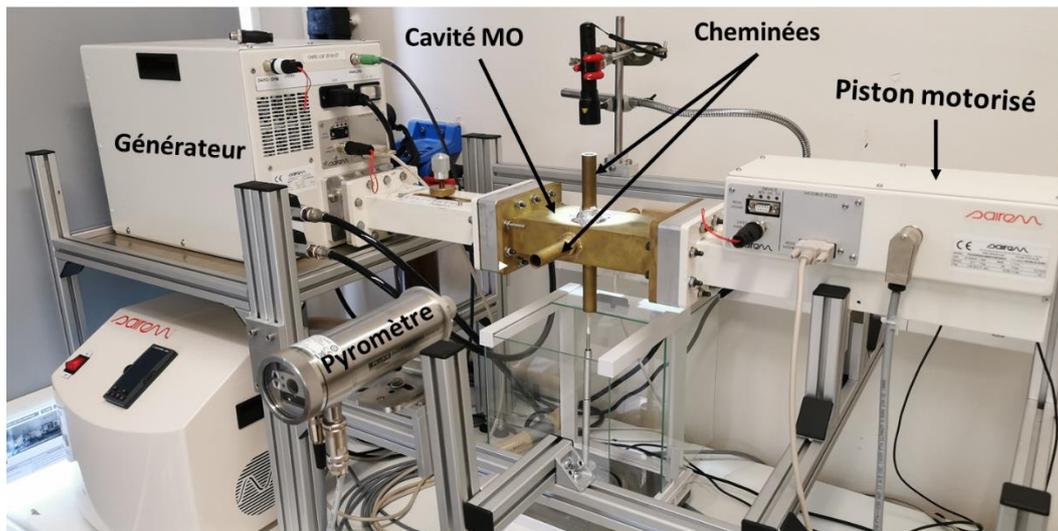


Figure 36 : Cavité micro-ondes monomode utilisée dans cette thèse

VI. Méthodes de caractérisation des échantillons frittés

1. Mesure de densité

La détermination de la masse volumique repose sur le principe d'Archimède. La masse volumique du matériau est déterminée à partir de la mesure de trois masses : la masse de l'échantillon sec (m_{sec}), la masse de l'échantillon immergé dans l'éthanol absolu ($m_{\text{immergé}}$) et la masse de l'échantillon dans l'air après imprégnation dans l'éthanol (m_{humide}). Les trois pesées ont

été réalisées sur une balance de précision équipée d'un kit de détermination de densité par poussée d'Archimède. Trois pesées successives ont été réalisées pour chaque masse à mesurer. Avant les pesées de $m_{immergée}$ et m_{humide} , les échantillons ont été mis sous vide à l'aide d'une pompe et imprégnés d'éthanol. La densité relative est calculée à partir de ces trois masses avec l'Équation 11. Dans cette équation, $\rho_{éthanol}$ représente la masse volumique de l'éthanol et ρ_{th} représente la masse volumique théorique du matériau considéré. Les valeurs utilisées pour les différents matériaux de l'étude sont présentées dans le Tableau 3 pour les matériaux monolithiques et dans le Tableau 4 pour les matériaux composites. Pour ces derniers, la loi des mélanges a été utilisée pour déterminer leurs masses volumiques théoriques.

Équation 11

$$\rho (\%) = \frac{m_{sec} \times \rho_{éthanol}}{(m_{humide} - m_{immergée})} \times \frac{100}{\rho_{th}}$$

2. Préparation métallographique des échantillons

Avant observation microscopique, l'état de surface des échantillons a été préparé. Tout d'abord, les échantillons cylindriques ont été découpés dans le sens de la hauteur à l'aide d'une micro-tronçonneuse. Les demi-cylindres ont par la suite été enrobés à froid dans une résine (Résine 605, LAMPLAN, France). Les surfaces des échantillons ont ensuite été polies selon un protocole constitué de sept étapes successives. Pour chaque étape, une suspension diamantée a été utilisée sur une toile de polissage adaptée aux matériaux céramiques. Les sept étapes correspondent à l'utilisation de suspensions de granulométries : 45, 30, 15, 9, 6, 3 et 1 μm . La durée de polissage appliquée a été de 6 à 7 min pour chaque étape. Entre chaque étape, le contrôle de l'état de surface a été réalisé par microscopie optique afin de s'assurer de la régularité des rayures et de l'homogénéité du polissage. Ensuite, les échantillons ont été désenrobés puis attaqués thermiquement pour révéler les joints de grains. Ce traitement thermique a été réalisé dans un four tubulaire (Pyrox) à une température de 100 °C inférieure à celle du frittage avec un maintien de 5 minutes. Le four a été préalablement chauffé à la température souhaitée. Une fois cette température atteinte, l'échantillon a été placé dans la zone chaude du four. Ce protocole permet de minimiser le temps de traitement thermique et donc de limiter le risque de grossissement de grains pendant cette étape.

3. Observation des microstructures au microscope électronique à balayage

Les microstructures des échantillons polis et attaqués ont été observées au microscope électronique à balayage (SUPRA 55, Carl Zeiss, Allemagne). Pour permettre cette observation,

un dépôt d'or a été réalisé à l'aide d'un métalliseur (Quorum Q150R S). Des images ont été prises à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires, avec une tension d'accélération de 20 kV et une distance de travail de 9 mm. Pour chaque échantillon, des images ont été enregistrées à différents endroits de la surface. La Figure 37 illustre ces différentes zones. Pour les échantillons pleins (mis en forme par pressage et par DLP), des images ont été prises au bord et au centre de la surface polie (Figure 37 a)). Pour les échantillons architecturés (mis en forme par DLP), des images ont été prises à différentes zones comme indiqué sur la Figure 37 b).

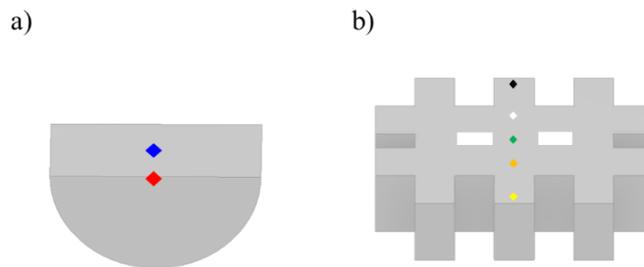


Figure 37 : Illustration des différentes zones d'observation de la microstructure dans des échantillons a) formes simples (CV et DLP) et b) forme lattice (DLP)

Les tailles moyennes de grains ont été déterminées à l'aide du logiciel Image J. Pour chaque grains, deux segments ont été tracés manuellement puis leurs longueurs ont été mesurées (Figure 38 a)). Cette opération a été répétée sur 300 à 400 grains sur chaque image pour calculer une taille moyenne de grains et une distribution granulométrique (Figure 38 b)).

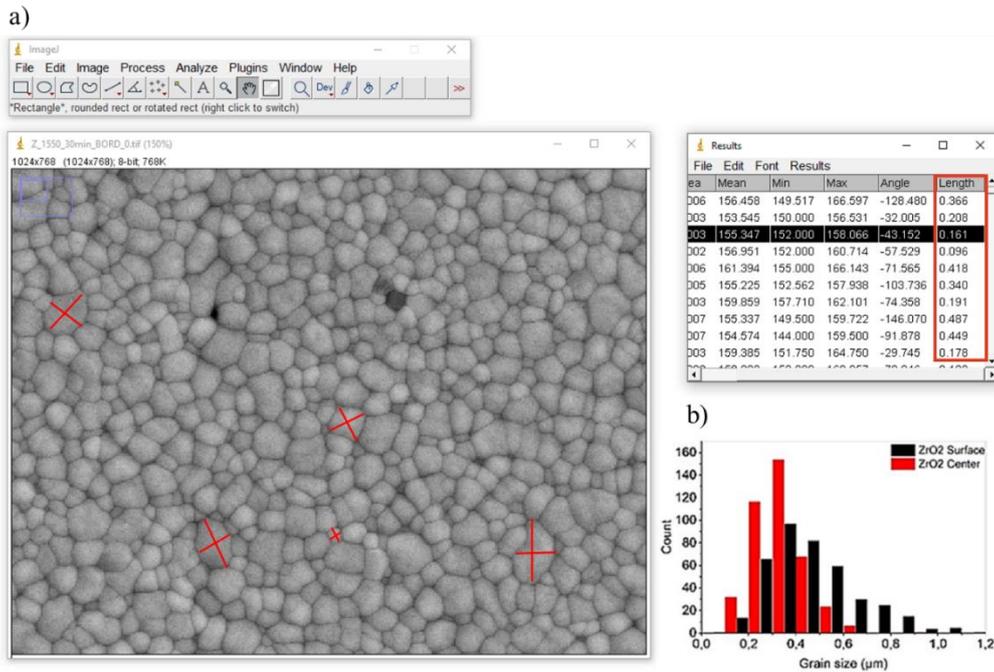


Figure 38 : a) Illustration de la technique de mesure des tailles de grains sur image de zircone 3Y-TZP avec Image J et b) exemple d'une distribution de taille de grains obtenue à partir de cette image

4. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) des matériaux frittés

La composition en phase des matériaux frittés a été déterminée par DRX sur les surfaces polies. Les mesures ont été réalisées sur un diffractomètre X'Pert Pro MPD de marque PANalytical (raie $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde de 1,5418 Å) avec les conditions suivantes : plage angulaire (2θ) de 10 à 138°, pas angulaire de 0,013° et un temps d'acquisition de 29 s/pas. Les diffractogrammes obtenus ont été analysés grâce au logiciel PANalytical HighScore équipé de la base de données de fiches JCPDS, ICDD PDF-4+. Le Tableau 8 présente les différentes fiches JCPDS utilisées pour l'identification des différentes phases présentes.

En plus des matériaux frittés, des analyses DRX ont été réalisées sur les poudres atomisées avec le même protocole. Ces diffractogrammes sont présentés à l'annexe I.

Tableau 8 : Fiches JCPDS des différentes phases

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	m-ZrO ₂	q-ZrO ₂	c-ZrO ₂
Fiches JCPDS	01-089-7717	00-065-0687	04-013-6619	01-084-4048

Chapitre III Influence des matériaux constitutifs de la cellule de frittage

Lorsque l'échantillon est porté à haute température, il subit des pertes thermiques essentiellement radiatives ce qui nécessite l'utilisation d'un système d'isolation. L'échantillon est donc placé dans une cellule de frittage de grand volume comparativement au volume de l'échantillon. Pour permettre ce chauffage, l'utilisation de suscepteur est souvent nécessaire. Pour protéger l'échantillon de l'irradiation directe provenant du suscepteur, un élément protecteur est souvent intercalé (il limite également le contact et les réactions éventuelles entre suscepteur et échantillon). Tout élément présent dans la cavité micro-ondes interagit avec les ondes électromagnétiques et peut avoir une influence sur le chauffage de l'échantillon. Il est donc important de s'intéresser à l'influence des éléments constitutifs de la cellule de frittage sur le comportement au chauffage micro-ondes des matériaux et leurs réponses en termes de densification et microstructures développées.

Cette problématique a été traitée par l'étude du rôle des matériaux de la cellule de frittage dans le cas du frittage de l'alumine et de la zircone 3Y-TZP. Ces matériaux ont été choisis car ils présentent des propriétés diélectriques différentes. Les résultats sont présentés sous la forme de la publication suivante :

N. Khalile, C. Petit, C. Meunier, F. Valdivieso, Hybrid microwave sintering of alumina and 3 mol% Y_2O_3 -stabilized zirconia in a multimode cavity – Influence of the sintering cell, *Ceram. Int.* 48 (2022) 18143-18150.

Hybrid microwave sintering of alumina and 3 mol% Y₂O₃-stabilized zirconia in a multimode cavity – Influence of the sintering cell

Nouhaila Khalile, Clémence Petit*, Christophe Meunier, François Valdivieso

Mines Saint-Etienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, F-42023 Saint-Etienne France

* Corresponding author: Clémence Petit (email: clemence.petit@emse.fr)

Mines Saint-Etienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, F-42023 Saint-Etienne France

Abstract

In microwave (MW) sintering, samples directly heat by absorption of the electromagnetic field, leading to a fast volumetric heating. Thus, the materials are heated thanks to their own dielectric properties. In multimode cavities, samples are always heated with a sintering cell in order to get an insulation of the samples and a heating homogeneity. However, to date, very limited research has been carried out to study the effects of materials used in the sintering cell. In this paper the microstructure and densification of Al₂O₃ and 3Y-TZP were investigated and compared between three different sintering cells. The used sintering cell contains three main elements: thermal insulators, a SiC susceptor and a protective mullite tube. Higher final densities (98.3±0.6% and 98.6 ±0.6% of T.D. for Al₂O₃ and 3Y-TZP respectively), lower densification temperatures and better microstructure homogeneity were obtained by using the sintering cell containing both mullite tube and SiC susceptor. But, sintering using the sintering cell without the SiC susceptor was also possible, especially for the lowest lossy material, *i.e.*, Al₂O₃. This can be explained by a possible susceptor effect of the mullite tube. However, the microstructural observations showed a difference of homogeneity in the microstructure for Al₂O₃ and 3Y-TZP with some sintering cells. It can be linked to the difference of dielectric properties of the two materials. The influence of the sintering cell is less critical for 3Y-TZP, which couples better with MW than Al₂O₃. It was

also observed that densification curves were switched to higher temperatures during sintering with the presence of SiC susceptor and without mullite tube. These results were justified by an error in the temperature measurement of the IR-pyrometer.

Keywords: Alumina, Ytria-stabilized zirconia, Microwave sintering, Susceptor, Sintering cell

1. Introduction

Ceramics are widely used in several applications. These materials demonstrate advantageous properties such as high temperature stability, corrosion resistance, wear resistance and attractive mechanical properties. Alumina (Al_2O_3), zirconia (ZrO_2) and bioactive ceramics (*i.e.*, calcium phosphates) are, today, the most known and used ceramics especially in biomedical applications [1–3]. Ceramic processing involves three main steps: synthesis of powders, shaping and sintering. In general, conventional (CV) sintering consumes a high amount of energy and time due to the long duration and high temperatures required. Meanwhile novel processes as Spark Plasma Sintering (SPS) [4,5], induction sintering [6,7], flash sintering [8,9] and microwave (MW) sintering [10] were developed in order to be faster and more efficient. MW sintering has been studied in recent decades and it is considered as an interesting alternative method of sintering for fabrication of ceramic materials [10]. In MW sintering, the material interacts directly with the electromagnetic field, causing a volume heating of the samples [11]. Consequently, it leads to higher heating rates and to a uniform temperature distribution within the solid. Compared to CV sintering, MW sintering can reduce processing times and lead to energy savings [10,11]. Under MW field, a material heats by its own dielectric properties. Two principal dielectric properties are responsible of coupling capability of materials: the complex permittivity (ϵ^*) and the loss tangent ($\tan \alpha$) [12]. ϵ^* can be defined by the following formula: $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ where ϵ' is the dielectric constant and ϵ'' is the dielectric loss factor. The loss tangent is defined as $\tan(\alpha) = \epsilon''/\epsilon'$. The higher dielectric loss factor, the more material couples with the electromagnetic field (EM) and heats up quickly.

For an effective MW sintering, samples must always be placed in an insulation box. This insulation system contains the susceptor and thermal insulators. The latter are used to minimize heat losses from the sample and the susceptor by conduction and radiation. Alumina or

aluminosilicate based materials are usually used as thermal insulators because they follow the main requirements for MW applications: transparency to microwave, stability at high temperature and low thermal conduction [13]. To ensure better insulation, some studies have used multilayer thermal barriers of materials that remain transparent in microwaves above 1000°C [14]. Even if these thermal insulators used in the sintering cell are chosen for their transparency, some studies showed that they can absorb a part of the MW. For example, Garnault *et al.* [15] tested different sintering cells for MW sintering of Al₂O₃ and 3Y-TZP in a single-mode cavity. They demonstrated that the sintering cell could act as a susceptor in some conditions. The influence of the sintering cell can become more important when the sample is sintered in a multimode cavity. In this type of cavities, the weight of thermal insulators is generally higher than the weight of the sample to sinter. Therefore, the influence of the sintering cell is possibly more important in a multimode cavity, compared to a single-mode one.

Many authors worked about microwave sintering of oxide ceramics, especially alumina and 3 mol% yttria tetragonal zirconia polycrystal (3Y-TZP) [16–18]. Literature shows that these materials are often sintered with the help of a susceptor. The susceptor is a material which strongly couples with MW and can transmit heat to the sample, mainly via radiation [13]. In the case where a susceptor is used, MW heating is called hybrid or indirect heating. Silicon carbide (SiC) is often used as a susceptor to sinter materials with low dielectric loss as Al₂O₃ [19] or materials with brutal changes of dielectric properties as 3Y-TZP. This later couples better with MW than Al₂O₃ but its loss tangent increases sharply with temperature [20,21]. Without susceptor, this behavior can create difficulties to control its heating rate under MW, and thus to control the sintering cycle [15,22].

The susceptor can take different shapes as rod-like (picket fence arrangement), tubular, rings or powdered form. The advantage of the picket fence arrangement is that the positioning of these

rods does not make a screen to MW due to the gap between the used bars. This gap is generally filled with the insulation material in order to prevent heat loss. Janney *et al.* [23] sintered zirconia samples with a direct and indirect configuration in a 2,45 GHz MW cavity. In this study, they used a "picket fence" arrangement in order to provide a hybrid MW sintering of zirconia samples. In this arrangement, the samples were surrounded by SiC rods and zirconia bulk fiber insulation [23]. Compared to the direct sintering, using the picket fence allowed to achieve higher final densities and to prevent crack during sintering. Powdered susceptor was also very used for alumina and zirconia MW sintering [14]. In this case, the samples are embedded within the susceptor powder. The quantity of susceptor powder should be determined in order to ensure that the sample was adequately exposed to the electric field. Ramesh *et al.* used this type of susceptor for alumina and zirconia hybrid MW sintering [14]. High densities of 99% and above 95 % were achieved for yttria stabilized zirconia and alumina, respectively [24]. Then, susceptors with a tubular configuration were used but presented some problems [24]. The tube surrounding the samples can lead to a screen effect for MW. Zhao *et al.* [25] used a tubular SiC susceptor during a single mode cavity sintering of alumina and zirconia. They demonstrated that MW can partially penetrate the thin susceptor and give a hybrid sintering of the ceramics. Nowadays, the most used susceptors are rings [16] and plates [26].

The nature of susceptor can also have an influence on the efficiency of the hybrid MW sintering. Heuguet *et al.* studied the influence of the materials used as susceptor to sinter alumina [27]. They demonstrated that a zirconia susceptor favors a direct MW/alumina interaction whereas a SiC susceptor leads to a mainly indirect heating.

As reported above, various studies of MW sintering of ceramics have been performed with different types of sintering cells (*i.e.*, materials, geometries). But, the influence of these sintering cells is more rarely addressed. It has to be noted that the use of MW sintering at industrial scale

is possible in 2,45 GHz multimode cavities because their dimensions enable to sinter large pieces (contrary to single-mode cavities). Therefore, understanding the role of each material placed in the cavity is important in order to optimize the design of future cavities and sintering cells.

The aim of this work is to study the effect of a sintering cell during MW sintering of alumina and zirconia in a multimode cavity. Alpha alumina (α -Al₂O₃) and 3Y-TZP were chosen due to their different dielectric behavior as mentioned previously. This work was performed in a MW instrumented cavity designed during previous studies [15,27]. This MW device allows for heating ceramic materials with a precise control of heating cycles and it is equipped with pyrometers and optical dilatometry to monitor sintering [28]. The sintering cell used in this work contains different elements and was also designed during previous studies [20,21]. Alumina and 3Y-TZP pellets were sintered in this cavity, using different configurations of the sintering cell. The sintered materials were characterized in terms of final densities and grain sizes.

2. Experimental procedures

2.1. Samples preparation

High purity (99.999%) commercial α -Al₂O₃ powder with an average particle size of 125 nm and a specific surface area of 15 m²/g (*BMA-15, Baikowski International, France*) and 3Y-TZP powder (99.99% of purity, *TOSOH Corporation, Japan*) with an average particle size of 40 nm and a specific surface area of 16 m²/g, were used as starting materials. The compositions of α -Al₂O₃ and 3Y-TZP powders are given in Table 1 and Table 2, respectively. The powders were prepared by colloidal process. The suspensions were prepared by adding the powders to an aqueous solution of 2.7 wt% of dispersant (*DARVAN CN, Vanderbilt minerals, LLC*). The pH of the solution was adjusted to 10 by addition of NaOH. After adding of 2 wt% of polyvinyl alcohol (PVA) binder (*Rhodoviol 4/125; Prolabo, France*) and 1 wt% polyethylene glycol (PEG)

plasticizer (*Mw 1500; Prolabo, France*), the suspensions were ball-milled using 2 mm Al₂O₃ balls for 18 hours. Finally, the suspensions were spray-dried with a spray-dryer (*Mini Spray-Dryer Buchi 190*)

The spray-dried powders were shaped into disks by uniaxial pressing (12 mm diameter with 4 mm thickness) at 50 MPa and then isostatically pressed at 300 MPa. The organic additives were removed with a heating treatment at 1°C/min up to 600°C with a dwell of 1 hour in air. The green bodies had a density from 50% to 53% of T.D (theoretical densities, which are 3.987 g/cm³ and 6.07 g/cm³ for Al₂O₃ and 3Y-TZP, respectively).

2.2. The multimode MW cavity

MW sintering experiments were performed in an instrumented MW heating system designed and described by Zymelka *et al.* [39]. The main elements of the device are presented in this section: the cavity itself, the pyrometer, the optical dilatometry and the Labview software.

The MW furnace was a multimode cuboid cavity (dimensions of 430 mm × 430 mm × 490 mm). MW were produced by a magnetron powered by a 3kW generator (*GMP30K, SAIREM, France*) working at a fixed frequency of 2.45 GHz. This cavity was equipped with a IR pyrometer to follow the thermal cycle and a CCD camera to follow the shrinkage.

A bichromatic pyrometer (*Lumasense Technology, Germany*) sensitive to the wavelength between 2 and 2.5 μm, working in the 250-1800 °C temperature range was used. To obtain an accurate value of temperature, it is necessary to know the ratio of apparent emissivity *k* in the experimental conditions. Therefore, a calibration method based on the melting point of a metallic calibration material was used as described by Zymelka *et al.* [28,29]. In this study, palladium (melting temperature of 1550 °C) was used as the calibrating material. A small amount of this material was inserted in a small hole engraved in the sample's surface. When the metal started to melt, the ratio *k* of the pyrometers was calculated to match the pellet temperature with the one of

the palladium melting temperature. The calculated average values of the ratio k were 1.01 and 0.9547 for Al_2O_3 and 3Y-TZP, respectively.

Optical dilatometry was used to record the pellet's shrinkage during sintering. The procedure used in this work was previously described by Zymelka *et al.* [28], Zuo *et al.* [16] and Meunier *et al.* [30]. A high-resolution CCD camera (*SLC2050MTLGEC; 14-bit, 1600 x 1200, SVS-VISTEK, Seefeld, Germany*), recorded pictures of the flat circular surface of the pellet during the thermal cycle. Then, the recorded images were processed by a dedicated homemade Labview[®] software (*National Instruments, USA*) which detected the pellets' edges to measure the diameter. The program finally output the evolution of the pellet's diameter during sintering. Then, these data were used to plot the evolution of the instantaneous density versus temperature. For this purpose, the instantaneous density during sintering was calculated thanks to Eq. 1, taking into account the anisotropy shrinkage ratio α (Eq. 2).

$$\rho(t) = \frac{\left(1 + \frac{h_f - h_0}{h_0}\right) * \left(1 + \frac{D_f - D_0}{D_0}\right)^2}{\left(1 + \frac{1}{\alpha} * \frac{D(t) - D_0}{D_0}\right) * \left(1 + \frac{D(t) - D_0}{D}\right)^2} * \rho_f \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\alpha = \frac{D_f - D_0}{D_0} * \frac{h_0}{h_f - h_0} \quad (\text{Eq. 2})$$

Where $\rho(t)$ is the instantaneous density of the sample, ρ_f the final density, h_f the final height, h_0 the initial height, D_f the final diameter, D_0 the initial diameter and $D(t)$ the instantaneous diameter.

The thermal cycle was controlled by a specific homemade LabVIEW software. It used a PID controller based on the temperature measured by the pyrometer. The incident power delivered by the generator was continuously adjusted during the sintering cycle to match the measured temperature with the set temperature. It also recorded the data (microwave power, temperature, images) useful to control the thermal treatment and to plot the dilatometric curves.

2.3. The sintering cell

The green samples were positioned in a sintering cell (Figure 1) in order to optimize their insulation and guarantee their homogeneous heating. The sintering cell used in this study was mainly made of different plates of aluminosilicate fibers (*KVS 184–400, RATH®*, Germany) as thermal insulator. This material was used because it meets the requirements of MW applications: transparency to MW, stability at high temperature (to 1800 °C) and low thermal conductivity ($0.33 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ at 1400 °C). Inside the cell, the sample was placed on two alumina sample holders to record images of its flat surface. A SiC ring was used as susceptor to initiate samples' heating. A low lossy mullite tube (C610, AMTS, France) surrounded the sample. This tube was used to minimize the susceptor radiation to the sample at high temperature.

2.4. Sintering experiments and samples characterization

The MW thermal cycles were performed in the multimode cavity described in the section 2.2. In order to study the influence of the elements of the sintering cell, the samples were sintered with three different sintering cells presented in Table 3. The three different sintering cells contained the thermal insulators and differed by the presence or absence of the SiC ring and the mullite tube. Table 3 describes the three sintering cells, noted S, M and SM.

The following thermal cycle was applied for all the MW sintering experiments: heating to 1550°C at a heating rate of 25°C/min and a dwell time of 10 min at the peak temperature. A unique thermal cycle was used for Al₂O₃ and 3Y-TZP to facilitate the comparison between them. The sintering temperature was chosen according to dilatometric experiments carried out in a conventional dilatometer with the pellets, not shown here. Densities were measured by Archimedes' method with absolute ethanol as the liquid medium. Theoretical densities of 3.987

$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and $6.07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ were used to calculate the relative densities for Al_2O_3 and 3Y-TZP, respectively. The microstructures were observed using Scanning Electronic Microscopy (SEM, *Zeiss SUPRA55VP, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Germany*). Before observation, the samples were cut, polished until mirror surface finishing and thermally etched at $1480 \text{ }^\circ\text{C}$ during 10 min. The average grain sizes of Al_2O_3 and 3Y-TZP samples were measured by image analysis using the ImageJ software by the linear intercept method on at least 400 grains. This was carried out at different locations on the cut surface (near the surface and in the center).

3. Results

3.1. Power evolution during sintering

Figure 2 and Figure 3 present the evolution of temperature, incident (P_i) and absorbed (P_{abs}) MW powers during the sintering cycles of Al_2O_3 and 3Y-TZP, respectively for the various sintering cells. Figure 2 (a) compares the power evolution during sintering of Al_2O_3 between the SM and M sintering cells. It can be noticed that heating started earlier with the presence of the susceptor. Without the susceptor (sintering cell M), the samples needed higher P_i and longer time (1200 W and 19 min) to start heating in comparison with the sintering cell SM (600 W and 5 min) (Figure 2 (a)). The P_i value is lower with the sintering cell SM compared to the sintering cell M until $1360 \text{ }^\circ\text{C}$. Then at higher temperatures, P_i for the sintering cell SM increased and became higher compared to P_i with the sintering cell M. This latter value is almost stable for the three sintering cycles after the beginning of the heating. The P_{abs} values follow the same tendency as the incident power. Before the beginning of the heating, the absorbed power is the highest for the sintering cell M. From a temperature of around $1360 \text{ }^\circ\text{C}$, the P_{abs} values for the sintering cell SM increased and became higher than for the sintering cell M.

The comparison of the sintering cells SM and S (Figure 2 (b)) shows that without the mullite tube, heating starts immediately after the beginning of the heating. Then, the P_i and P_{abs} values are lower during the whole thermal cycle without the mullite tube (Figure 2 (b)).

For the 3Y-TZP sample (see Figure 3), the effect of the susceptor is the same as observed for the Al_2O_3 sample. Both samples needed lower values of P_i and shorter time to start heating with the sintering cell SM in comparison with the sintering cell M (Figure 3 (a)). Heating starts after only 3 min with only 200 W with the use of the SiC susceptor, while for the sintering cell M, the beginning of the heating takes more time (14 min) and needs a higher power (1200 W). In the figure 3(a), it is observed that during almost the entire cycle of sintering with the sintering cell SM, the P_i values are lower than for the sintering cell S. Figure 3 (a) also shows that the absorbed power is higher in the case of the sintering cell M until the temperature of 566 °C when it becomes almost equal to the values measured with the sintering cell SM.

With the sintering cell S (Figure 3 (b)), the heating starts immediately with a lower incident power in comparison with the sintering cell SM. The incident power is lower when the sintering cell S is used in comparison with the sintering cell SM until 1250 °C. At this temperature, it increased until the end of the thermal cycle. The situation is similar for the absorbed power: the values are the lowest ones in the case of the sintering cell S at the beginning of the heating and becomes the highest one when the peak temperature is reached.

3.2. Densification behavior

Figure 4 shows the densification curves for each material with the three sintering cells. For the Al_2O_3 samples, the densification started at the temperatures of about 1045 °C, 1150 °C and 1330 °C for the cells SM, M and S, respectively (Figure 4 (a)). The temperature of the onset densification of the 3Y-TZP samples are about 1000 °C for the sintering cells SM and M and about 1290 °C for the sintering cell S (Figure 4 (b)). This difference of temperature between the

various sintering cells is observed for the initial and intermediate stages of sintering. But, during the final stage of sintering (relative density > 90 %), this difference between the densification curves decreases. This is confirmed by the final relative densities of the sintered samples (Table 4). All the samples have a high relative density (> 97.5 %). No significant difference can be found between the different sintering cells for a given material.

Table 5 presents the temperatures at which a relative density of 75 % is reached (corresponding to the intermediate stage of sintering) for the different sintering cells and for both materials. The difference of these temperatures for two sintering cells is also presented. The difference of temperature between the sintering cells SM and M (ΔT_{M-SM} in Table 3) shows that the presence of the SiC susceptor enables to densify at a lower temperature in the intermediate stage of sintering. The difference of temperature between the sintering cells S and SM also shows that the densification took place at a higher temperature without the mullite tube. The sintering cells S and M both led to a higher temperature needed to reach a relative density of 75 %, in comparison with the sintering cell SM. But, the effect of the mullite tube on the temperature is more important than that of the SiC ring. Moreover, the effect of the sintering cell is different for the two materials. For example, the ΔT_{M-SM} value is higher for the Al_2O_3 pellet than that of the 3Y-TZP pellet.

3.3. Microstructure of sintered samples

The SEM observations were carried out in order to study Al_2O_3 and 3Y-TZP microstructures and average grain size evolution. Figure 5 and Figure 6 show the SEM images of the Al_2O_3 and 3Y-TZP pellets respectively, sintered with the three sintering cells. For each sample, representative images taken near the surface and in the center of the polished surface are presented.

The sintered Al_2O_3 pellets present a bimodal grain size distribution with a grain size in the range 1-2 μm . Some abnormally grown grains are visible (see Figure 5a and 5b). The presence of some

pores in the sintered Al_2O_3 sample with the sintering cell M (Figure 5 (b) and 5 (e)) can be linked with its slightly lower final relative density (see Table 4). In the opposite, the 3Y-TZP pellets present a very fine microstructure with grain sizes in the submicrometer range (from 0.35 to 0.46 μm) with almost similar microstructures with the three sintering cells (Figure 6).

Figure 7 presents the Al_2O_3 and 3Y-TZP average grain sizes and standard deviations for the different sintering cells. A higher difference of average grain sizes between the surface and the center of the samples is visible for the Al_2O_3 samples, compared with the 3Y-TZP ones. This difference is more pronounced when the Al_2O_3 pellet was sintered with the sintering cells M and S. Conversely, it is low when the specimen was sintered with the sintering cell SM. A slightly higher average grain size was reached in the center than at the surface for the two sintering cells with the SiC ring. Instead, the average grain size is slightly higher at the surface with the sintering cell M. A standard deviation of the grain size of around 1 μm is observed for the three sintering cells. For the 3Y-TZP samples, a more homogeneous microstructure is obtained whatever the sintering cell used. The standard deviation of the grain size distribution is only around 0.2 – 0.4 μm .

4. Discussion

4.1. Effect of the SiC susceptor

The results obtained with the sintering cell S shows that the densification curves are shifted to higher temperatures. This result can be at first eyesight surprising because a lot of authors used sintering cells containing only thermal insulators and SiC and demonstrated lower densification temperature. These results can be explained by the radiation of the SiC received by the sample. This can lead to errors in the temperature measurement given by the pyrometers, in relation with the values of emissivity ratio in the different sintering cells. In order to make sure about this hypothesis, a new calibration of the IR-pyrometer with the 3Y-TZP sample has been done using

the sintering cells S and M (Table 6). Comparing the sintering cells SM and M, the ratio k is almost similar. It means that the environment of the sample was quite similar in the presence of the mullite tube. Conversely, the recalculated ratio k was higher ($k = 1.111$) for the sintering cell S in comparison with the sintering cell SM. In this case, when the calibration material started melting, the measured temperature was $1672\text{ }^{\circ}\text{C}$ with $k = 0,955$ while the value should have been at $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (melting temperature of palladium). Thus, the densification curves shown in Figure 4 for the sintering cell S have probably an offset of temperature related to an error in temperature measurement by the pyrometer. This highlights the possible important role of the mullite tube in the sintering cell, as a protective element from the SiC radiations.

4.2. Effect of the mullite tube

Direct MW heating of ceramic materials with low dielectric properties such as Al_2O_3 in a multimode MW cavity is often viewed as impossible. However, in this study, the Al_2O_3 sample was sintered until full densification in the multimode cavity with the sintering cell M (*i.e.*, without the SiC susceptor). This could be explained by a probable susceptor effect of the mullite tube. It can be linked to a probable variation of its dielectric properties with temperature. Samuels *et al.* show that the dielectric loss tangent of ceramics such as Al_2O_3 increases with temperature [31]. It can be hypothesized here that such a variation also occurs to mullite. Consequently, this transparent material at ambient temperature can become a MW absorber at higher temperature. The 3Y-TZP pellets was also successfully sintered without the SiC susceptor. The heating cycle of 3Y-TZP was correctly controlled and no hot spot was observed with the sintering cell M. However, these problems are often observed during direct MW sintering of 3Y-TZP [14] and often justify the use of an external susceptor [21]. Therefore, sintering of the 3Y-TZP pellet with the sintering cell M cannot be considered as a direct MW sintering. This confirms that the mullite

tube plays a role of susceptor in the sintering cell. But, it acts as a less efficient susceptor than the the SiC ring. This is supported by the higher temperature needed to reach a given relative density (Table 5) using the sintering cell M in comparison with the sintering cell SM.

Moreover, the comparison between the different sintering cells and the two materials highlights the difference of coupling capability between alumina and zirconia. These differences are visible even in a multimode cavity. Figure 4 shows that the densification curves of the 3Y-TZP pellets with the sintering cells SM and M were almost similar. This can be linked to the high dielectric loss tangent of yttria-stabilized zirconia. Thus, it is not influenced by the efficiency of the susceptor. This is not the case for the Al_2O_3 specimen for which the densification curve with the sintering cell M is shifted to the higher temperatures. It highlights the importance of the careful choice of the sintering cells and especially of the susceptors for the low coupling materials.

4.3. Effect of the sintering cell on the microstructure

The Al_2O_3 grain size was quite affected by the change of the sintering cell. On the contrary, the difference of grain sizes between the center and the surface is smaller for the 3Y-TZP pellets. A more homogeneous microstructure between the center and the surface of Al_2O_3 is obtained with the sintering cell SM, in comparison with the two other ones (as shown in Figure 5). This homogeneity and lower densification temperatures can be related to the combined effect of a double susceptor effect of SiC and the mullite tube. The positioning of the sample inside the mullite tube probably helps to obtain homogeneous heating which can explain the more homogeneous microstructure obtained with the sintering cell SM. It confirms the important effect played by the sintering cell, as already pointed out the section 4.2.

With the sintering cell M, the average grain size of Al_2O_3 at the surface is higher than the one in the center. This result confirms the susceptor effect of the mullite tube. When the mullite tube

acts as a susceptor, the surface remains at higher temperature, which can explain the higher grain size in this area of the sample. However, in the case of the sintering cell S, the average grain size in the center of the sintered sample is higher than the one in the surface. It means that the bulk of the sample was hotter than the surface. But, the electromagnetic field usually heats preferentially the SiC ring, which then heats the samples by radiation. Thus, it should have led to a higher temperature at the surface and so, to a higher average grain size at the surface. The hypothesis of a higher MW/alumina interactions leading to a bulk heating is unlikely because of the dielectric properties of alumina and of the presence of the SiC ring. In this case, the simulation of the propagation of the electromagnetic field with these sintering cells could help to understand this reverse effect with the sintering cell S. For these materials, the sintering cell SM seems the best choice to combine the SiC susceptor and the protective role of mullite.

Probably due to its high dielectric loss tangent, the microstructure and densification behavior of 3Y-TZP is less affected by the change of the sintering cell. In particular, MW sintering of 3Y-TZP with or without the SiC ring (sintering cells SM and M, see Figure 4 and Figure 7) led to similar results in terms of densification curves, final density and microstructure.

5. Conclusion

The aim of this paper was to investigate the effect of materials of the sintering cell on the microstructure and the densification of the samples. For this purpose, Al_2O_3 and 3Y-TZP pellets were sintered in a MW multimode instrumented cavity with three different sintering cells. The sintering cell contains three elements: thermal insulators, a SiC ring used as susceptor and a protective mullite tube.

Our results highlight the importance of a careful choice of the material constituting the sintering cell, in relation with the material to sinter. This is particularly important for the use of MW sintering at an industrial scale, for which multimode cavity is the only possible cavity to sinter

large pieces. The sintering experiments with Al_2O_3 and 3Y-TZP confirm that the presence of SiC and mullite tube contributes to a homogeneous heating of the pellets, leading to a homogeneous microstructure. The sintering cell M allows for a heating without thermal runaway for 3Y-TZP and a homogeneous microstructure of both Al_2O_3 and 3Y-TZP pellets. It shows that the absence of the SiC ring did not lead to a direct MW sintering. The mullite tube probably plays the role of susceptor and helps to obtain a homogeneous heating, even if it couples less with MW than SiC. The densification curves and the grain size values show that Al_2O_3 was more affected by the efficiency of the external susceptor.

Deeper investigations could be carried out to better understand the role of the mullite tube. In particular, the thermal cycles performed with the sintering cell with the SiC ring and without the mullite tube were not helpful because of a probable error in the temperature measurement. Simulations of the propagation of the electromagnetic field with different sintering cells could also be interesting to complete the experimental work. Furthermore, other materials could be tested to play the role of thermal insulator, protective tube and susceptor.

6. References

- [1] J. Chevalier, L. Gremillard, *Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1245-1255. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.025>.
- [2] B.S. Bal, J. Garino, M. Ries, M.N. Rahaman, *Ceramic materials in total joint arthroplasty*, *Semin. Arthroplasty*. 17 (2006) 94-101. <https://doi.org/10.1053/j.sart.2006.09.002>.
- [3] S.J. Kalita, A. Bhardwaj, H.A. Bhatt, *Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering*, *Mater. Sci. Eng. C*. 27 (2007) 441-449. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.05.018>.

- [4] Z.-Y. Hu, Z.-H. Zhang, X.-W. Cheng, Fu-Chi Wang, Y.-F. Zhang, S.-L. Li, A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications, *Mater. Design* 191 (2020) 108662.
- [5] E. Olevsky, D. Dudina, Sintering by low-voltage electric pulses (including Spark Plasma Sintering (SPS)). In: E. Olevsky, D. Dudina, *Field-Assisted Sintering: Science and Applications*. Springer International Publishing, pp. 89-191, 2018.
- [6] B. Guenther, Electromagnetic Theory, In: B. Guenther, *Modern Optic*. Oxford University Press, pp. 15-51, 2015.
- [7] E. Olevsky, D. Dudina, Induction Heating Sintering. In: E. Olevsky, D. Dudina, *Field-Assisted Sintering: Science and Applications*. Springer International Publishing, pp. 275-291, 2018.
- [8] E. Olevsky, D. Dudina, Flash Sintering. In: *Field-Assisted Sintering: Science and Applications*. Springer International Publishing, pp. 193-232, 2018.
- [9] M. Biesuz, V.M. Sglavo, Flash sintering of ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 115-143. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.048>.
- [10] D. Agrawal, J. Cheng, H. Peng, L. Hurt, K. Cherian, Microwave energy applied to processing of high-temperature materials, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 87 (2008) 39-43.
- [11] M. Oghbaei, O. Mirzaee, Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications, *J. Alloys Compd.* 494 (2010) 175-189. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.068>.
- [12] R.R. Mishra, A.K. Sharma, Microwave–material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 81 (2016) 78-97. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.035>.

- [13] M. Bhattacharya, T. Basak, A review on the susceptor assisted microwave processing of materials, *Energy*. 97 (2016) 306-338. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.11.034>.
- [14] S. Ramesh, N. Zulkifli, C.Y. Tan, Y.H. Wong, F. Tarlochan, S. Ramesh, W.D. Teng, I. Sopyan, L.T. Bang, A.A.D. Sarhan, Comparison between microwave and conventional sintering on the properties and microstructural evolution of tetragonal zirconia, *Ceram. Int.* 44 (2018) 8922-8927. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.086>.
- [15] T. Garnault, D. Bouvard, J.-M. Chaix, S. Marinel, C. Harnois, Is direct microwave heating well suited for sintering ceramics?, *Ceram. Int.* 47 (2021) 16716-16729. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.242>.
- [16] F. Zuo, C. Carry, S. Saunier, S. Marinel, D. Goeriot, Comparison of the microwave and conventional sintering of alumina: Effect of MgO doping and particle size, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1732-1737. <https://doi.org/10.1111/jace.12320>
- [17] S. Charmond, C.P. Carry, D. Bouvard, Densification and microstructure evolution of Y-Tetragonal Zirconia Polycrystal powder during direct and hybrid microwave sintering in a single-mode cavity, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 1211-1221. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.11.014>.
- [18] Z. Xie, J. Yang, Y. Huang, Densification and grain growth of alumina by microwave processing, *Mater. Lett.* 37 (1998) 215-220. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(98\)00094-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(98)00094-9).
- [19] H. Curto, A. Thuault, F. Jean, M. Violier, V. Dupont, J.-C. Hornez, A. Leriche, Coupling additive manufacturing and microwave sintering: A fast processing route of alumina ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 2548-2554. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.009>.
- [20] M. Arai, J.G.P. Binner, T.E. Cross, Comparison of techniques for measuring high-temperature microwave complex permittivity: measurements on an alumina/zirconia System, *J.*

- Microw. Power Electromagn. Energy. 31 (1996) 12-18.
<https://doi.org/10.1080/08327823.1996.11688287>.
- [21] J. Batt, W.H. Sutton, J.G.P. Binner, T.E. Cross, A parallel measurement programme in high temperature dielectric property measurement: An update, (1995).
<https://www.osti.gov/biblio/269926> (accessed July 22, 2021).
- [22] C. Manière, T. Zahrah, E.A. Olevsky, Fully coupled electromagnetic-thermal-mechanical comparative simulation of direct vs hybrid microwave sintering of 3Y-ZrO₂, J. Am. Ceram. Soc. 100 (2017) 2439-2450. <https://doi.org/10.1111/jace.14762>.
- [23] M.A. Janney, C.L. Calhoun, H.D. Kimrey, Microwave sintering of solid oxide fuel cell materials: I, Zirconia-8 mol% yttria, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 341-346.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb08184.x>.
- [24] J. Lasri, L. Schachter, Energy flow during microwave sintering of zirconia in the presence of a SiC susceptor. In: *MELECON '98. 9th Mediterranean Electrotechnical Conference. Proceedings*. IEEE, pp. 236-240, 1998.
- [25] C. Zhao, J. Vleugels, C. Groffils, P.J. Luypaert, O. Van Der Biest, Hybrid sintering with a tubular susceptor in a cylindrical single-mode microwave furnace, Acta Mater. 48 (2000) 3795-3801. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00160-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00160-9).
- [26] S. Marinel, C. Manière, A. Bilot, C. Bilot, C. Harnois, G. Riquet, F. Valdivieso, C. Meunier, C. Coureau, F. Barthélemy, Microwave sintering of alumina at 915 MHz: modeling, process control, and microstructure distribution, Materials. 12 (2019) 2544.
<https://doi.org/10.3390/ma12162544>.
- [27] R. Heuguet, S. Marinel, A. Thuault, A. Badev, Effects of the susceptor dielectric properties on the microwave sintering of alumina, J. Am. Ceram. Soc. 96 (2013) 3728-3736.
<https://doi.org/10.1111/jace.12623>.

- [28] D. Żymelka, S. Saunier, J. Molimard, D. Goeuriot, Contactless monitoring of shrinkage and temperature distribution during hybrid microwave sintering, *Adv. Eng. Mater.* 13 (2011) 901-905. <https://doi.org/10.1002/adem.201000354>.
- [29] D. Żymelka, S. Saunier, D. Goeuriot, J. Molimard, Densification and thermal gradient evolution of alumina during microwave sintering at 2.45GHz, *Ceram. Int.* 39 (2013) 3269-3277. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.015>.
- [30] C. Meunier, F. Zuo, N. Peillon, S. Saunier, S. Marinel, D. Goeuriot, In situ study on microwave sintering of ZTA ceramic: Effect of ZrO₂ content on densification, hardness, and toughness, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 929-936. <https://doi.org/10.1111/jace.14658>.
- [31] J. Samuels, J.R. Brandon, Effect of composition on the enhanced microwave sintering of alumina-based ceramic composites, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 3259-3265. <https://doi.org/10.1007/BF01116022>.

Tables' and figures' captions

Table 1: Average particle size and chemical composition of the Al₂O₃ as-received powder (data from the supplier)

Table 2: Average particle size and chemical composition of the 3Y-TZP as-received powder (data from the supplier)

Table 3: Description of the different sintering cells used in this work for the MW thermal cycles

Table 4: Green and sintered relative densities of the Al₂O₃ and 3Y-TZP pellets

Table 5: Temperatures at which a relative density of 75% is reached during sintering with the three sintering cells and difference between these temperatures

Table 6: Emissivity ratio *k* for the 3Y-TZP pellets in the case of the three sintering cells

Figure 1: Schematic of the sintering cell used to sinter the samples in the MW cavity

Figure 2: Evolution of powers and temperature vs time during sintering of the Al₂O₃ samples: (a) effect of susceptor and (b) effect of the mullite tube

Figure 3: Evolution of powers and temperature vs time during sintering of the 3Y-TZP samples:
(a) effect of susceptor and (b) effect of the mullite tube

Figure 4: Densification curves with the three sintering cells for the (a) Al_2O_3 and (b) 3Y-TZP samples

Figure 5: SEM micrographs of the sintered Al_2O_3 samples at the surface (black frame) and in the center (red frame) of the sample, sintered with the sintering cells (a, d) SM, (b, e) M and (c, f) S

Figure 6: SEM micrographs of the sintered 3Y-TZP samples at the surface (black frame) and in the center (red frame) of the sample, sintered with the sintering cells (a, d) SM, (b,e) M and (c,f) S

Figure 7: Al_2O_3 and 3Y-TZP average grain sizes in the center and at the surface of the samples for the different sintering cells

Table 1:

Particle size (μm)	Na (ppm)	Si (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	K (ppm)
0.125	10	5	5	4	15

Table 2:

Particle size (μm)	Y₂O₃	HfO₂	Al₂O₃	SiO₂	Fe₂O₃	Na₂O
	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)
0.04	5.2± 0.5	<5.0	0.1~0.4	≤ 0.02	≤ 0.01	≤ 0.04

Table 3:

Name	Type of sintering cell
SM	Presence of the SiC ring and the mullite tube
M	Presence of the mullite tube and absence of the SiC susceptor
S	Presence of the SiC susceptor and absence of the mullite tube

Table 4:

Samples	Sintering cells	ρ_0 (%)	ρ_f (%)
Al ₂ O ₃	SM	52.5	98.3±0.6
	M	52.0	97.5±0.2
	S	53.1	98.5±0.4
3Y-TZP	SM	51.5	98,6±0.6
	M	52.4	97.6±0.3
	S	52.2	98.7±0.1

Table 5:

Samples	$T_{75\%-SM}$	$T_{75\%-M}$	$T_{75\%-S}$	ΔT_{M-SM}	ΔT_{S-SM}
				$=T_{75\%-M}-T_{75\%-SM}$	$=T_{75\%-S}-T_{75\%-SM}$
Al_2O_3	1333	1398	1507	66	174
3Y-TZP	1291	1302	1480	11	189

Table 6:

Sintering cells	SM	M	S
Emissivity Ratio k	0.955	0.959	1.111

Figure 1:

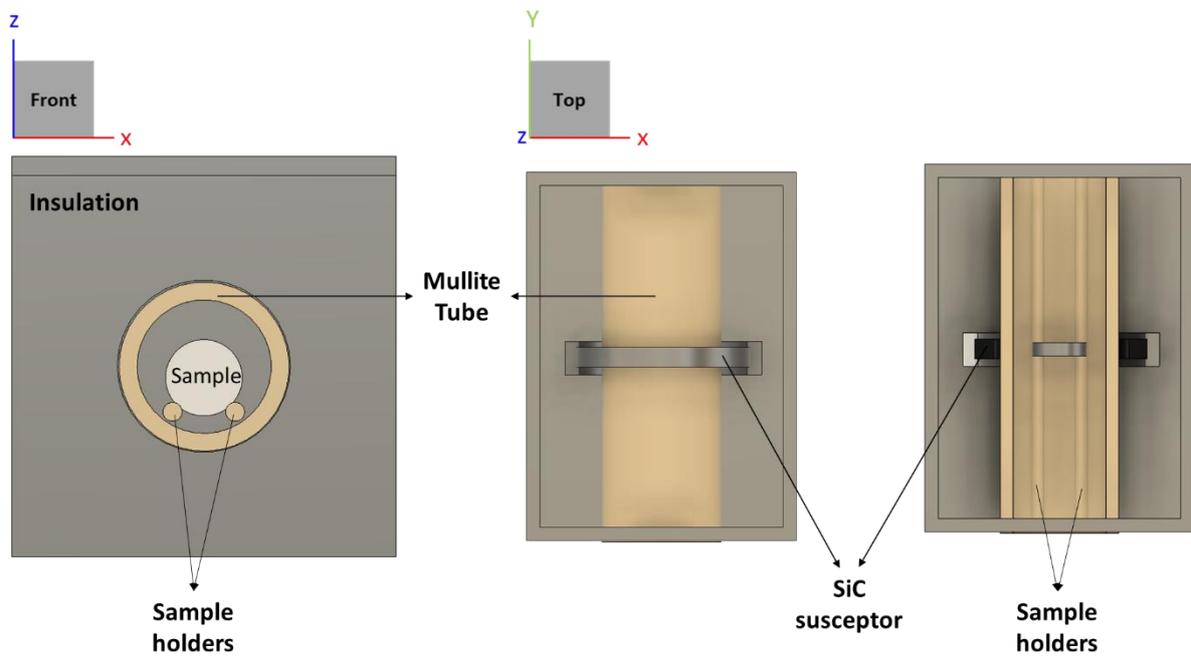


Figure 2:

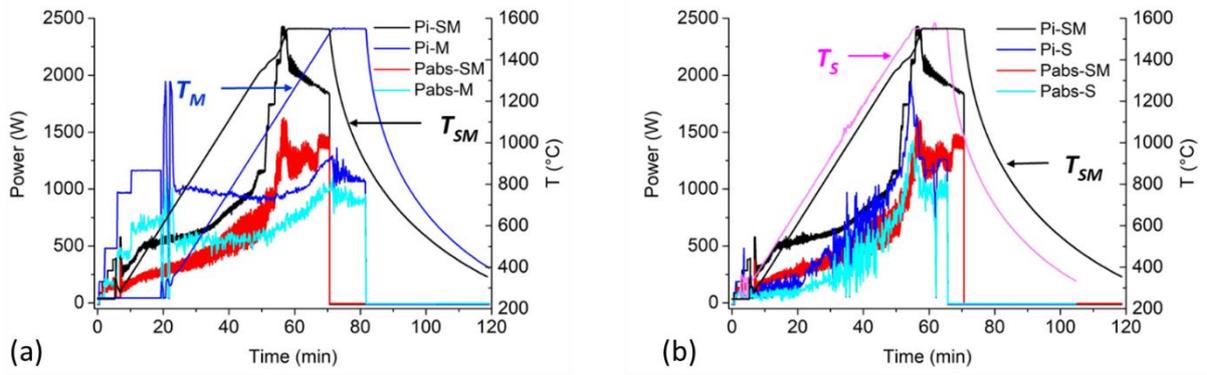


Figure 3:

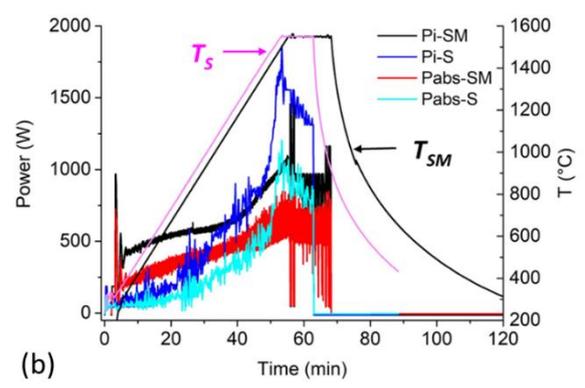
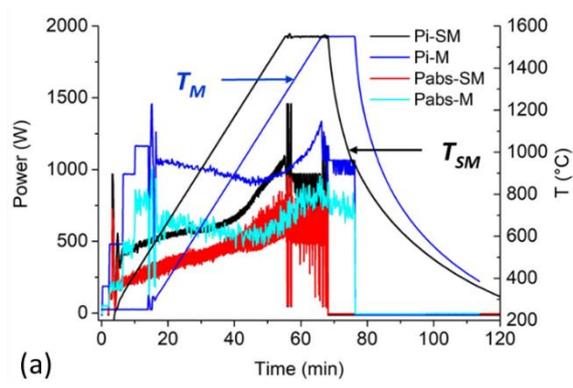


Figure 4:

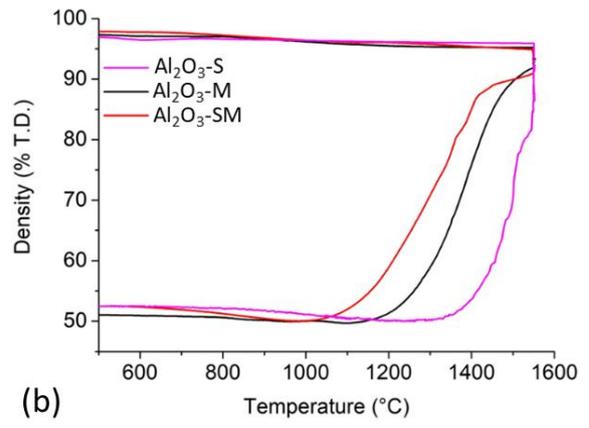
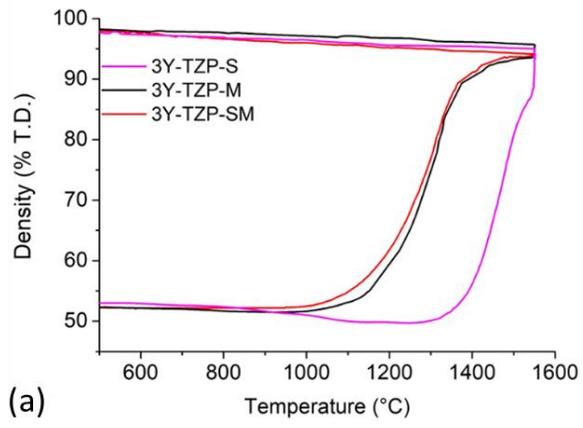


Figure 5:

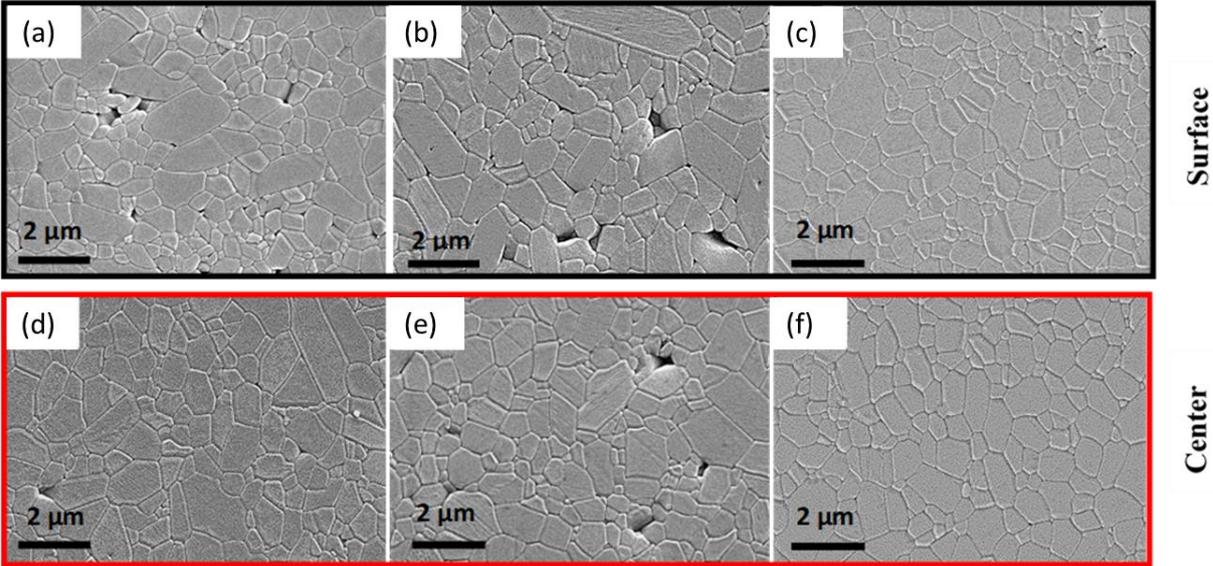


Figure 6:

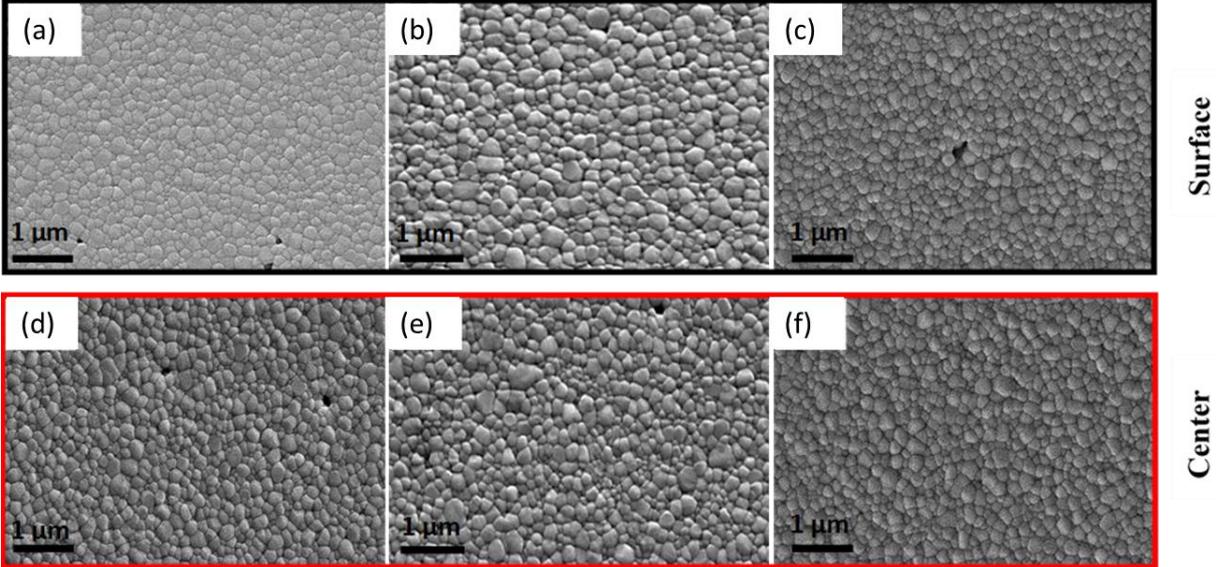
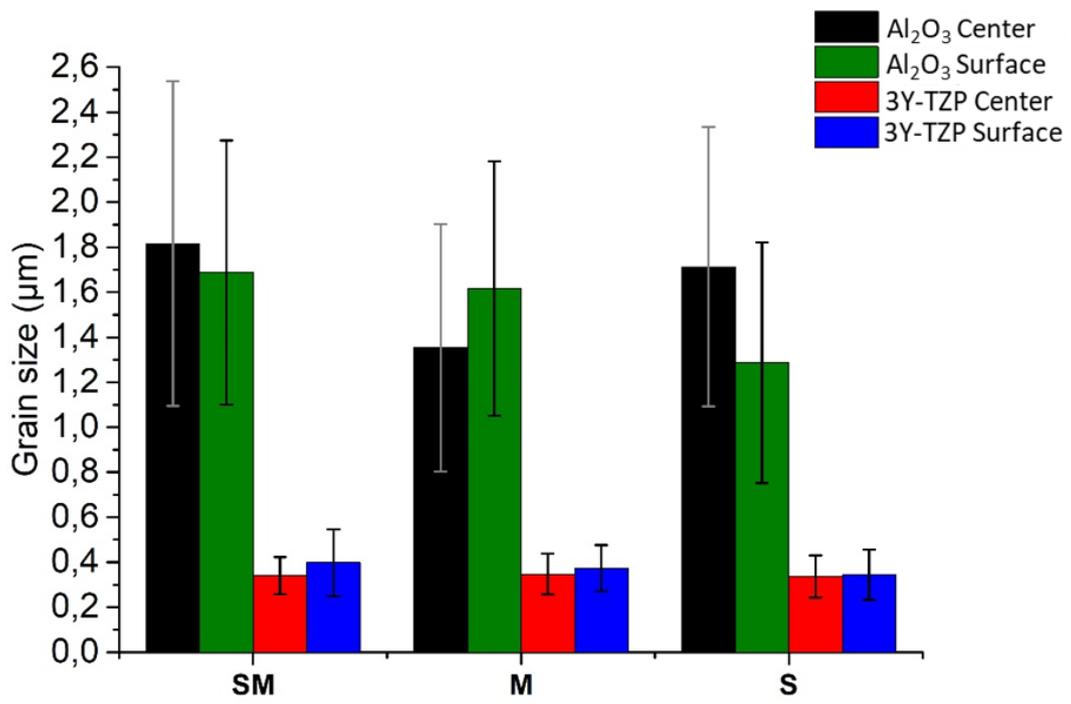


Figure 7:



Chapitre IV Influence de la composition des matériaux

Après avoir traité dans le chapitre II l'influence des matériaux constitutifs de la cellule de frittage, ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence de la composition des matériaux traités thermiquement sous MO. Deux aspects seront abordés : l'effet du taux de la zircone 3Y-TZP dans un composite ZTA et l'effet du type de dopage (composition chimique) de la zircone sur le comportement en chauffage MO et les caractéristiques des matériaux frittés.

Pour cela, différents frittages (CV et MO selon différentes configurations) ont été appliqués pour les matériaux suivants : Al_2O_3 , des composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ avec 10 ou 20 % vol de zircone 3Y-TZP et des composites avec 20% vol de zircone non dopée (ZrO_2), dopée à l'yttrium (3Y-TZP et 8Y-FSZ) ou dopée au cérium (10Ce-TZP). Pour chaque configuration de frittage MO, les puissances incidentes et absorbées ont été analysées afin de comprendre le comportement sous champ MO des matériaux à fritter. Enfin, le comportement en chauffage, dans une cavité monomode, de tous les matériaux présents dans la cavité (échantillons, suscepteur, isolant et tube de protection) a été évalué afin de pouvoir comprendre et interpréter les résultats obtenus en cavité multimode.

I. Effet de la teneur de la zircone 3Y-TZP dans les composites

1. Evolution des puissances MO pendant les cycles thermiques

La Figure 39 présente les courbes de températures mesurées et les évolutions des puissances incidentes et absorbées pendant le frittage MO en configuration SM et M de Al_2O_3 (Figure 39 a)), 3Y-TZP (Figure 39 d)) et leurs composites avec 10 (Figure 39 b)) et 20 % vol (Figure 39 c)) de 3Y-TZP.

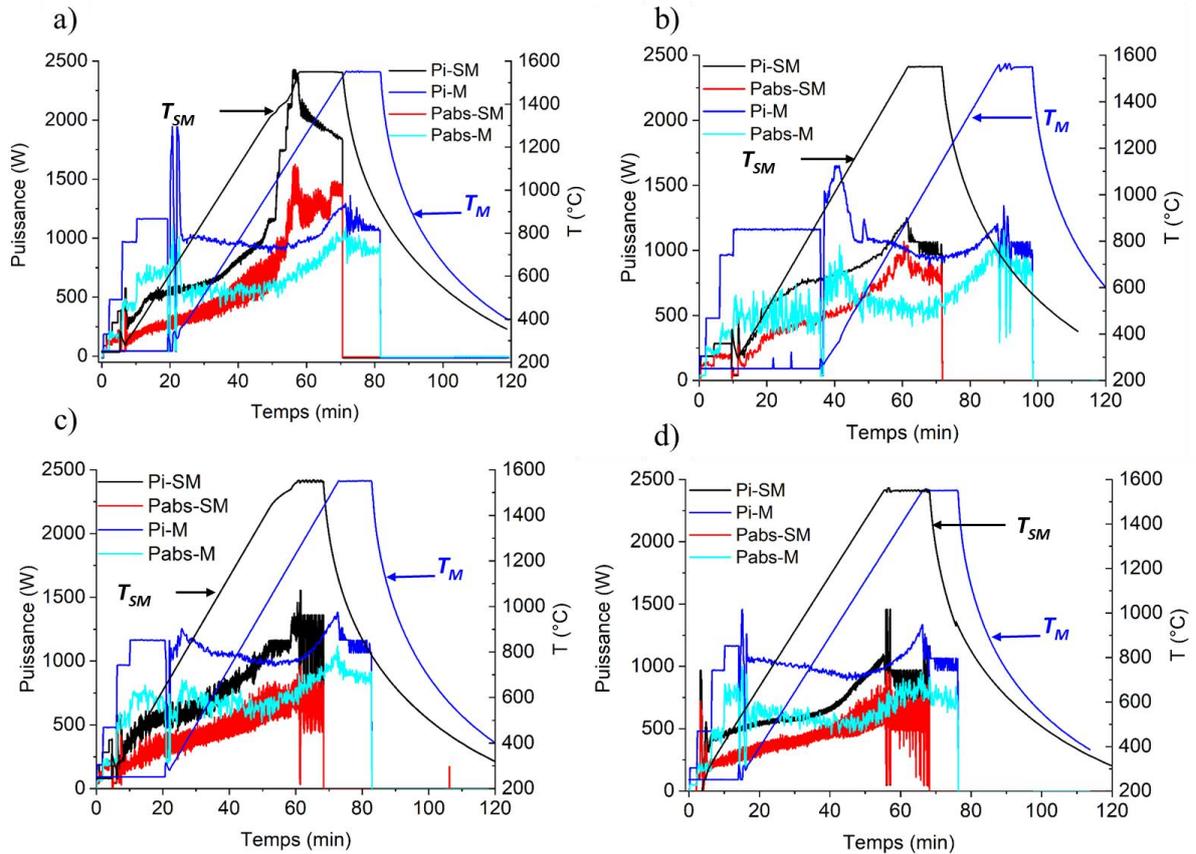


Figure 39 : Evolution des températures mesurées et des puissances incidente (P_i) et absorbée (P_{abs}) pendant les frittages MO-SM et MO-M pour les échantillons a) Al_2O_3 , b) A-10-3Y-TZP, c) A-20-3Y-TZP et d) 3Y-TZP

Quelle que soit la composition et la configuration du frittage, la température de consigne a bien été respectée tout au long du cycle thermique. Les échantillons frittés sans le suscepteur (configuration M) commencent à s'échauffer avec un certain retard par rapport aux échantillons frittés avec le suscepteur (configuration SM). Ce retard diffère selon l'échantillon : 15, 25, 13 et 10 min pour Al_2O_3 , A-10-3Y-TZP, A-20-3Y-TZP et 3Y-TZP respectivement. En raison de ce décalage temporel entre les configurations M et SM, les évolutions des puissances incidentes et absorbées pour les différents matériaux sont tracées en fonction de la température sur la Figure 40. Les puissances incidentes et absorbées augmentent tout au long des cycles thermiques pour tous les matériaux frittés avec le suscepteur. La puissance incidente maximale est particulièrement élevée pour Al_2O_3 (environ 2400 W) tandis qu'elle est plus faible pour les trois échantillons contenant de la zircone (entre 1000 et 1500 W). Les courbes des matériaux frittés sans suscepteur montrent une autre évolution. Les puissances incidentes et absorbées sont pratiquement constantes jusqu'à 1200 °C et augmentent au-delà de cette température.

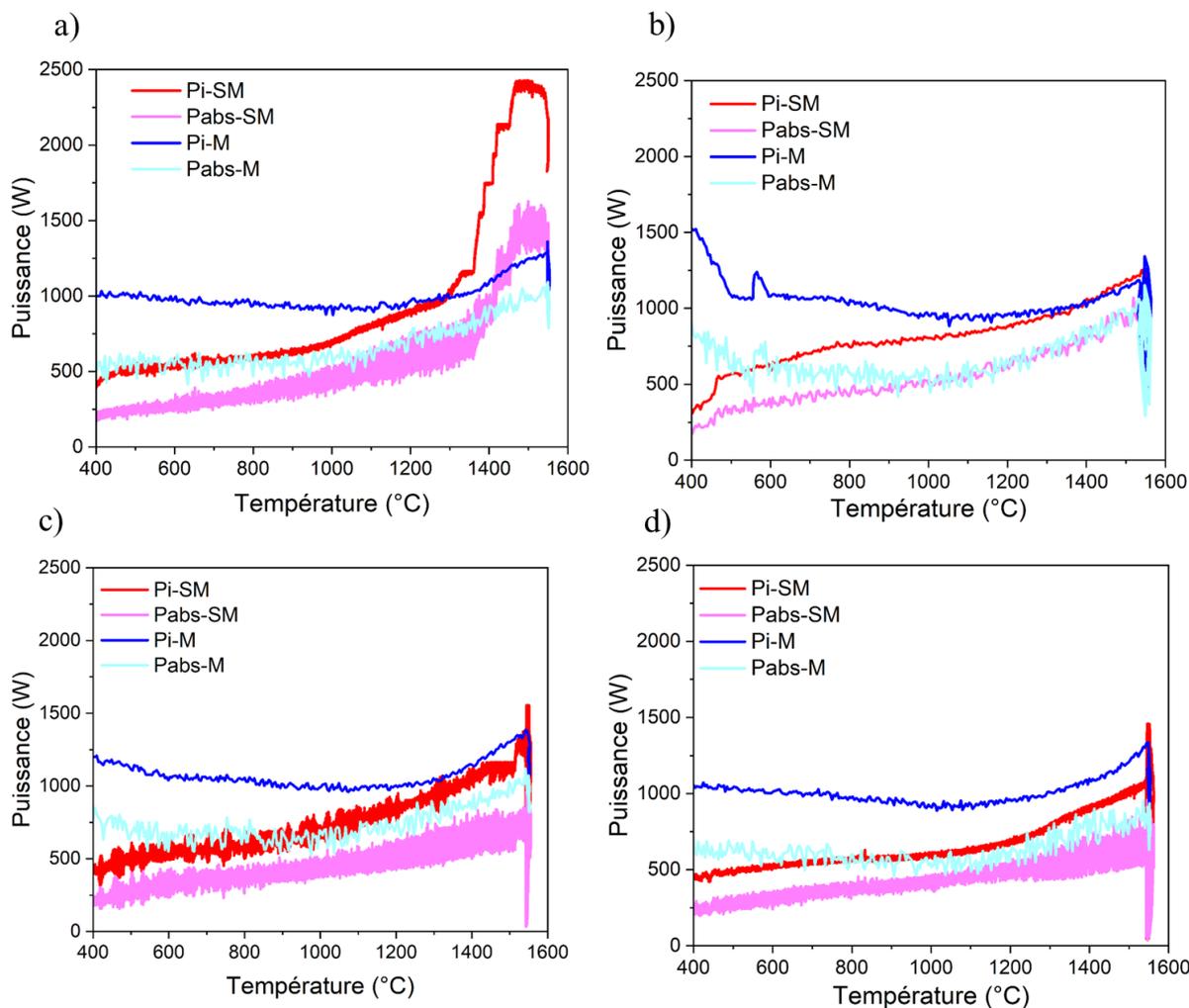


Figure 40 : Evolution des puissances P_i (incidente) et P_{abs} (absorbée) en fonction de la température pendant les frittages MO-SM et MO-M pour les échantillons a) Al_2O_3 , b) A-10-3Y-TZP, c) A-20-3Y-TZP et d) 3Y-TZP

2. Densification des échantillons

Les densités relatives de tous les échantillons frittés sont présentés dans le Tableau 9. Les échantillons sont tous pratiquement denses, ils présentent des taux de densification supérieurs à 96% T.D.

Tableau 9: Valeurs des densités relatives des échantillons frittés

Matériau	Type de configuration	Densité relative (%)
Al₂O₃	CV	97,7 ± 0,2
	SM	98,3 ± 0,6
	M	97,5 ± 0,2
A-10-3Y-TZP	CV	97,3 ± 0,3
	SM	97,1 ± 0,1
	M	97,5 ± 0,3
A-20-3Y-TZP	CV	96,5 ± 0,2
	SM	97,7 ± 0,5
	M	97,0 ± 0,1
3Y-TZP	CV	96,3 ± 0,2
	SM	98,6 ± 0,6
	M	97,6 ± 0,3

La Figure 41 présente les courbes de densification et de vitesses de densification en fonction de la température pour tous les échantillons en fonction de la configuration de frittage : CV (Figure 41 a) et b)) et MO en configuration SM (Figure 41 c) et d)) et M (Figure 41 e) et f)). L'ajout de zircon dans la matrice d'alumine conduit à un décalage des courbes de densification vers les plus hautes températures en comparaison de l'alumine pour les trois configurations de frittage. Des différences de comportement à la densification peuvent être mises en évidence entre le frittage CV et le frittage MO-SM. D'autre part, les courbes de frittage MO-SM sont décalées vers les plus basses températures, par rapport au frittage CV, en particulier dans les stades initial et intermédiaire du frittage. La comparaison des courbes de densification entre les frittages MO-SM et MO-M souligne aussi des différences de comportements des matériaux entre ces deux configurations. D'une part, un décalage vers les plus hautes températures en l'absence du susceptible est observé. D'autre part, ce décalage varie en fonction du matériau considéré. Pour quantifier ces différences de comportement, la température pour laquelle une densité de 75 % T.D. est atteinte (correspondant au stade intermédiaire) a été relevée pour chaque matériau. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 10. La comparaison entre les frittages CV et MO-SM ne montre pas un effet particulier de la teneur en 3Y-TZP sur l'avancement du frittage par MO. La comparaison entre les frittages MO-SM et MO-M montre que la différence de température diminue pour l'échantillon A-20-3Y-TZP par rapport à l'échantillon Al₂O₃ et pour l'échantillon 3Y-TZP par rapport à l'échantillon A-20-3Y-TZP. Par contre, l'échantillon A-10-3Y-TZP ne suit pas cette tendance.

Les courbes de vitesse de densification permettent d'identifier la température à laquelle la vitesse de densification est maximale. En comparant les courbes de frittage MO-SM et MO-M, la vitesse maximale de densification est décalée vers les plus hautes températures dans le cas de l'alumine et des deux composites, en absence du suscepteur. En revanche, l'absence du suscepteur n'a pas d'influence sur la vitesse de densification de la zircone 3Y-TZP.

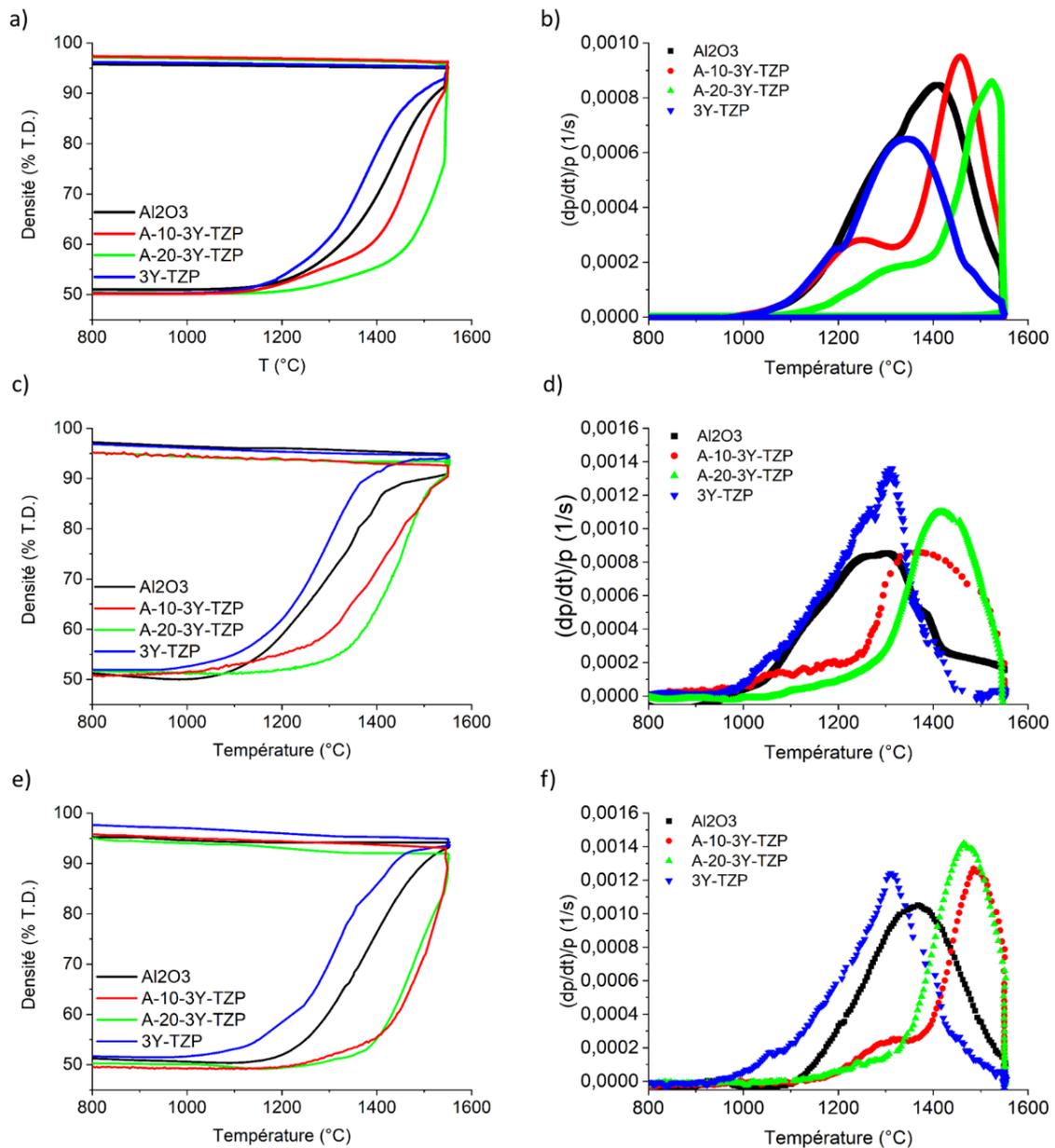


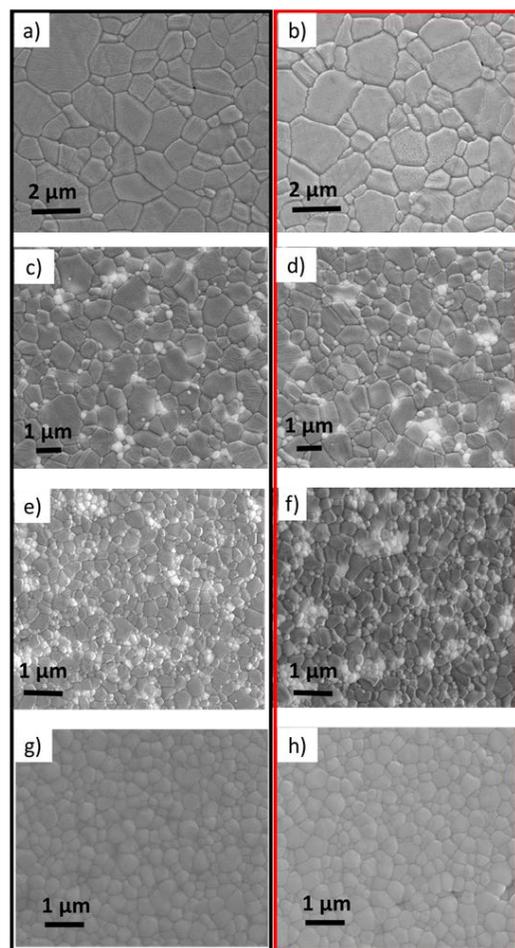
Figure 41: Courbes de densification (a, c, e) et de vitesse de densification (b, d, f) de Al₂O₃, A-10-3YZ, A-20-3YZ et 3Y-TZP pour les frittages CV (a, b), MO-SM (c, d) et MO-M (e, f)

Tableau 10 : Température à laquelle une densité relative de 75% est atteinte durant le frittage CV, MO-SM et MO-M et différences entre ces températures

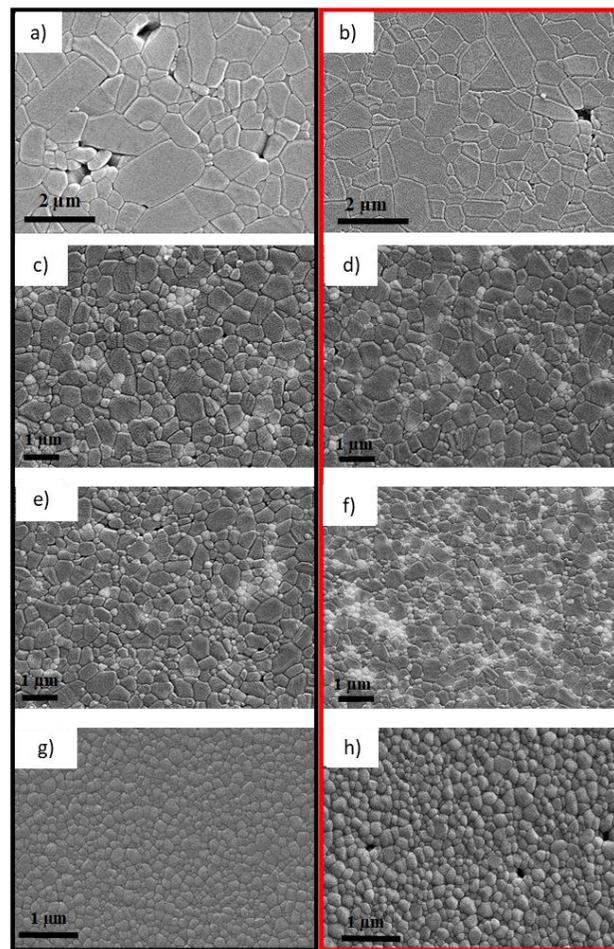
Echantillons	T _{CV}	T _{MO-SM}	T _{MO-M}	$\Delta T_{CV - MO-SM} = T_{CV} - T_{MO-SM}$	$\Delta T_{MO-M - MO-SM} = T_{MO-M} - T_{MO-SM}$
Al₂O₃	1369	1254	1329	115	75
A-10-3Y-TZP	1428	1345	1469	83	124
A-20-3Y-TZP	1498	1407	1452	93	45
3Y-TZP	1369	1240	1263	129	23

3. Microstructure des échantillons frittés

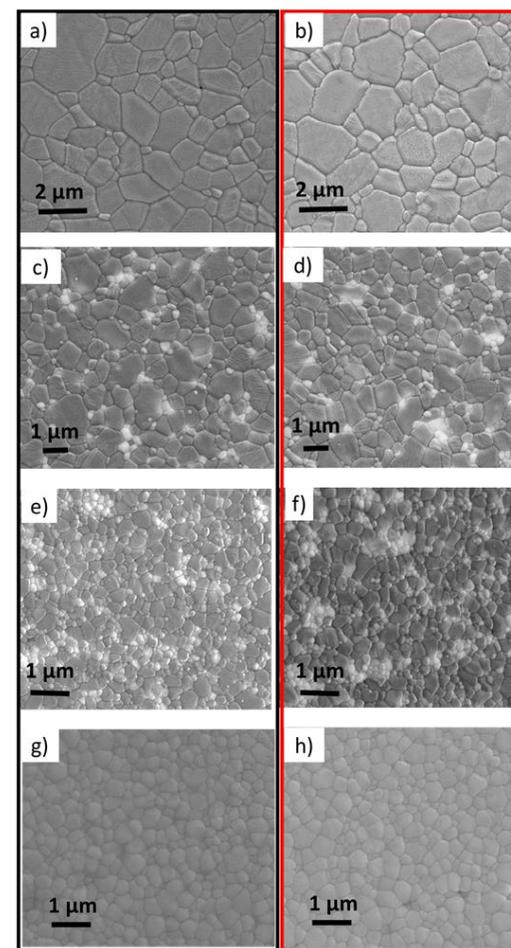
La Figure 42 présente les images MEB des échantillons frittés dans les trois configurations de frittage. Pour chaque échantillon, les images prises au centre de la surface polie de l'échantillon sont encadrées en noir et les images prises au bord de la surface polie sont encadrées en rouge. La zircone 3Y-TZP monolithique présente une microstructure plus fine que celle de l'alumine. Concernant les composites, les grains de zircone (phase claire sur les images) se situent aux joints de grains de l'alumine (phase sombre sur les images). Cette présence de zircone conduit à un affinement des grains d'alumine. De plus, quelques agglomérats de zircone sont visibles. La Figure 43 présente les tailles moyennes de grains d'alumine et de zircone pour chaque matériau et pour chaque configuration de frittage, pour les images correspondant au bord et au centre des échantillons. La quantification confirme l'affinement des grains d'alumine en présence de zircone. En l'absence de zircone, la taille moyenne des grains d'alumine est supérieure à 1 μm et devient submicronique en présence de zircone et ce quel que soit la configuration de frittage. Pour chaque échantillon, les tailles moyennes de grains au bord et au centre sont proches traduisant une homogénéité du chauffage dans tous les cas. Les écarts-types sont plus faibles dans le cas des composites et de la zircone monolithique par rapport à l'alumine. Enfin, aucune différence dans les tailles moyennes de grains et les écarts-types, mesurés pour les échantillons de même composition, n'est constatée entre les trois configurations de frittage.



CV



SM



M

Figure 42 : Images MEB de Al_2O_3 (a, b), A-10-3YZ (c, d), A-20-3YZ (e, f), 3Y-TZP (g,h) à la surface (rouge) et au cœur (noir) des échantillons frittés avec les configurations CV, MO-SM et MO-M.

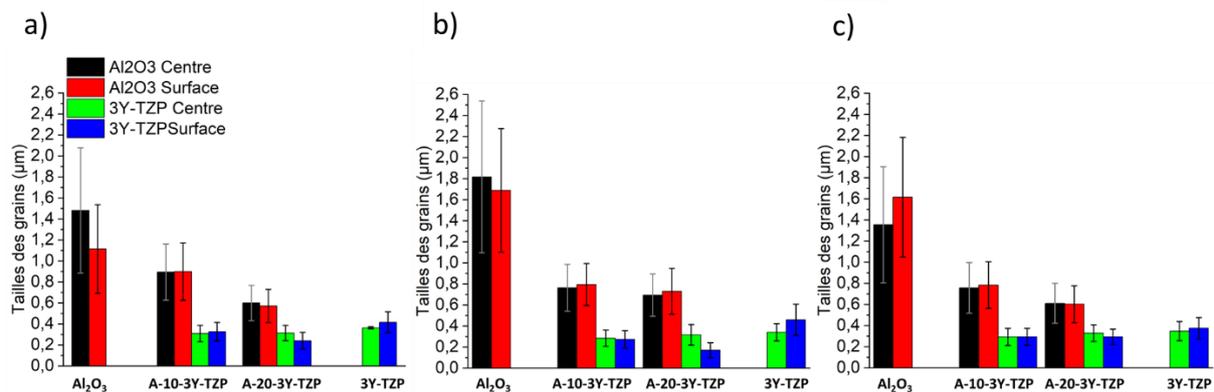


Figure 43 : Tailles moyennes des grains d'alumine et de zirconie au centre et à la surface pour les quatre échantillons pour le frittage CV (a), le frittage MO-SM (b) et MO-M (c)

4. Composition en phases des échantillons frittés

La Figure 44 présente les diffractogrammes de rayons X des quatre échantillons frittés MO avec les configurations SM et M. Seules les phases alumine- α et zirconie quadratique sont détectées. Pour les échantillons A-10-3Y-TZP, A-20-3Y-TZP et 3Y-TZP, toute la zirconie monoclinique initialement présente a été transformée en phase quadratique pendant le frittage et aucune transformation q-m n'a été observée pendant la phase de refroidissement. Aucune différence n'est constatée entre les deux configurations de frittage.

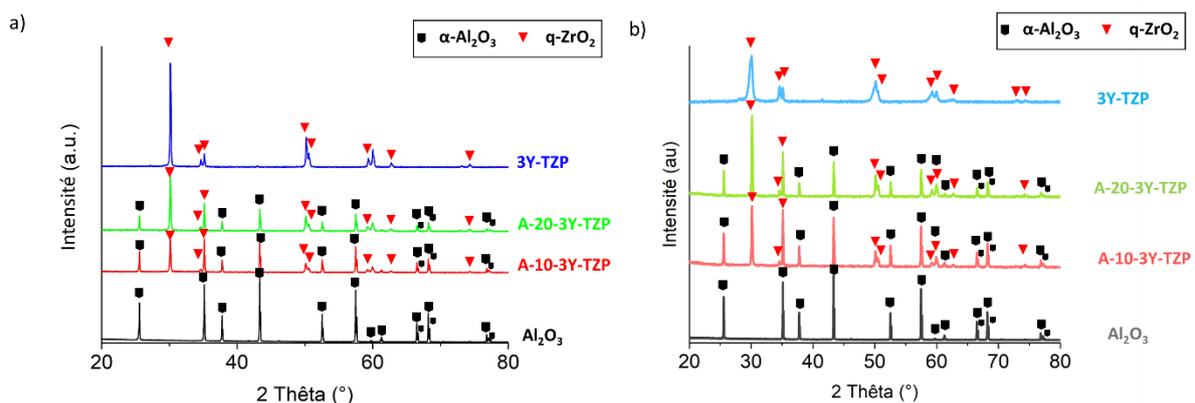


Figure 44 : Diffractogrammes des échantillons frittés avec les configurations a) MO-SM et b) MO-M

5. Chauffage monomode des différents échantillons

La Figure 45 présente l'évolution de la température en fonction du temps des échantillons chauffés dans la cavité monomode (décrite au chapitre II, paragraphe V). Ce graphe révèle différents comportements en fonction de la composition des échantillons. L'échantillon 3Y-TZP commence à chauffer très rapidement et un emballement thermique est observé. Le générateur a été coupé rapidement pour éviter l'endommagement de la cavité. L'échantillon d'alumine s'échauffe plus lentement et atteint rapidement un plateau de température. Les deux composites présentent un comportement intermédiaire entre l'alumine et la zircone. Aucun emballement thermique n'est observé. L'échantillon A-10-3Y-TZP atteint un plateau de température comme l'alumine mais à une température plus élevée. L'échantillon A-20-3Y-TZP ne présente pas de plateau mais continue à s'échauffer. Le Tableau 11 rassemble différentes grandeurs extraites de ces courbes : la durée nécessaire pour initier le chauffage des matériaux ($t_{\text{début du chauffe}}$), la vitesse instantanée de chauffe à l'amorçage du chauffage (v) et la température maximale atteinte (T_{max}). La présence de zircone permet une meilleure interaction avec le champ électromagnétique, ce qui se traduit par un échauffement plus important pour les échantillons contenant de la zircone, associé à une vitesse de chauffe plus rapide. De plus, la température maximale atteinte augmente avec la teneur en zircone.

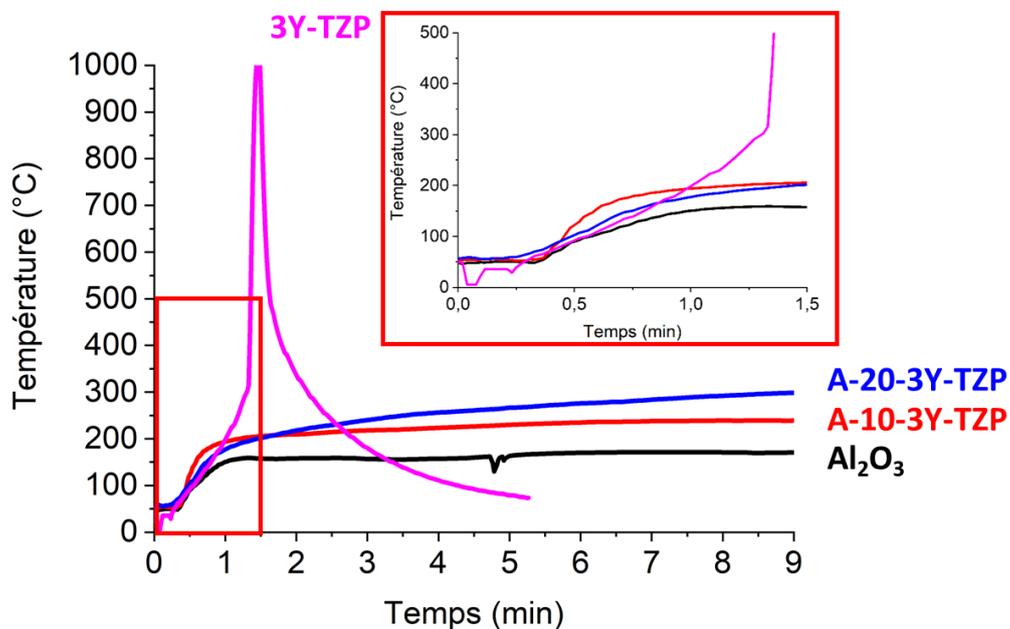


Figure 45 : Evolution de la température en fonction du temps pour les échantillons chauffés en cavité monomode

Tableau 11 : Caractéristiques du chauffage en cavité monomode : durée avant amorçage du chauffage, vitesse de chauffage à l'amorçage et température maximale atteinte.

Matériaux	t début du chauffe (s)	ν (°C/min)	T _{max} (°C)
Al ₂ O ₃	23	148	170
A-10-3Y-TZP	23	195	238
A-20-3Y-TZP	4	175	298
3Y-TZP	6	198	1000

II. Effet du type de zircon dans les composites

1. Evolution des puissances pendant les cycles thermiques

La Figure 46 présente les courbes de températures mesurées et les évolutions des puissances incidentes et absorbées pendant le frittage MO en configuration SM et M des composites contenant 20%vol de zircon A-20-ZrO₂ (Figure 46 a)), A-20-3Y-TZP (Figure 46 b)), A-20-8Y-FSZ (Figure 46 c)) et A-20-10Ce-TZP (Figure 46 d)). Comme observé dans la partie I de ce chapitre, le chauffage en configuration M démarre plus tard qu'en configuration SM. Ce retard diffère selon l'échantillon : 6, 13, 8 et 10 min pour A-20-ZrO₂, A-20-3Y-TZP, A-20-8Y-FSZ et A-20-10Ce-TZP respectivement. De même que pour la partie I, les évolutions des puissances incidentes et absorbées pour les différents matériaux et selon la configuration de la cellule de frittage sont tracées en fonction de la température sur la Figure 47.

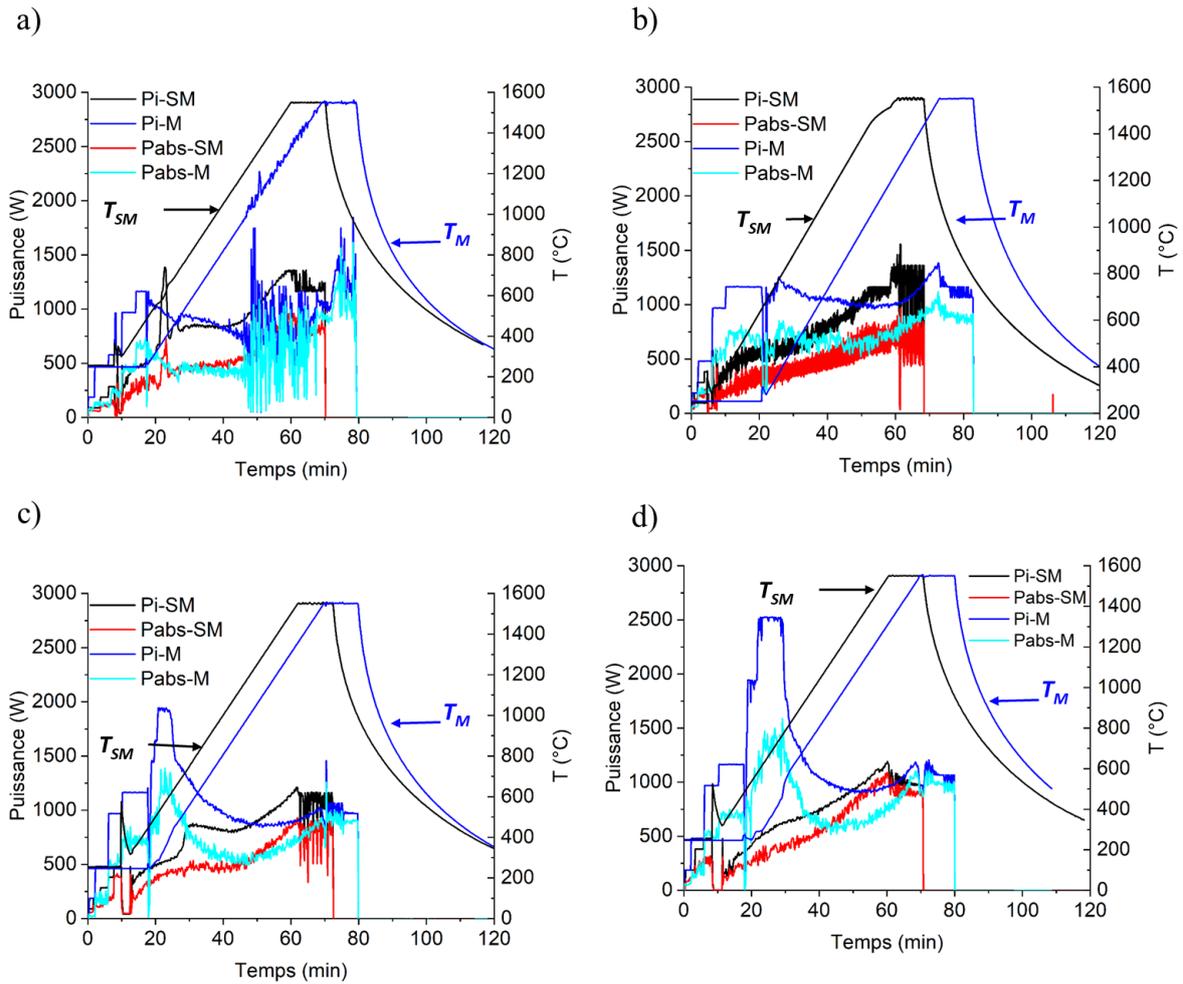


Figure 46 : Evolution des températures mesurées et des puissances P_i (incidente) et P_{abs} (absorbée) après les frittages MO-SM et MO-M des composites a) A-20-ZrO₂ b) A-20-3Y-TZP c) A-20-8Y-FSZ d) A-20-10Ce-TZP

En configuration SM, une augmentation continue de la puissance incidente pour tous les composites est nécessaire pour chauffer les matériaux. Dans le cas de l'échantillon A-20-ZrO₂, un pic de puissance est observé autour de 600 °C. Pour l'échantillon A-20-8Y-FSZ, des changements de pente sont observés sur la courbe de la puissance incidente autour de 700 °C et autour de 1100 °C. Les courbes révèlent des comportements différents pour les quatre échantillons chauffés en configuration M. Au-delà de 1000 °C, la courbe du composite A-20-ZrO₂ présente une zone de perturbations, avec des puissances incidentes et absorbées qui varient fortement avec un pic de 1745 W à 1050 °C puis des oscillations entre 0 et 1260 W jusqu'au palier de température. Il en résulte un contrôle difficile de la rampe de température comme observé sur la Figure 46 a). Concernant le composite A-20-8Y-FSZ, on constate qu'une puissance incidente plus importante (autour de 1900 W à 400 °C) est nécessaire à basse

température pour permettre son chauffage. Ensuite, les puissances incidentes et absorbées diminuent jusqu'à 1000 °C pour augmenter légèrement jusqu'au palier de frittage. Une évolution similaire est visible pour l'échantillon A-20-10Ce-TZP. Toutefois, la puissance incidente nécessaire au chauffage est plus élevée à basse température (autour de 2500 W entre 400 et 500 °C). Ensuite, les puissances incidentes et absorbées diminuent jusqu'à 1000 °C et ré-augmentent légèrement jusqu'à la température de palier.

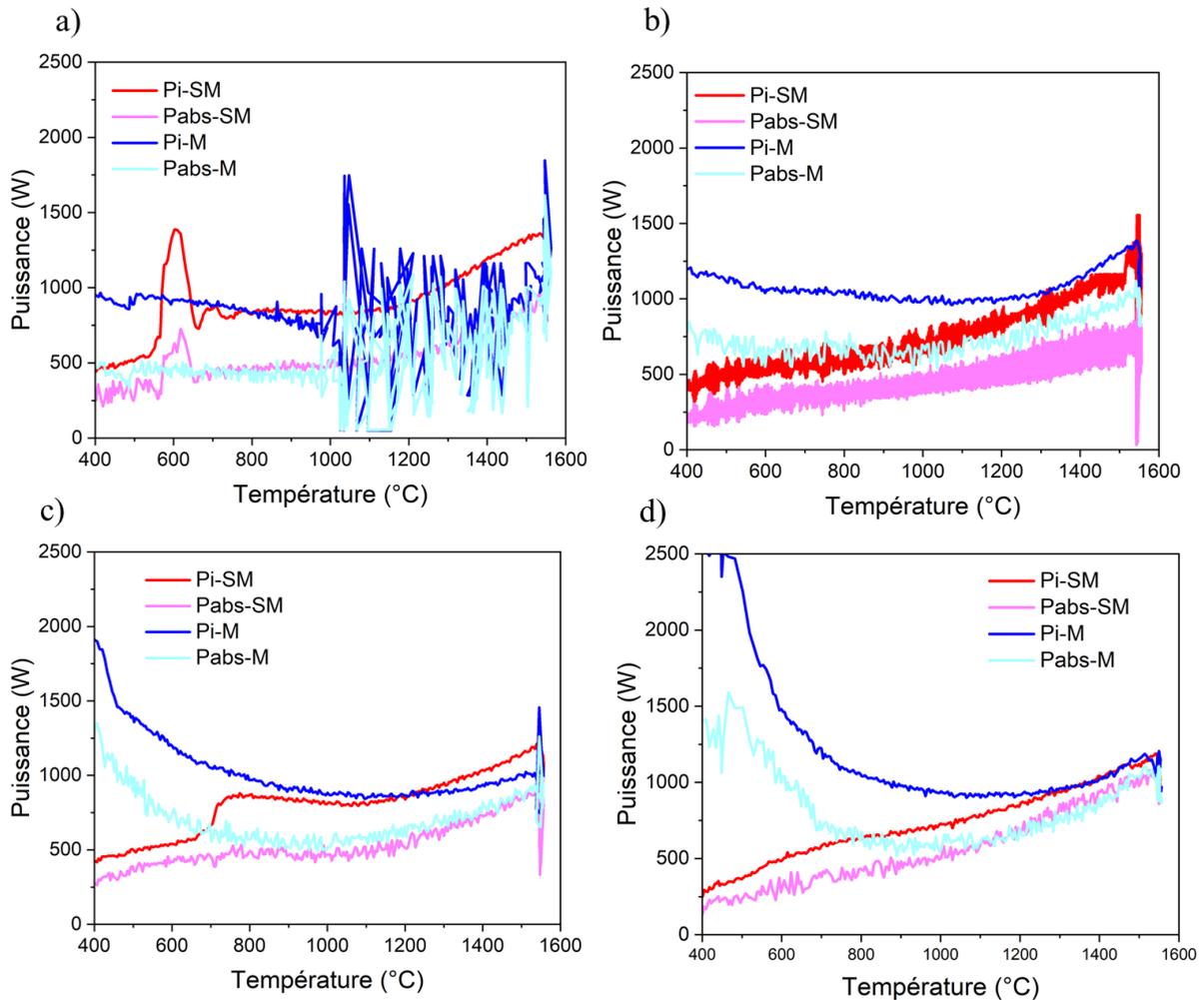


Figure 47 : Evolution des puissances P_i (incidente) et P_{abs} (absorbée) en fonction de la température pendant les frittages MO-SM et MO-M des composites a) A-20-ZrO₂ b) A-20-3Y-TZP c) A-20-8Y-FSZ d) A-20-10Ce-TZP

2. Densification des échantillons

Les valeurs des densités relatives des échantillons frittés pour les trois configurations de frittage (CV, MO-SM et MO-M) sont présentées dans le Tableau 12. Tous les échantillons présentent des densités relatives élevées (supérieures à 96% T.D.) sauf le composite A-20-8Y-FSZ fritté en

MO-SM (dont la densité relative est de 95 %T.D.). L'échantillon A-20-10Ce-TZP fritté en MO-SM présente la densité relative la plus élevée.

Tableau 12 : Valeurs des densités relatives (%T.D.) des échantillons frittés

Matériau	Type de configuration	Densité relative (%)
A-20-ZrO₂	CV	97,5 ± 0,1
	SM	97,2 ± 0,6
	M	97,0 ± 0,6
A-20-3Y-TZP	CV	96,5 ± 0,2
	SM	97,7 ± 0,5
	M	97,0 ± 0,1
A-20-8Y-FSZ	CV	96,0 ± 0,1
	SM	95,0 ± 0,1
	M	97,0 ± 0,4
A-20-10Ce-TZP	CV	97,1 ± 0,2
	SM	99,1 ± 0,1
	M	97,1 ± 0,2

La Figure 48 présente les courbes de densification en fonction de la température (entre 800 et 1550 °C) pour les quatre composites A-20-ZrO₂ (Figure 48 a)), A-20-3Y-TZP (Figure 48 b)), A-20-8Y-FSZ (Figure 48 c)) et A-20-10Ce-TZP (Figure 48 d)) frittés en CV, MO-SM et MO-M.

La comparaison des courbes de densification pour le frittage CV et le frittage MO-SM montre des différences de comportement dans le stade intermédiaire du frittage. Un décalage des courbes de densification dans ce stade vers les plus basses températures est observé pour la configuration MO-SM par rapport au frittage CV pour les composites A-20-ZrO₂, A-20-3Y-TZP et A-20-10Ce-TZP. Par contre, pour l'échantillon A-20-8Y-FSZ, la courbe de densification du frittage MO-SM est décalée vers les plus hautes températures par rapport à celle du frittage CV. Concernant le frittage MO en configuration SM et M, on retrouve un comportement similaire pour les composites A-20-ZrO₂, A-20-3Y-TZP et A-20-10Ce-TZP. Pour ces échantillons, les courbes de densification sont décalées vers les plus hautes températures pour les stades initial et intermédiaire dans la configuration M par rapport à la configuration SM. L'échantillon A-20-8Y-FSZ présente un comportement différent : dans ce cas, la courbe de densification est décalée vers les plus basses températures pour la configuration M.

L'écart entre les courbes de densification est particulièrement important dans le stade initial et intermédiaire du frittage. Ceci est illustré sur la Figure 48. Ce gap peut être décrit par les courbes de la différence de densité entre les différents procédés du frittage ΔD_{SM-CV} et ΔD_{SM-M} en fonction de la densité du frittage CV (D_{CV}) et SM (D_{SM}) respectivement. La Figure 48 e) montre que les MO sont efficaces dans le cas de A-20-3Y-TZP plus que A-20-ZrO₂ et A-20-10Ce-TZP. A $\rho=75\%$ T.D., par exemple, la différence de densité est de seulement 7% T.D. pour A-20-10Ce-TZP et augmente jusqu'à plus de 10% T.D. pour A-20-3Y-TZP. Les valeurs négatives mesurées au début du stade intermédiaire de densification pour A-20-10Ce-TZP sont liées à l'avancement de la courbe du frittage CV par rapport à celle du frittage MO.

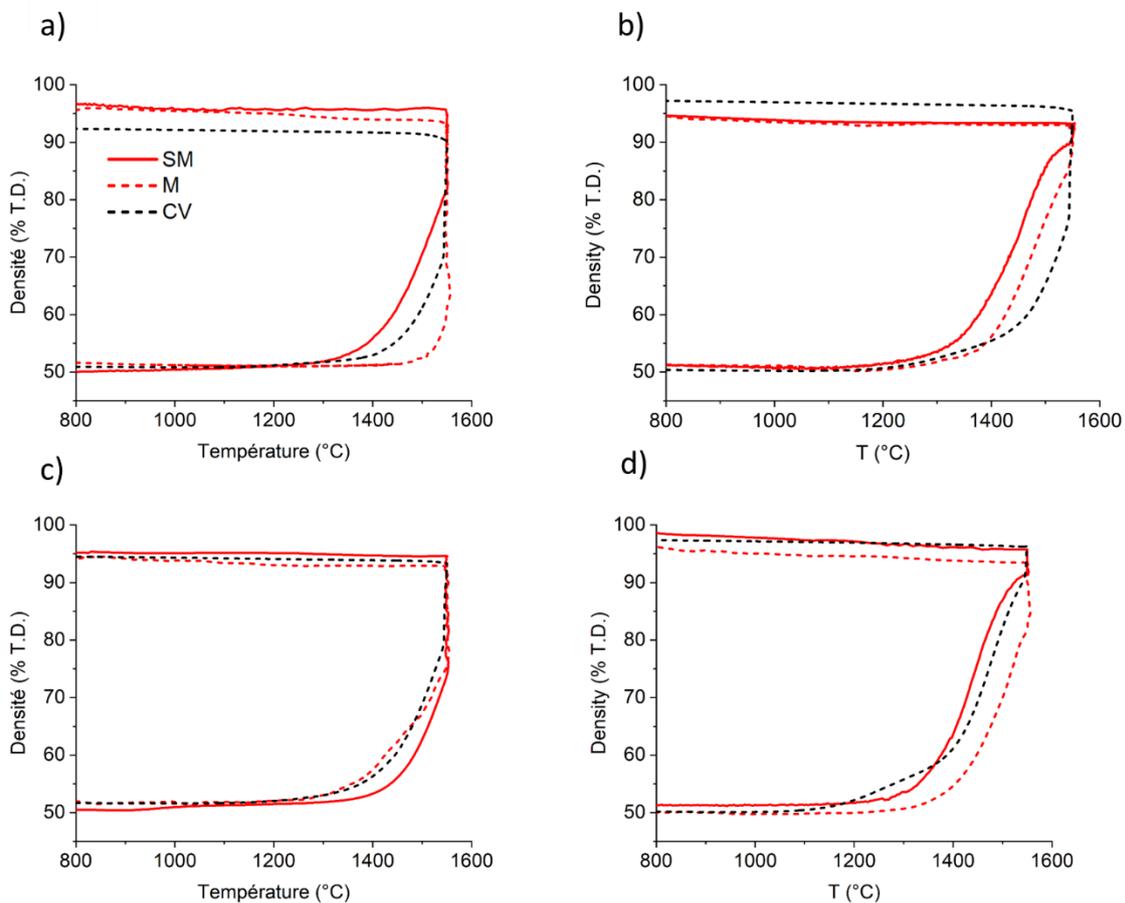


Figure 48 : Courbes de densification durant les frittages CV, MO-SM et MO-M pour a) A-20-ZrO₂ b) A-20-3Y-TZP c) A-20-8Y-FSZ d) A-20-10Ce-TZP

Le Tableau 13 présente les températures nécessaires pour atteindre une densification de 65% T.D. pour les quatre composites selon les différents modes de chauffage. Les différences entre ces températures (ΔT_{CV-SM} et ΔT_{M-SM}) donnent une indication des différences de

comportement des échantillons entre le frittage CV et MO-SM d'une part et entre le frittage MO-SM et MO-M d'autre part. Les valeurs de ΔT_{CV-SM} montrent un avancement de la densification pour le frittage MO-SM par rapport au frittage CV pour les trois échantillons A-20-ZrO₂, A-20-3Y-TZP et A-20-10Ce-TZP (valeurs positives de ΔT_{CV-SM}). La valeur est maximale pour l'échantillon A-20-3Y-TZP. Le composite A-20-8Y-FSZ présente lui un retard de densification en frittage MO-SM (valeur négative de ΔT_{CV-SM}). Concernant la comparaison des configurations MO-SM et MO-M, les valeurs de ΔT_{M-SM} montrent que le frittage sans susceptible retarde la densification pour les trois échantillons A-20-ZrO₂, A-20-3Y-TZP et A-20-10Ce-TZP. Toutefois, ce retard est moins important pour le composite A-20-3Y-TZP (ΔT_{M-SM} moins élevée dans ce cas). Le composite A-20-8Y-FSZ se comporte différemment puisque la densification est favorisée à plus basse température sans susceptible (ΔT_{M-SM} négative). Pour compléter ce tableau, une analyse sur toute la plage de densification a été réalisée en déterminant les différences de densités relatives instantanées entre le frittage MO-SM et MO-M. Ces valeurs sont tracées sur la Figure 49 en fonction des valeurs de densités relatives obtenues pour le frittage MO-SM. Une valeur positive de $D_{SM}-D_M$ traduit une avance de densification par le procédé MO-SM.

Tableau 13 : Température à laquelle une densité relative de 65% est atteinte durant les frittages CV, MO-SM et MO-M et différences entre ces températures

Echantillons	T_{CV}	T_{MO-SM}	T_{MO-M}	$\Delta T_{CV-MO-SM} = T_{CV} - T_{MO-SM}$	$\Delta T_{MO-M-MO-SM} = T_{MO-M} - T_{MO-SM}$
A-20-ZrO₂	1521	1471	1550	50	79
A-20-3Y-TZP	1498	1405	1455	93	40
A-20-8Y-FSZ	1479	1512	1495	-33	-17
A-20-10Ce-TZP	1428	1405	1475	23	70

Ces courbes confirment sur toute la plage de densification la tendance observée sur le Tableau 13, à savoir un retard de densification dans le cas du frittage sans susceptible pour les composites A-20-ZrO₂, A-20-3Y-TZP et A-20-10Ce-TZP et une avance de densification pour le composite A-20-8Y-FSZ. De plus, on constate que le retard de densification est moins important pour le composite A-20-3Y-TZP par rapport aux deux autres.

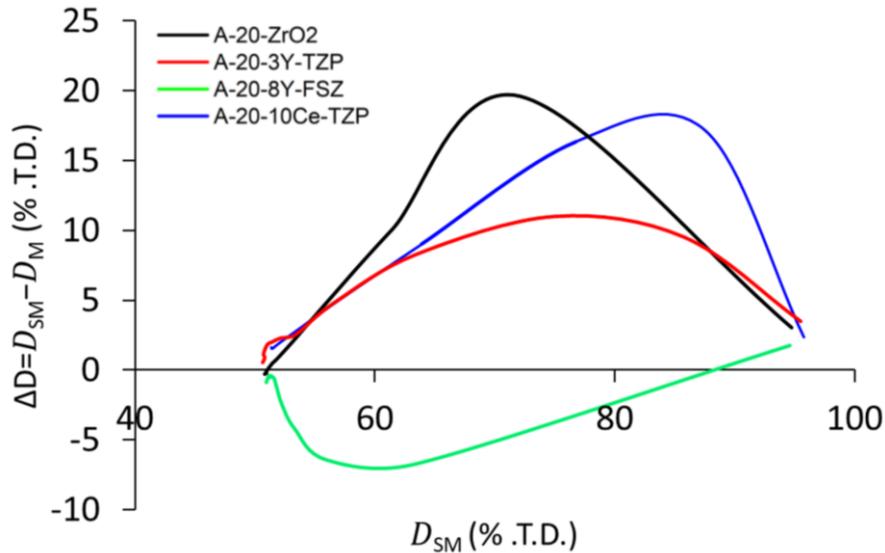


Figure 49 : Différence de densités relatives instantanées obtenues en frittage MO entre les configurations SM et M ($\Delta D = D_{SM} - D_M$) en fonction de la densité relative instantanée obtenue pour le frittage MO-SM (D_{SM}) pour les quatre composites

3. Microstructure des échantillons frittés

La Figure 50 présente les observations au MEB des microstructures des quatre composites après frittage CV, MO en configuration M et SM, faites à la surface et au cœur des échantillons. Tous les composites présentent des microstructures denses sans porosité intragranulaire, des grains de zircon en position intergranulaire et des grains de taille submicronique. Quelques agrégats de zircon (zone claire sur les images) sont visibles, notamment pour la composition A-20-3Y-TZP.

La Figure 51 présente les tailles moyennes des grains d'alumine et de zircon et les écarts-types mesurés sur les images de la Figure 50. Cette quantification confirme des tailles de grain inférieures au micromètre, avec des tailles moyennes de grains de zircon environ deux fois inférieures à celles des grains d'alumine. Les différences négligeables entre les tailles moyennes de grains mesurées en surface et au cœur des échantillons démontrent une bonne homogénéité de la microstructure et donc du chauffage. Pour chaque composite, les tailles moyennes de grains sont similaires pour les trois configurations et en particulier pour les frittages MO-SM et MO-M. De plus, quelle que soit la configuration de frittage, le composite A-20-10Ce-TZP présente une microstructure avec des tailles moyennes de grains légèrement plus élevées que les autres composites.

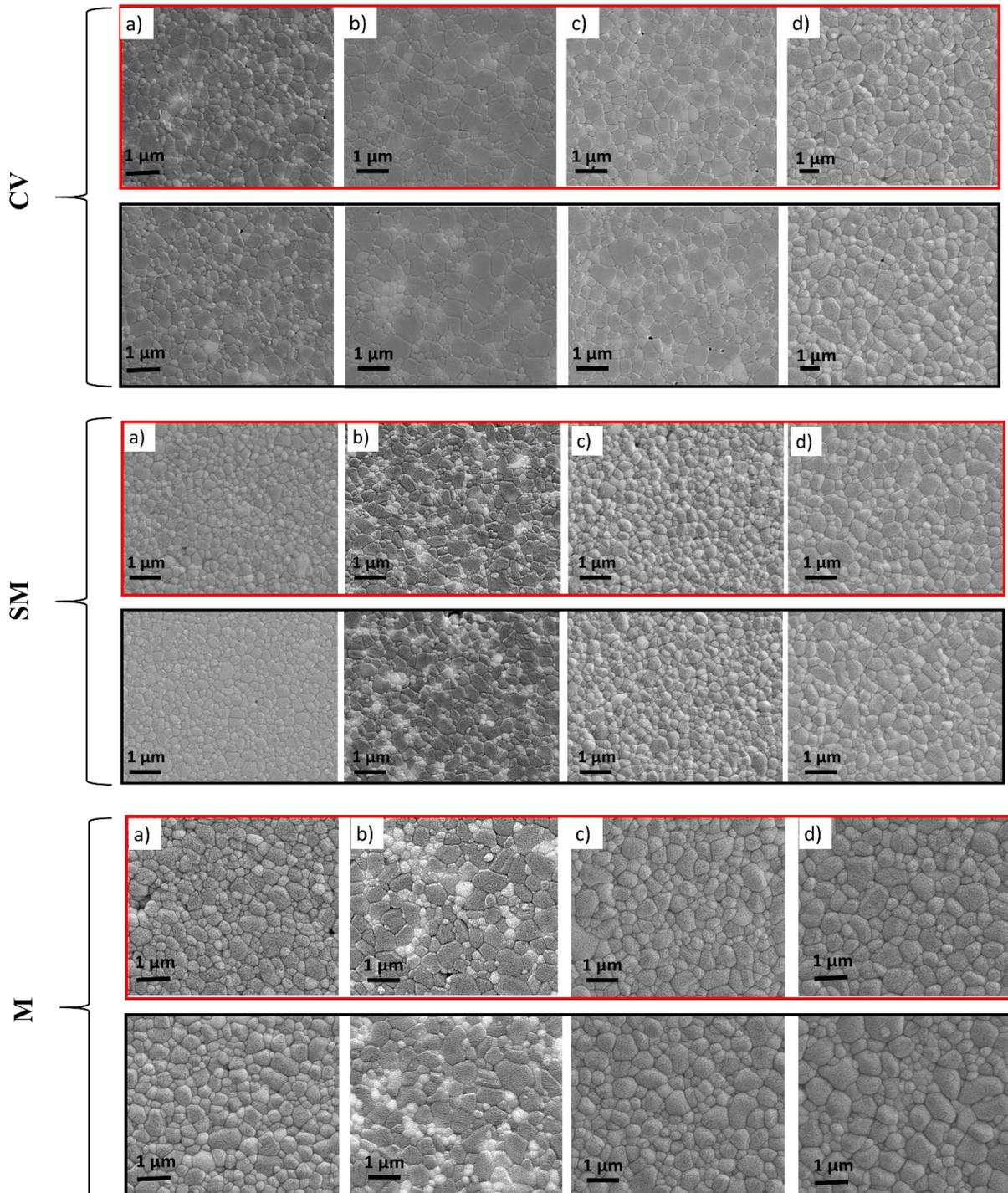


Figure 50 : Images MEB des échantillons (a) A-20-ZrO₂, (b) A-20-3Y-TZP, (c) A-20-8Y-FSZ, (d) A-20-10Ce-TZP à la surface (rouge) et au cœur (noir) des échantillons après les frittages CV, MO-SM et MO-M.

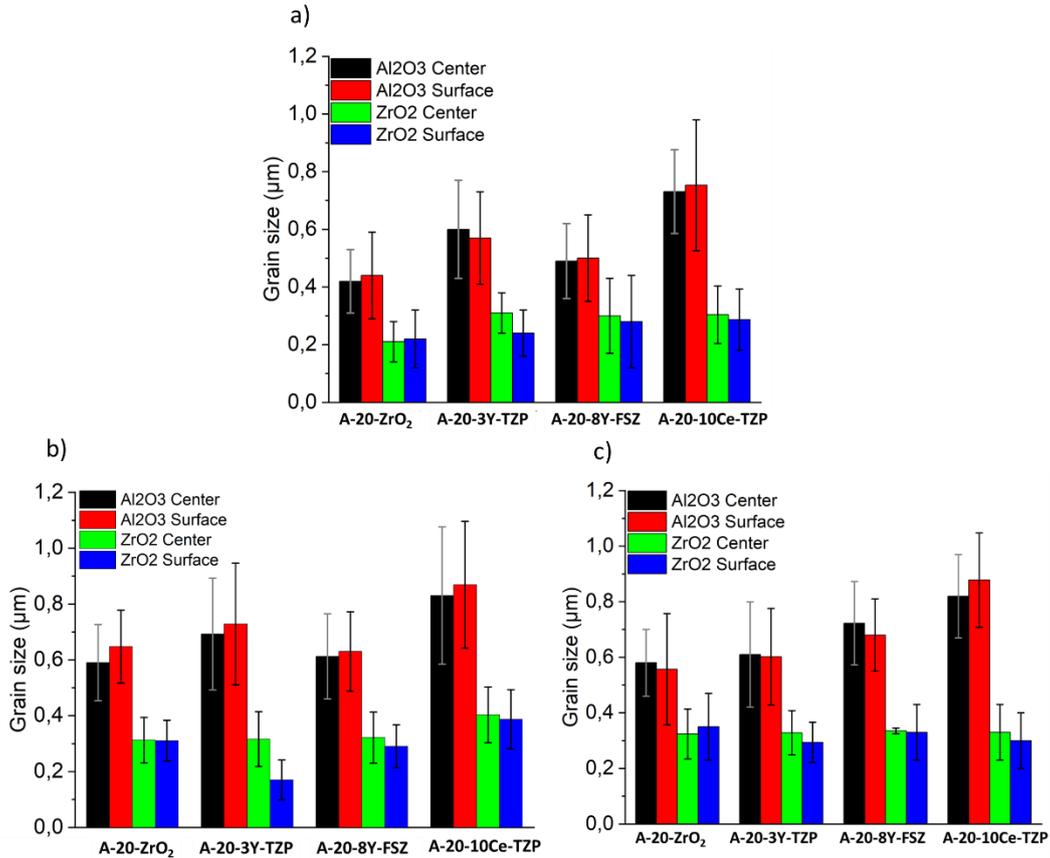


Figure 51 : Tailles moyennes de grains d'alumine et de zircone à la surface et au cœur des composites pour les frittages a) CV b) MO-SM et c) MO-M

4. Composition en phase des échantillons frittés

La Figure 52 présente les diffractogrammes des quatre composites frittés en configuration MO-SM et MO-M. La phase alumine α est logiquement détectée dans tous les échantillons. Concernant la zircone, les phases présentes après frittage dépendent de la composition considérée. Dans l'échantillon A-20-ZrO₂ préparé à partir d'une zircone non stabilisée, la zircone quadratique formée à haute température n'est pas totalement stabilisée à température ambiante et s'est retransformée en zircone monoclinique. Le composite A-20-10Ce-TZP contient un mélange de phases monoclinique et quadratique dans le cas du frittage MO-SM mais ne contient que la phase quadratique dans le cas du frittage MO-M. En revanche, les phases quadratique et cubique sont totalement stabilisées respectivement dans les composites A-20-3Y-TZP et A-20-8Y-FSZ, aucune trace de la phase monoclinique n'est observée après frittage MO quelle que soit la configuration.

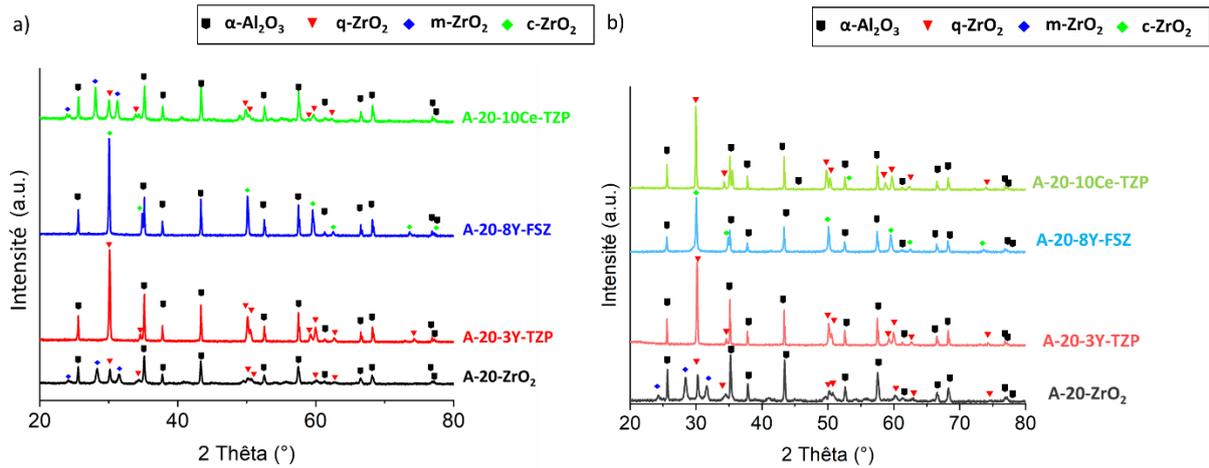


Figure 52 : Diffractogrammes des échantillons frittés avec les configurations a) MO-SM et b) MO-M

5. Chauffage monomode des différents échantillons

La Figure 53 présente l'évolution de la température en fonction du temps des échantillons composites chauffés dans la cavité monomode. Un agrandissement des courbes au cours de la première minute est présenté sur cette figure et montre que tous les matériaux s'échauffent en moins d'une minute dès l'exposition au MO. La Figure 53 révèle trois comportements différents en fonction de la nature du dopant. Les échantillons A-20-ZrO₂ et A-20-10Ce-TZP atteignent très rapidement un palier de température. Comme indiqué précédemment, la température de l'échantillon A-20-3Y-TZP augmente d'abord rapidement pendant la première minute puis il continue à s'échauffer avec une vitesse de chauffe plus faible. Enfin, l'échantillon A-20-8Y-FSZ s'échauffe avec une vitesse constante entre 2 et 8 minutes et atteint des températures supérieures aux autres échantillons. Après 8 minutes de chauffage, un emballement thermique est constaté et a conduit à l'arrêt de l'essai.

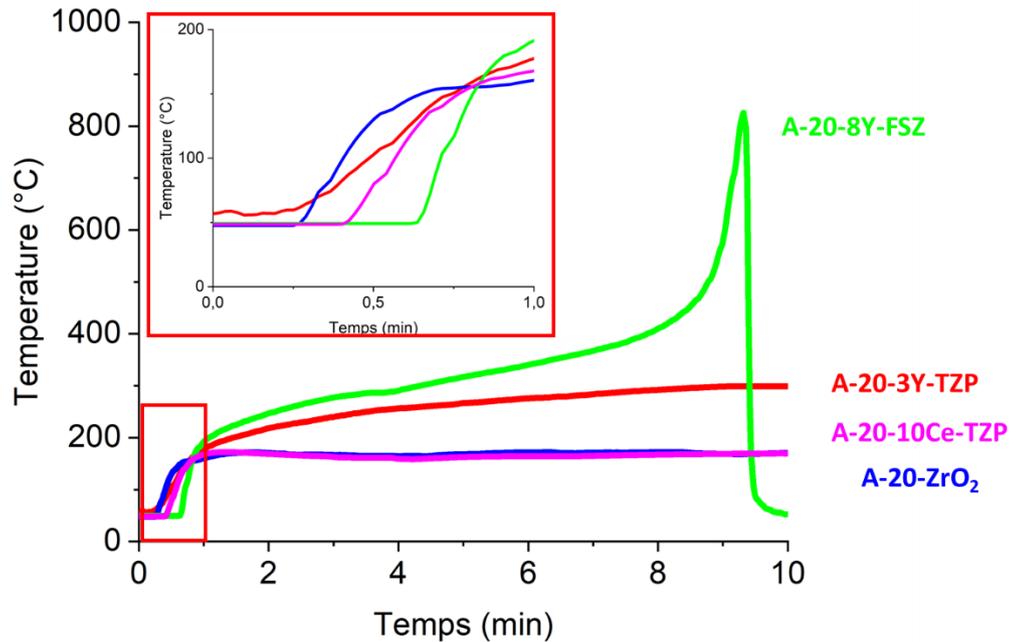


Figure 53 : Température en fonction du temps pendant le chauffage en cavité monomode des différents échantillons

Le Tableau 14 rassemble différentes grandeurs extraites de la Figure 53 : la durée nécessaire pour initier le chauffage des matériaux ($t_{\text{début du chauffe}}$), la vitesse instantanée de chauffe à l'amorçage du chauffage (v) et la température maximale atteinte (T_{max}). Les valeurs de v et T_{max} confirment ce qui est observé sur les courbes. L'échantillon A-20-8Y-FSZ possède la vitesse de chauffe et la température maximale atteinte les plus élevées. Les échantillons A-20-ZrO₂ et A-20-10Ce-TZP ont des comportements similaires (même température maximale atteinte et vitesse de chauffe proches). Le composite A-20-3Y-TZP présente un comportement différent avec une vitesse de chauffe la plus faible et une température maximale intermédiaire. Concernant la durée avant le début du chauffage, c'est l'échantillon A-20-8Y-FSZ qui met le plus de temps à s'échauffer. Même si l'échantillon A-20-3Y-TZP commence à s'échauffer seulement après quelques secondes, il présente une température maximale atteinte inférieure à celle de l'échantillon A-20-8Y-FSZ.

Tableau 14 : Caractéristiques du chauffage en cavité monomode : durée avant amorçage du chauffage, vitesse de chauffage à l'amorçage et température maximale atteinte

Matériaux	t début du chauffe (s)	ν (°C/min)	T _{max} (°C)
A-20-ZrO ₂	16	365	170
A-20-3Y-TZP	4	175	298
A-20-8Y-FSZ	38	517	800
A-20-10Ce-TZP	25	347	170

III. Frittage des zircons monolithiques

Après avoir présenté les résultats obtenus sur l'ensemble des composites, cette partie présente les résultats des expériences de frittage sur les quatre zircons monolithiques. Ces expérimentations ont pour but de compléter le travail réalisé sur les composites présenté dans la partie II.

1. Evolution des puissances MO pendant les cycles thermiques

La Figure 54 présente l'évolution des puissances MO durant le frittage des différentes zircons. L'évolution de la température mesurée est aussi tracée en fonction du temps. Pour chaque échantillon, la température suit la consigne de façon linéaire durant toute la phase de montée en température. La durée nécessaire pour amorcer le chauffage est différente selon les zircons : 7 min pour ZrO₂, 11 min pour 3Y-TZP, 2 min pour 8Y-FSZ et 5 min pour 10Ce-TZP.

La Figure 55 présente les évolutions des puissances incidentes (P_i) et absorbées (P_{abs}) lors des cycles de frittage présentés à la Figure 54 dans le domaine de température variant de 400 à 1450 °C, pour les quatre types de zircone. Ces courbes montrent une même évolution des puissances sur toute la gamme de température considérée pour tous les échantillons. P_i varie de 550 W au démarrage jusqu'à environ 1000 W au début de palier de température, tandis que P_{abs} varie de 300 W à environ 800 W.

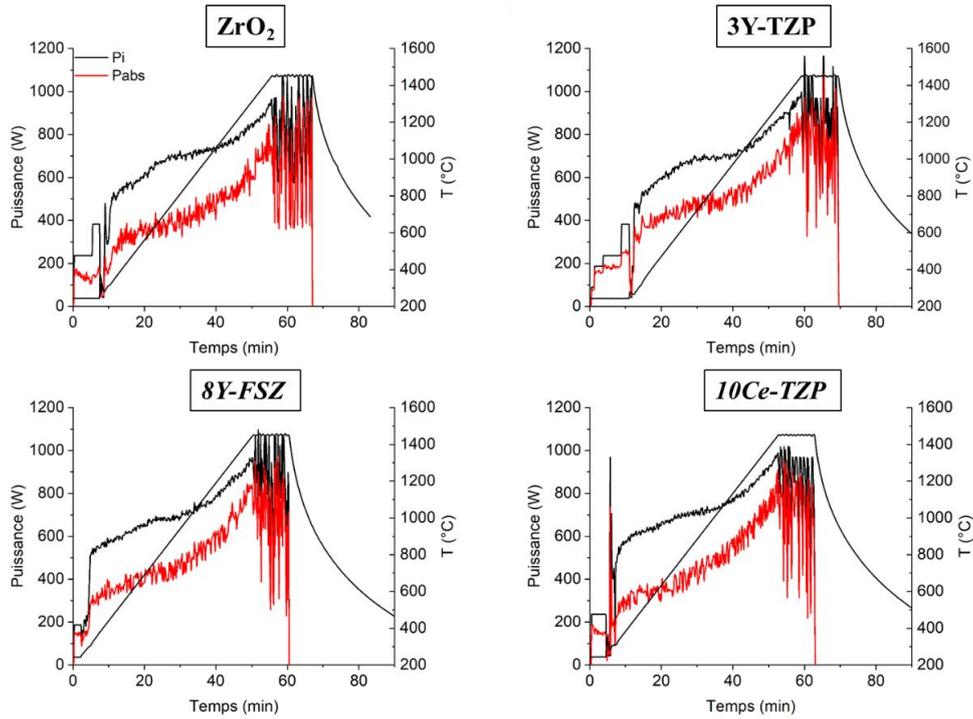


Figure 54 : Evolution de la température mesurée et des puissances P_i (incidente) et P_{abs} (absorbée) pendant le frittage MO-SM des zircons

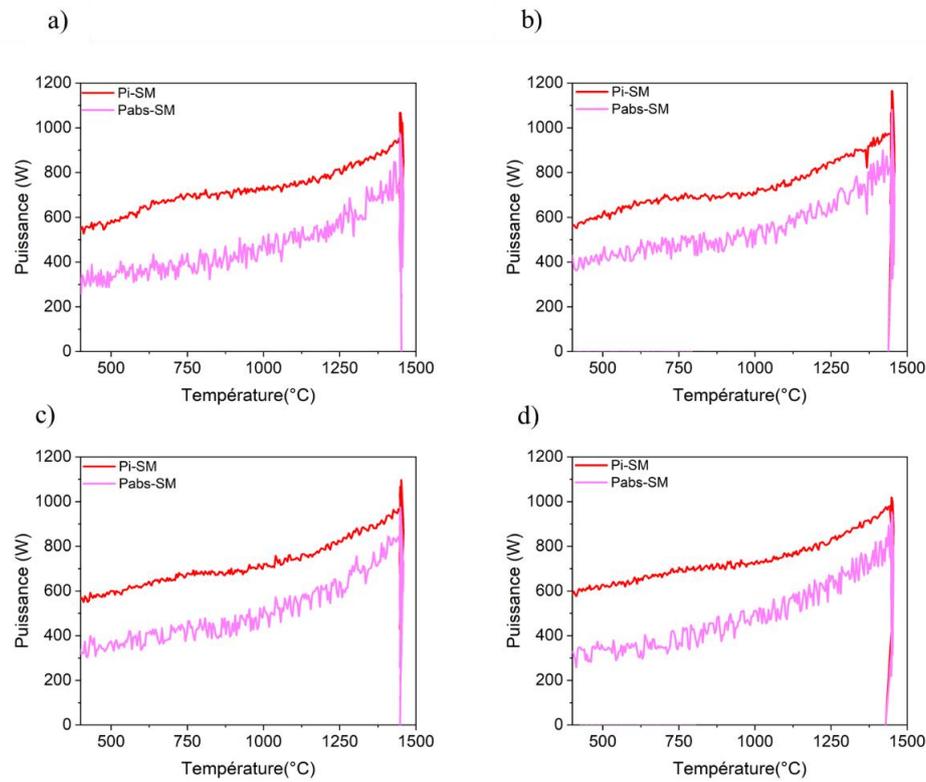


Figure 55 : Evolution des puissances P_i (incidente) et P_{abs} (absorbée) en fonction de la température pendant le frittage MO-SM des zircons a) ZrO_2 b) 3Y-TZP c) 8Y-FSZ et d) 10Ce-TZP

2. Densification des échantillons

Les valeurs des densités relatives des zircons frittés par frittages CV et MO-SM sont présentées dans le Tableau 15. Aucune valeur n'est donnée pour l'échantillon ZrO_2 car la transformation q-m au refroidissement a conduit à sa destruction par fissurations multiples. Les autres échantillons présentent des densités supérieures à 96% T.D. Les densités des zircons 3Y-TZP et 10Ce-TZP sont plus élevées après frittage CV par rapport au frittage MO. Pour la zircone 8Y-FSZ, le frittage MO semble être plus efficace avec une valeur de densité plus élevée que pour le frittage CV.

Tableau 15 : Valeurs des densités relatives des zircons frittés

Echantillon	Type de configuration	Densité relative (%)
3Y-TZP	CV	$97,8 \pm 0,4$
	SM	$96,4 \pm 0,1$
8Y-FSZ	CV	$97,0 \pm 0,3$
	SM	$98,2 \pm 0,1$
10Ce-TZP	CV	$99,9 \pm 0,1$
	SM	$97,8 \pm 0,1$

La Figure 56 présente les courbes de densification des différentes zircons pendant le frittage CV et MO-SM. Dans ce cas, les résultats de l'échantillon ZrO_2 sont présentés dans le but de les comparer aux résultats des autres zircons dopés. Les mesures de retrait pour le frittage MO-SM ont été interrompues au cours du refroidissement en raison de la fissuration de l'échantillon. D'ailleurs, dans le cas du frittage CV, la courbe dilatométrique montre le changement dimensionnel, visible à 950 °C, dû à la transformation q-m. Tous les échantillons présentent des courbes de densification décalées vers les plus basses températures au stade intermédiaire du frittage MO-SM par rapport au frittage CV. Cet écart entre les courbes de frittage MO-SM et CV varie d'un matériau à un autre. Pour quantifier cet écart, les valeurs de température pour lesquelles une densité relative de 65% T.D. est atteinte et les différences entre ces températures $\Delta T_{CV - MO-SM} = T_{CV} - T_{MO-SM}$ sont indiquées dans le Tableau 16 pour chaque type de zircone. La zircone ZrO_2 et la zircone 3Y-TZP présentent des valeurs de $\Delta T_{CV - MO-SM}$ proches. La zircone 8Y-FSZ est celle pour laquelle le décalage entre les deux courbes est le plus important (valeur de $\Delta T_{CV - MO-SM} = 63$ °C). A l'inverse, la zircone 10Ce-TZP présente le décalage le plus faible (valeur de $\Delta T_{CV - MO-SM} = 18$ °C).

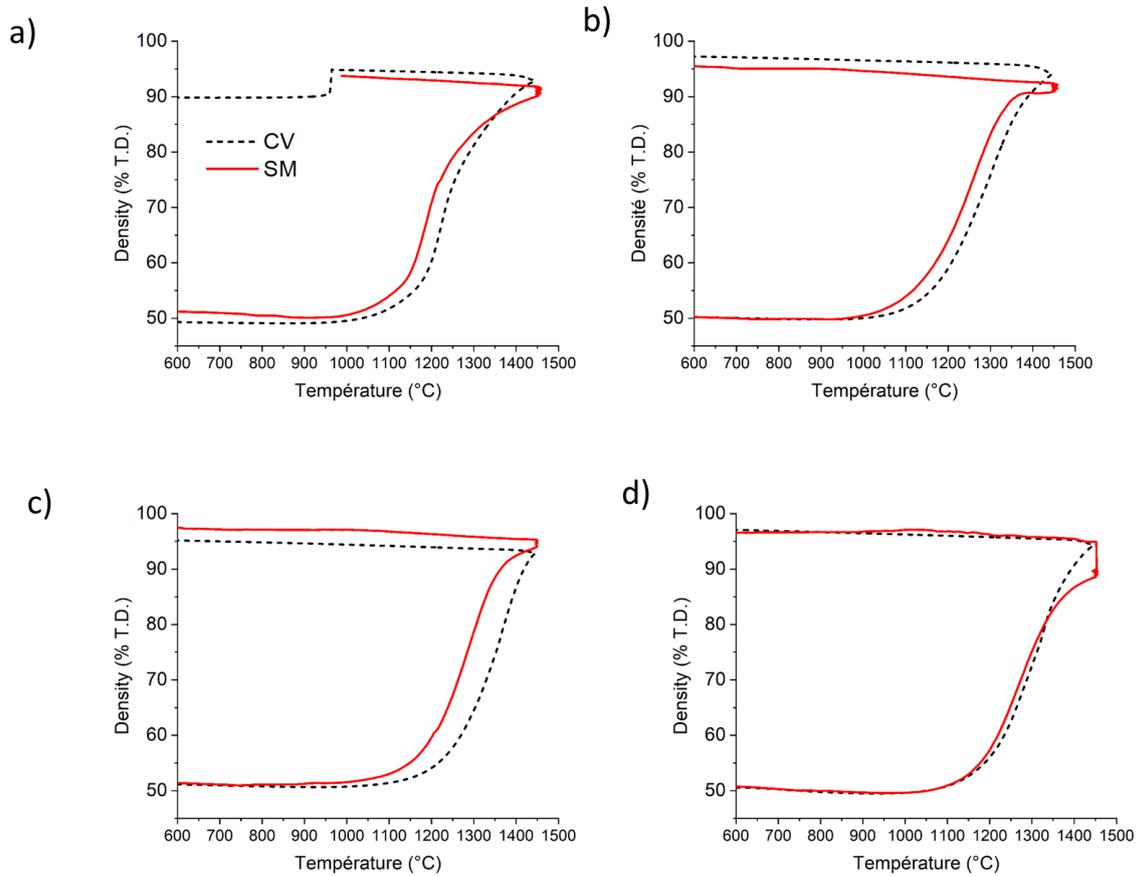


Figure 56 : Courbes de densification durant les frittages CV et MO-SM pour les échantillons a) ZrO_2 , b) 3Y-TZP, c) 8Y-FSZ, d) 10Ce-TZP

Tableau 16 : Température à laquelle une densité relative de 65% est atteinte durant le frittage CV et MO-SM et différences entre ces températures

Echantillons	T_{CV}	T_{MO-SM}	$\Delta T_{CV - MO-SM} = T_{CV} - T_{MO-SM}$
ZrO₂	1218	1179	39
3Y-TZP	1240	1208	32
8Y-FSZ	1303	1240	63
10Ce-TZP	1263	1245	18

Pour compléter les données issues du Tableau 16, les différences de densité $\Delta D = D_{MO-SM} - D_{CV}$ sont tracées en fonction de la densité obtenue en frittage CV sur la Figure 57. Des valeurs de ΔD positives signifient un avancement de la densification dans le cas du frittage MO par rapport au frittage CV. Le graphe montre que les valeurs sont maximales et strictement positives

pour l'échantillon 8Y-FSZ. La valeur est maximale pour une D_{CV} d'environ 70 %T.D. Pour les trois autres zircons, les différences ΔD ne sont pas positives sur tout le domaine de densification. La zircone 3Y-TZP présente un maximum à environ 72 %T.D. Les valeurs de ΔD deviennent négatives à partir d'une valeur de D_{CV} de 90 %T.D. Pour la zircone ZrO_2 , le maximum de ΔD se situe à une valeur de D_{CV} d'environ 66 %T.D. Ensuite, les valeurs de ΔD deviennent négatives au-delà d'une valeur de D_{CV} d'environ 86 %T.D. Pour la zircone 10Ce-TZP, les valeurs de ΔD sont les plus faibles parmi toutes les zircons. La valeur maximale de ΔD est obtenue pour une valeur de D_{CV} d'environ 69 %T.D. Puis les valeurs de ΔD deviennent négatives à partir d'une valeur de D_{CV} de 80 %T.D.

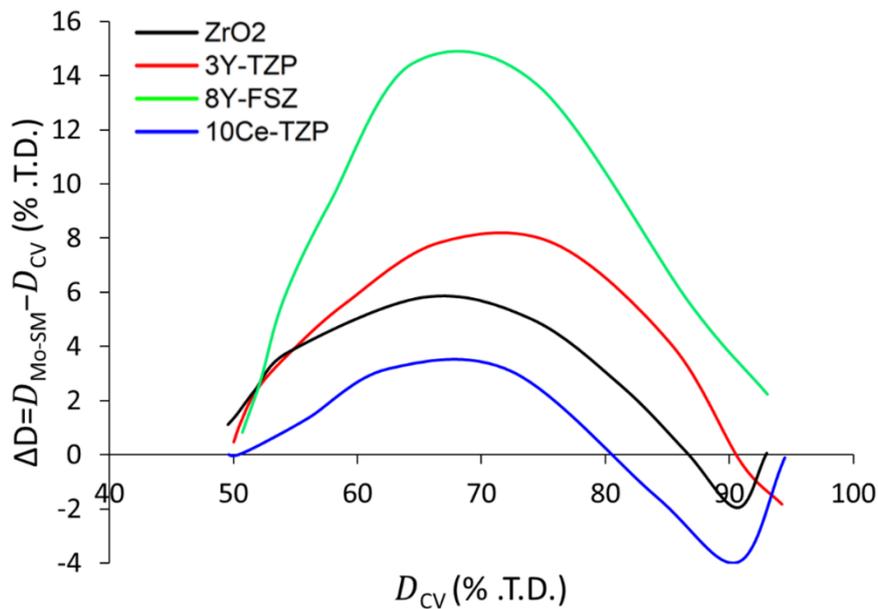


Figure 57 : Evolution de la différence des densités relatives instantanées entre les frittages CV et MO-SM ($\Delta D = D_{MO-SM} - D_{CV}$) en fonction de la densité relative instantanée obtenue en frittage CV (D_{CV}) pour les quatre zircons

3. Microstructures des échantillons frittés

La Figure 58 et la Figure 59 présentent les images MEB prises à la surface et au cœur des échantillons polis pour les trois zircons dopés frittés, respectivement pour les frittages CV et MO-SM. Les microstructures des échantillons sont similaires quel que soit le mode de chauffage. La zircone 3Y-TZP présente la microstructure la plus fine, avec des tailles de grains submicroniques. La zircone 8Y-FSZ présente la microstructure la plus grossière, avec des tailles de grains supérieures au micron. Enfin, les images MEB de la zircone 10Ce-TZP sont plus

difficiles à commenter, les joints de grains sont difficiles à distinguer et des sous-structures semblent apparaître dans certains grains.

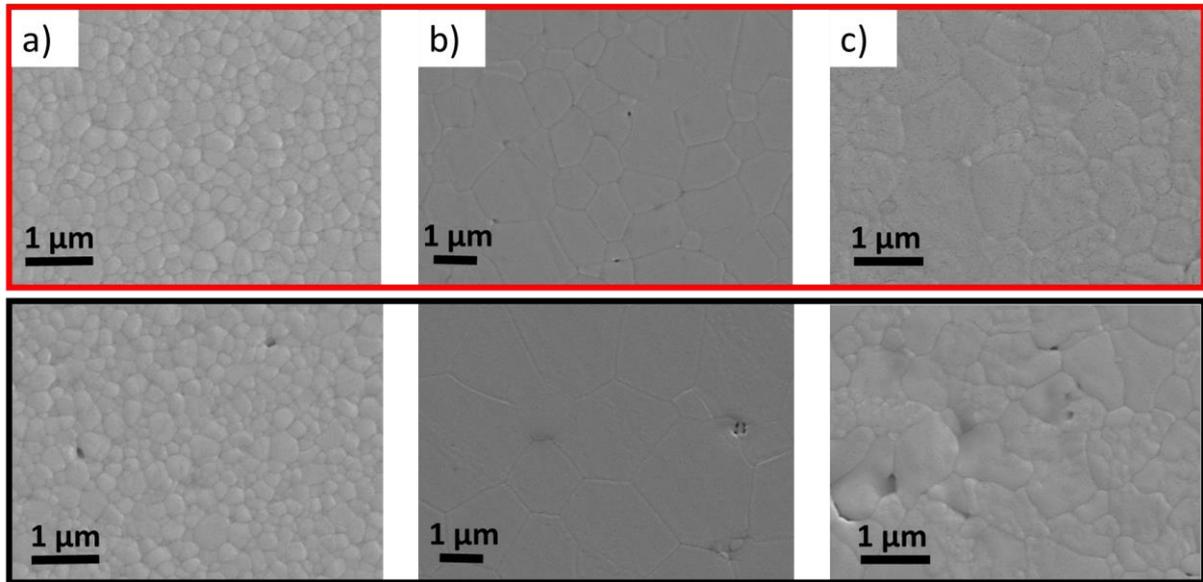


Figure 58 : Images MEB des échantillons (a) 3Y-TZP, (b)8Y-FSZ, (c) 10Ce-TZP à la surface (rouge) et au cœur (noir) des échantillons frittés en frittage CV.

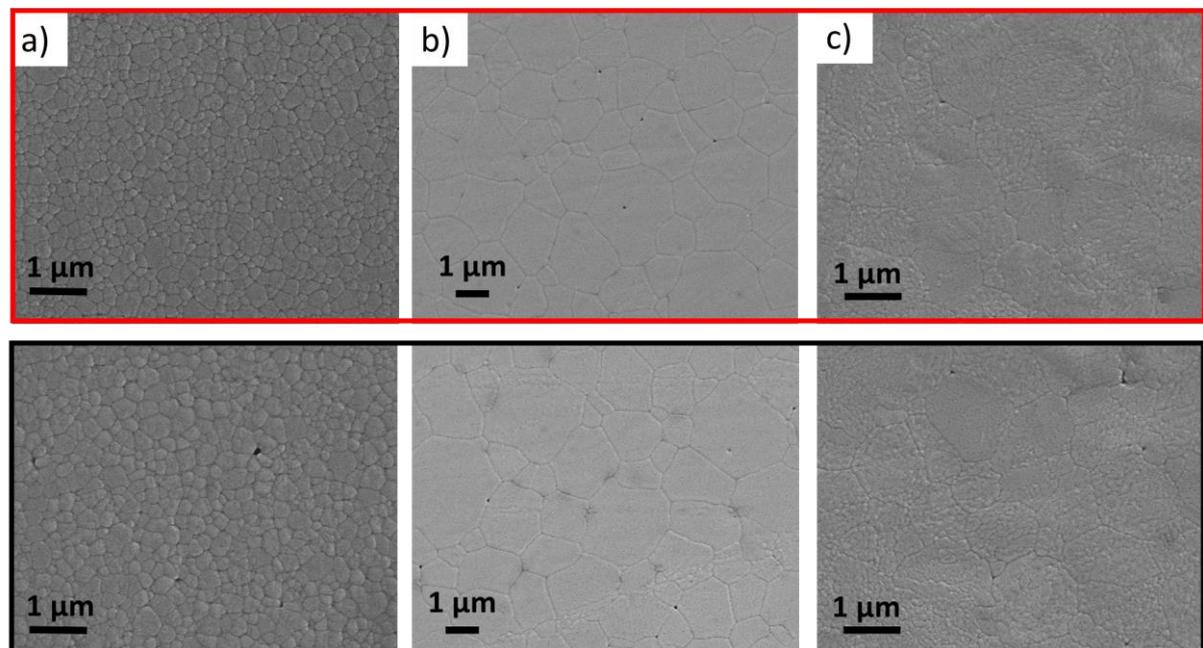


Figure 59 : Images MEB des échantillons (a) 3Y-TZP, (b)8Y-FSZ, (c) 10Ce-TZP à la surface (rouge) et au cœur (noir) des échantillons frittés en frittage MO-SM.

Les tailles moyennes de grains et les écarts-types mesurés sur différentes images MEB des échantillons frittés sont présentés sur la Figure 60. La Figure 60 a) confirme que la zircone 3Y-

TZP présente la microstructure la plus fine avec une taille moyenne de grains de 0,25 μm pour les deux configurations de frittage. La microstructure de la zircone 8Y-FSZ est la plus grossière quelle que soit la configuration de frittage. Le frittage MO-SM conduit à un affinement de la microstructure par rapport au frittage CV. Les tailles moyennes de grains au cœur et à la surface de l'échantillon sont légèrement différentes, mais cette différence est peu significative au regard des écarts-types. Enfin, pour l'échantillon 10Ce-TZP, les valeurs moyennes des tailles de grains se situent autour du micron et il y a peu de différence entre frittage CV et MO-SM ainsi qu'entre le cœur et la surface de l'échantillon.

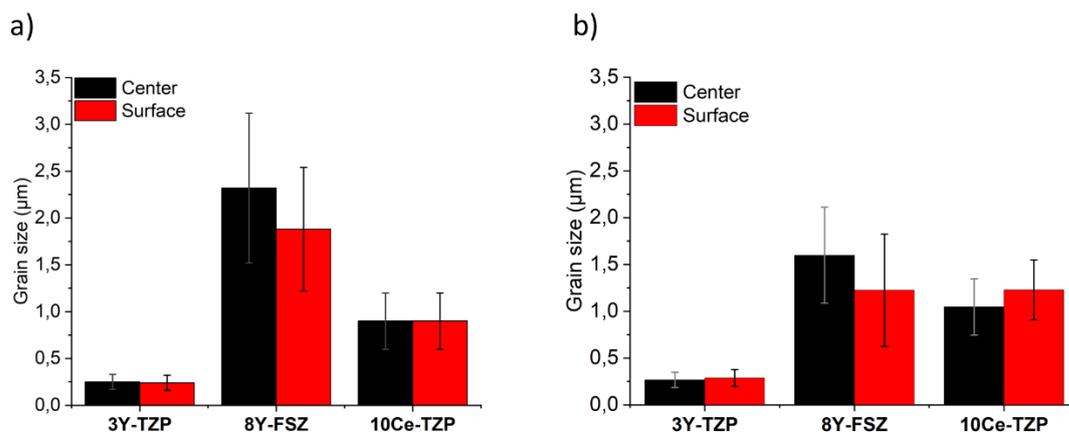


Figure 60 : Tailles moyennes de grains à la surface et au cœur des zircons 3Y-TZP, 8Y-FSZ et 10Ce-TZP après a) le frittage CV et b) le frittage MO-SM

4. Composition en phases des échantillons frittés

La Figure 61 présente les diffractogrammes des zircons dopés après frittage MO-SM. Les échantillons 3Y-TZP et 8Y-FSZ sont monophasés avec respectivement la présence de la phase quadratique et de la phase cubique. L'échantillon 10Ce-TZP est constitué d'un mélange de phase monoclinique et de phase quadratique.

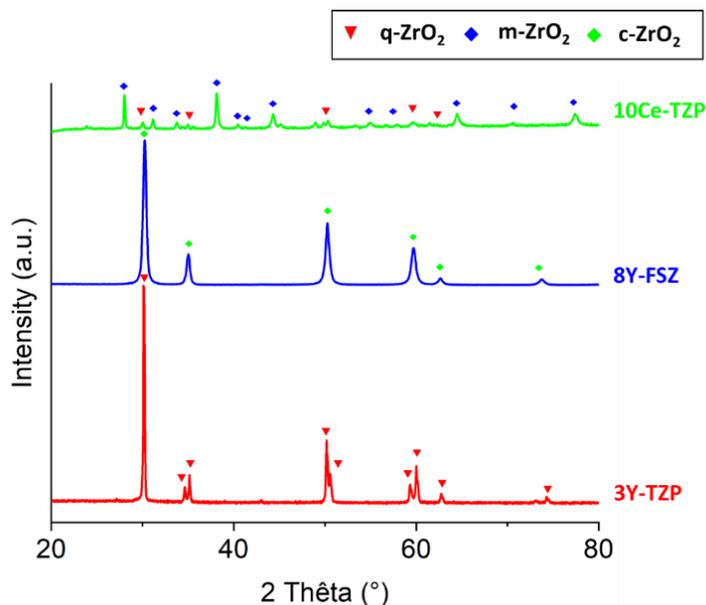


Figure 61 : Diffractogrammes des zircons frittés en frittage MO-SM

IV. Discussion des résultats

Dans les trois premières parties de ce chapitre, les principaux résultats issus des expériences de frittage MO des composites ZTA et des zircons ont été présentés. Ces résultats mettent en évidence principalement deux points qui vont être discutés dans cette partie. Cela concerne d'une part les propriétés des matériaux frittés et d'autre part le comportement au chauffage de ces mêmes matériaux. Enfin, dans la dernière partie de cette discussion, les limites liées à la démarche suivie seront exposées. Ainsi, des idées d'études complémentaires au travail présenté dans ce chapitre seront proposées, visant à aller plus loin dans la compréhension des interactions MO/matière.

Dans ce travail, les échantillons frittés ont fait l'objet des caractérisations suivantes : mesure de densité, caractérisations microstructurales au MEB et identification des structures cristallines par DRX. Ces caractérisations réalisées mettent en évidence différents éléments concernant les matériaux frittés. Les échantillons sont tous denses, avec des microstructures fines. Les valeurs des densités finales, les tailles moyennes de grains et les compositions en phases ne montrent pas de différences significatives entre le frittage CV et les frittages MO (MO-SM et MO-M). De nombreux auteurs mettent en évidence des différences concernant la microstructure notamment son affinement en frittage MO par rapport au frittage CV [74,78,79,81,109]. Mais, la plupart du temps, les échantillons présentés ont subi des cycles thermiques différents (rampe,

température et durée de palier) en frittage CV et MO. Les différences constatées dans les propriétés des matériaux finaux ne peuvent pas être attribuées uniquement au mode de chauffage. En particulier, les microstructures plus fines constatées en frittage MO résultent d'un cycle thermique plus court. La réalisation de cycles thermiques identiques, en particulier dans ce travail, montre que le frittage MO ne conduit pas à des caractéristiques différentes par rapport au frittage CV. D'autre part, les problèmes liés aux méthodes de mesure de température (thermocouple et pyromètre) sont connus mais souvent ne sont pas mentionnés dans les études. Dans cette étude, ce point délicat a été pris en compte en réalisant une calibration du pyromètre pour les différentes configurations de frittage et pour les matériaux composites et les matériaux monophasés. Malgré cette précaution, il est impossible d'affirmer que les mêmes températures soient atteintes en frittage CV et MO. Toutefois, les résultats en termes de densités et tailles moyennes de grains équivalents entre frittage MO et CV pour un même matériau nous permettent de conclure que les mesures de températures réalisées avec le pyromètre sont fiables. Les cycles thermiques réalisés pour un même matériau avec différentes configurations sont donc comparables.

Les cycles thermiques réalisés en frittage MO avec et sans suscepteur avaient pour but de tester l'influence du matériau (composition chimique et structure cristalline) et de ses propriétés. Or, les caractéristiques des pièces frittées sont similaires pour un matériau donné qu'il ait été fritté avec ou sans suscepteur. Ceci est le cas pour toutes les compositions considérées dans cette étude y compris les matériaux avec une faible capacité de couplage avec les MO (Al_2O_3 , A-10-3Y-TZP et ZrO_2). Cela signifie que l'effet des propriétés diélectriques et électriques ne se retrouvent pas dans les caractéristiques finales des échantillons. Ceci peut être lié à différents points. D'abord, les expériences ont été réalisées dans une cavité multimode. Or, dans ce type de cavité à grand volume, la densité de champ est beaucoup plus faible que dans une cavité monomode et donc la puissance instantanée dissipée dans l'échantillon y est plus faible. D'autre part, la puissance MO dans une cavité multimode se dissipe également dans les différents éléments de la cellule de frittage dont les volumes sont plus importants que celui de l'échantillon. Cela conduit à l'échauffement de ces éléments y compris l'isolant et le tube de protection. Ces derniers peuvent contribuer à jouer un rôle similaire à celui du suscepteur en chauffant également l'échantillon par rayonnement, comme cela a été détaillé dans le chapitre III. Pour compléter ce qui a été présenté dans le chapitre III, des échantillons issus des éléments de la cellule de frittage (RATH, mullite et SiC) ont été chauffés dans la cavité monomode avec

une puissance MO incidente constante. La Figure 62 présente l'évolution de leur température en fonction du temps. Ces courbes montrent que le matériau susceptible s'échauffe le plus rapidement. Mais, le RATH et la mullite s'échauffent également de façon non négligeable. Cette influence importante de la cellule de frittage peut masquer l'effet de la nature de l'échantillon sur ses caractéristiques finales. Enfin, les courbes de densification présentées précédemment montrent que les densités instantanées à une température donnée sont proches, pour un même échantillon chauffé avec ou sans susceptible, au stade final du frittage. Cela a été déjà observé dans le cas de l'alumine [82] et de composites ZTA [90]. Or, on constate des différences de densification dans les stades initial et intermédiaire de frittage qui pourraient conduire à des caractéristiques différentes d'échantillons frittés partiellement. Toutefois, la similarité des comportements observés dans le stade final de frittage pourrait compenser les différences constatées dans les stades initial et intermédiaire et donc expliquer les caractéristiques équivalentes constatées sur les échantillons frittés.

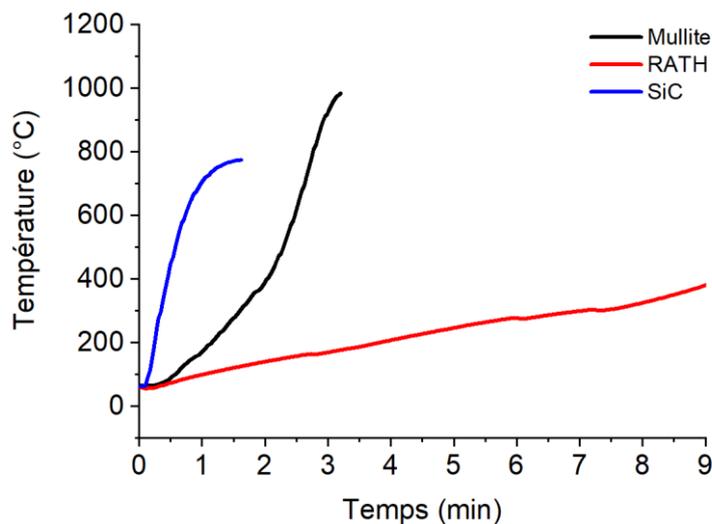


Figure 62 : Evolution de la température en fonction du temps pendant le chauffage en cavité monomode de la mullite, du RATH et du SiC

Un autre élément important est à souligner concernant les propriétés des matériaux frittés. Les échantillons frittés en MO présentent des caractéristiques déjà établies dans le cas du frittage CV de la zircone et les composites ZTA. Concernant les composites ZTA, tout d'abord, l'ajout de la zircone dans une matrice d'alumine conduit à un affinement des tailles de grains d'alumine. Ceci a été constaté par de nombreux auteurs pour les échantillons ZTA dans le cas du frittage CV [122,123] et également dans le cas du frittage MO [83,90,104]. Cette diminution

de la taille de grains d'alumine dans les composites ZTA est connue sous le nom d'effet d'ancrage (Zener pinning effect) [6,7]. De plus, le frittage des composites ZTA se caractérise par un retard de densification des composites par rapport à l'alumine comme illustré à la Figure 63. D'autres auteurs ont aussi tracé des courbes de densification pour des composites ZTA dans le cas du frittage MO fait dans une cavité monomode ou multimode et ont fait le même constat [90,104]. Cet effet retardateur peut être lié aux différences d'énergie d'activation du frittage des composites ZTA par rapport à l'alumine. Les énergies d'activation ont été calculées pour différents composites aussi bien pour le frittage MO que le frittage CV et les mêmes différences ont été retrouvées entre l'alumine et les composites ZTA [82,83,104].

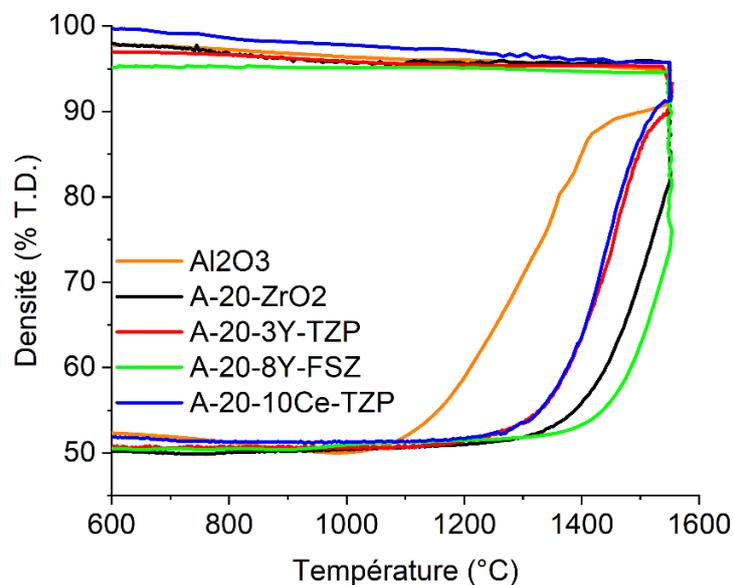


Figure 63 : Courbes de densification de l'alumine et des composites durant le frittage MO-SM

Alors que les caractéristiques des échantillons frittés en MO semblent peu influencées par la nature des matériaux, différents résultats montrent que leur comportement pendant le chauffage peut l'être.

Ce sont les expériences en cavité monomode qui révèlent le plus de différence de comportement entre les quatre matériaux composites. Concernant ces composites, un lien peut être fait avec la nature de la zircone utilisée. Les deux échantillons qui s'échauffent le moins sont ceux qui contiennent la zircone ZrO₂ et la zircone 10Ce-TZP. Or, la zircone ZrO₂ ne contient aucun dopant et la zircone 10Ce-TZP est stabilisée avec le cation Ce⁴⁺ de même valence que le cation Zr⁴⁺. Ces deux zircons ne présentent donc pas un excès de lacunes d'oxygène qui pourrait contribuer à une concentration plus élevée de dipôles dans le réseau cristallin. Au contraire, les

échantillons avec les zircons 3Y-TZP et 8Y-FSZ s'échauffent plus que les deux précédemment citées. Ces deux zircons se caractérisent par un dopage avec un cation Y^{3+} de valence inférieure au cation Zr^{4+} . L'excès de lacunes d'oxygène généré conduit à une augmentation de la concentration en dipôles dans le réseau cristallin. On peut donc considérer que ces dipôles, qui contribuent à augmenter l'interaction avec le champ électromagnétique, facilitent le chauffage de ces échantillons. Toutefois, on constate une différence importante d'échauffement entre les échantillons A-20-3Y-TZP et A-20-8Y-FSZ puisque ce dernier subit un emballement thermique après 8 minutes d'exposition aux MO. Ceci peut être relié à la différence de concentration en dopant entre les deux zircons présentes dans ces composites.

Il faut noter également que les quatre zircons possèdent des structures cristallines initiales différentes et subissent des changements de phases au chauffage et au refroidissement. Thompson *et al.* ont réalisé des mesures des propriétés diélectriques à des fréquences de l'ordre du kHz et à température ambiante pour des zircons dopées différemment [124]. Les résultats montrent que la structure cristalline de la zirconite influence fortement ces propriétés. Dans notre cas, les différences de comportement à l'échauffement entre les différents composites peuvent donc aussi être reliées aux différences de structures cristallines entre les différentes zircons. Ainsi, les composites A-20-3Y-TZP et A-20-8Y-FSZ diffèrent par la structure cristalline en plus de la différence de concentration en dopant. En effet, les zircons 3Y-TZP et 8Y-FSZ présentent les mêmes structures cristallines respectivement quadratique et cubique, dans les poudres initiales. Dans ce cas, il est difficile de statuer sur l'importance relative des deux caractéristiques (structure cristalline et concentration en dopant) sur le comportement en chauffage. D'autre part, les composites A-20- ZrO_2 et A-20-10Ce-TZP contiennent des zircons dont la phase majoritaire est la phase monoclinique dans les poudres initiales. On peut donc émettre l'hypothèse que la similitude de leur comportement au chauffage est dû principalement à la structure cristalline plutôt qu'à la composition chimique des zircons (qui est différente entre la zirconite ZrO_2 et la zirconite 10Ce-TZP).

Les expériences en cavité monomode révèlent également une influence de la teneur en zirconite 3Y-TZP dans les composites ZTA. En effet, les courbes révèlent un comportement très différent d'une part entre les matériaux monolithiques (alumine et 3Y-TZP) et les composites ZTA (A-10-3Y-TZP et A-20-3Y-TZP) et d'autre part entre les deux composites ZTA contenant de la zirconite 3Y-TZP. Le mélange de l'alumine et de la zirconite 3Y-TZP permet d'éviter l'emballement thermique constaté sur la zirconite 3Y-TZP et d'améliorer le chauffage de

l'alumine. De plus, l'augmentation de la teneur en zircone 3Y-TZP dans les composites conduit à un échauffement plus important.

Ces différences importantes constatées dans la cavité monomode se retrouvent partiellement dans les résultats obtenus en cavité multimode. Les courbes de densification et les courbes donnant l'évolution des puissances montrent des différences de comportements entre les différents matériaux pendant le frittage en cavité multimode. Les courbes montrant l'évolution des puissances avec la température révèlent des différences dans les valeurs des puissances incidentes et absorbées pour les différents matériaux :

- La Figure 40 montre que sans suscepteur l'alumine, la zircone 3Y-TZP et les composites A-10-3Y-TZP et A-20-3Y-TZP présentent des valeurs de puissances incidentes et absorbées assez proches dans tout le domaine de température. On peut donc penser dans ce cas que la mullite et le RATH jouent un rôle de suscepteur. En présence de suscepteur, une différence apparaît entre l'alumine d'une part et les autres matériaux contenant de la zircone d'autre part. L'alumine nécessite à partir de 1300 °C des puissances incidentes très élevées, ce qui n'est pas le cas pour les autres matériaux. Etant donné le caractère quasi-transparent aux MO de l'alumine, on peut penser que le suscepteur absorbe la quasi-totalité des MO, ce qui s'apparente à un chauffage indirect. Or, la conductivité électrique du SiC augmente fortement à haute température conduisant à un effet d'écran face au champ électromagnétique. Cet effet d'écran limite l'absorption des MO par le suscepteur et sa capacité de chauffer l'alumine. Par conséquent, il est nécessaire d'augmenter la puissance incidente afin de permettre le chauffage de l'alumine. En revanche, les trois autres échantillons nécessitent des puissances incidentes moins élevées dans tout le domaine de température. Cela signifie que la zircone absorbe une partie du rayonnement électromagnétique ce qui compense à haute température la forte conductivité électrique du SiC. Il s'agit donc dans ce cas d'un chauffage hybride avec une contribution au chauffage du SiC et de la zircone. Ceci est confirmé par les expériences réalisées sans suscepteur dont les puissances requises sont supérieures.
- La Figure 47 montre que les puissances incidentes sont proches pour les quatre composites (contenant les quatre zircones) en présence du suscepteur. Ceci est en accord avec ce qui a été dit précédemment concernant le chauffage hybride dans cette configuration. En revanche, en l'absence du suscepteur, des différences de puissances

incidentes apparaissent entre les différents composites. Des oscillations importantes sont observées dans le cas du composite A-20-ZrO₂ à partir de 1000 °C qui traduisent une difficulté à chauffer cet échantillon et qui peuvent être associées à la transformation de phase m-q. Pour les trois autres échantillons, les puissances incidentes sont proches au-delà de 800 °C. Toutefois, les différences de puissances incidentes observées aux plus basses températures sont plus difficiles à interpréter.

- La Figure 55 montre des valeurs de puissances incidentes équivalentes pour les quatre zircons frittés en configuration MO-SM. Cela confirme que même pour les zircons monolithiques, la présence du suscepteur masque les éventuels effets de la nature chimique et cristallographique des zircons.

Comme mentionné précédemment, les courbes de densification montrent des différences de comportement principalement dans les stades initial et intermédiaire du frittage. La comparaison des courbes de densification pour les configurations MO-SM et MO-M pour un matériau donné montre des décalages en température de ces courbes dans les stades initial et intermédiaire du frittage. Ces décalages sont différents selon les matériaux considérés :

- Le Tableau 10 montre que les valeurs de $\Delta T_{MO-M - MO-SM}$ sont les plus faibles pour les échantillons 3Y-TZP et A-20-3Y-TZP par rapport aux deux autres échantillons Al₂O₃ et A-10-3Y-TZP. Les valeurs faibles de $\Delta T_{MO-M - MO-SM}$ montrent un retard moins important de la densification dans le cas du frittage MO-M par rapport au frittage MO-SM ce qui traduit une densification facilitée sans suscepteur. On peut donc dire que la densification des échantillons 3Y-TZP et A-20-3Y-TZP est plus facile sans suscepteur que pour les échantillons d'Al₂O₃ et A-10-3Y-TZP. Ceci est peut-être relié à la présence de la zircone dans l'échantillon, qui peut être considéré comme suscepteur interne. Par contre, l'échantillon A-10-3Y-TZP ne se comporte pas de la même manière, car il présente un $\Delta T_{MO-M - MO-SM}$ supérieure à celui de Al₂O₃ malgré la présence de zircone. La différence de comportement entre A-10-3Y-TZP et A-20-3Y-TZP est peut-être reliée à la différence de teneur en zircone et donc au seuil de percolation de la zircone. En effet, ce seuil de percolation est de l'ordre de 16 %vol. [31]. L'échantillon A-10-3Y-TZP ayant une teneur en zircone inférieure à ce seuil de percolation, ceci peut conduire à une moindre influence de la zircone sur le chauffage de la matrice en alumine.
- Le Tableau 13 montre une différence de comportement entre les composites contenant les zircons yttrifiés et les deux autres composites. En effet, les deux composites A-20-

ZrO₂ et A-20-10Ce-TZP présentent un $\Delta T_{MO-M - MO-SM}$ positif et égal à 79 et 70 °C respectivement, ce qui traduit un retard important de densification en l'absence de susceptible. A l'inverse, les deux composites A-20-3Y-TZP et A-20-8Y-FSZ présentent des valeurs de $\Delta T_{MO-M - MO-SM}$ plus faibles (40 et -17 °C respectivement). Concernant le composite A-20-3Y-TZP, la valeur positive mais plus faible de $\Delta T_{MO-M - MO-SM}$ traduit une densification plus facile sans susceptible par rapport aux composites ne contenant pas de la zircone yttrée. Le composite A-20-8Y-FSZ présente une valeur de $\Delta T_{MO-M - MO-SM}$ négative ce qui traduit une meilleure densification sans susceptible. Il y a donc un effet lié à la teneur en dopant mais aussi à la nature de la structure cristalline, sans que l'on puisse à ce stade différencier leur influence respective. Ces résultats peuvent être reliés à ceux de Nightingale *et al.* [107]. Ces auteurs ont constaté des valeurs de densité plus élevées pour les échantillons 8Y-FSZ (par rapport aux échantillons 3Y-TZP) en particulier aux températures de frittage les plus faibles, correspondant au stade intermédiaire. Ces différences de densité entre les deux matériaux frittés en MO s'estompent lorsque les taux de densification approchent de 100 %. Ces différents comportements sont cohérents avec ce qui a été observé en cavité monomode. On retrouve une différence de comportement en fonction de la nature du matériau à chauffer et en particulier de la structure cristalline, du type et de la concentration en dopant de la zircone présente dans les composites. On constate donc que l'effet du type de zircone est visible lors d'un frittage en cavité multimode.

Pour conclure, un mécanisme de chauffage et de densification des composites ZTA en configuration MO sans susceptible est proposé afin de comprendre l'effet de la zircone. Il est schématisé sur la Figure 64. Dans le premier stade du frittage et au début du stade intermédiaire, les pertes diélectriques de la zircone sont beaucoup plus élevées que celles de l'alumine, les grains de zircone s'échauffent alors en premier par absorption directe des MO et induisent un chauffage localisé des grains d'alumine adjacents Figure 64 b) et c). On peut supposer que la distribution de température n'est pas homogène dans l'échantillon et que la température est localement plus élevée que celle mesurée par pyrométrie. Comme mentionné précédemment, cet effet est masqué en présence du SiC, qui absorbe la quasi-intégralité des MO. Le chauffage indirect permis par le SiC conduit à un champ de températures plus homogène dans l'échantillon. Ceci permet d'expliquer les différences constatées sur les courbes de densification

dans les stades initial et intermédiaire du frittage avec et sans suscepteur. A plus haute température, les pertes diélectriques de l'alumine augmentent légèrement et les deux phases peuvent contribuer à l'échauffement (Figure 64 c) et d)). On peut donc penser que la distribution de température dans l'échantillon est plus homogène, même en l'absence du suscepteur. Ainsi, l'écart entre les courbes de densification avec et sans suscepteur se réduit dans le stade final du frittage.

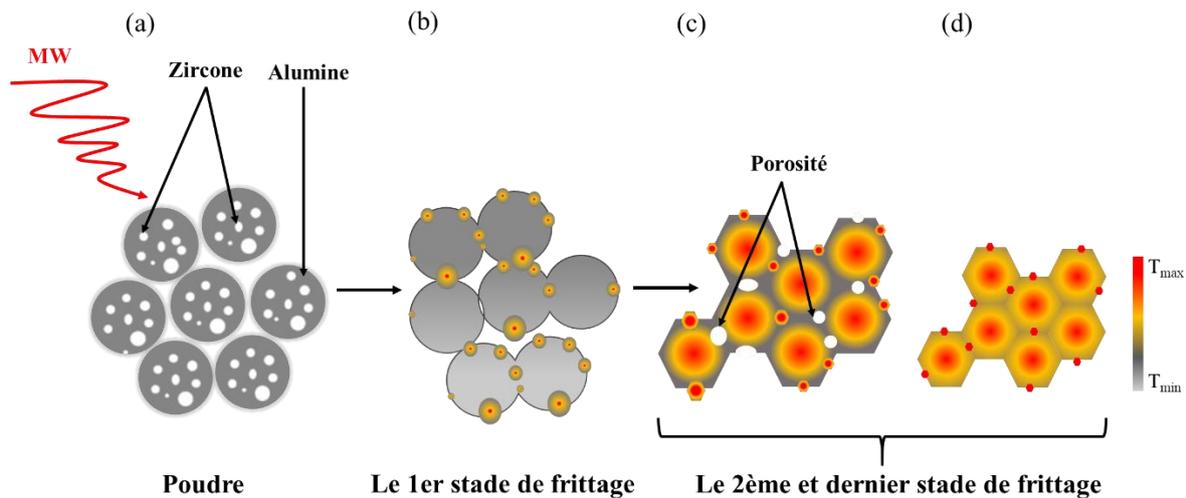


Figure 64 : Schéma de l'évolution de la microstructure pendant le frittage MO-M

Les résultats mettent en avant des différences de comportement au chauffage et à la densification entre les différents matériaux. Toutefois, l'influence du matériau ne se retrouve pas dans le stade final du frittage et donc dans les densités et microstructures finales. Pour aller plus loin dans la compréhension des phénomènes, des essais de frittage supplémentaires seraient nécessaires. Tout d'abord, les résultats présentés dans la partie I de ce chapitre doivent être complétés en considérant un panel plus large d'échantillons en terme de teneur en zirconium. Ainsi, on pourrait tester des échantillons de ZTA avec d'autres teneurs en zirconium (par exemple, 5 % vol. pour être en-dessous du seuil de percolation et 30 et 40 % vol. pour être au-dessus) et des échantillons à matrice de zirconium (par exemple de 70 à 95 % vol. en zirconium). De plus, pour compléter les résultats présentés dans les parties II et III de ce chapitre, d'autres types de zircons dopés pourraient être considérés : concentration différente en yttrium et cérium et autres dopants tels que magnésium et calcium.

Les résultats des essais faits en cavité multimode sont moins discriminants que les résultats des essais de chauffage en cavité monomode. Il serait donc intéressant de mener des campagnes

d'essais de chauffage et de frittage en cavité monomode. Les essais de chauffage présentés dans cette thèse ont été limités par le dispositif présent au laboratoire qui n'est pas équipé d'un système de refroidissement des parois. L'utilisation d'une cavité avec un tel système de refroidissement permettrait de réaliser des essais plus longs et donc de chauffer les échantillons à plus hautes températures. Cela permettrait aussi de réaliser des essais de frittage. Plusieurs types d'essais pourraient être réalisés. Des cycles thermiques avec des températures de frittage plus faibles et des vitesses de chauffe plus élevées permettraient d'étudier plus finement les phénomènes qui se produisent aux stades initial et intermédiaire. De plus, des durées de palier différentes pour une température de frittage donnée pourraient être testées afin d'étudier l'évolution de la microstructure. Enfin, une étude plus poussée de l'influence des structures cristallines pourrait être réalisée en menant des campagnes d'essais de frittage sur les zircons monolithiques.

Par ailleurs, les essais de chauffage et de frittage pourraient être complétés par des mesures de propriétés diélectriques en fonction de la température. Un banc d'essais pour réaliser de telles caractérisations est en cours de développement au laboratoire.

Chapitre V Influence de l'architecture et du procédé de mise en forme

I. Introduction

Après s'être intéressé à l'effet des différents matériaux présents dans la cavité sur le frittage MO, ce chapitre va s'intéresser à l'effet de l'architecture des pièces à densifier. Dans ce cas, des échantillons de zircone 3Y-TZP ont été mis en forme par DLP. Deux géométries ont été préparées : des cylindres pleins et des cylindres structurés de type lattice.

Les échantillons mis en forme par DLP présentent une faible densité à crû et ont donc une faible tenue mécanique avant le frittage. Ceci est lié à la teneur élevée en additifs organiques dans les suspensions utilisées pour la mise en forme par DLP. Les échantillons crûs sont donc très difficiles à manipuler, ce qui a nécessité la conception d'une cellule de frittage adaptée pour leur densification.

II. Conception de la cellule de frittage

Différentes cellules de frittage ont été conçues et testées. L'objectif a été à chaque fois de limiter la manipulation des échantillons avant frittage et de faciliter leur positionnement dans la cellule de frittage. Le premier creuset testé est présenté sur la Figure 65. Cette cellule de frittage a été réalisée en partant de la cellule utilisée dans les chapitres précédents (cellule dite configuration horizontale présentée dans le chapitre II). Par rapport à cette cellule initiale, le tube en mullite et le suscepteur annulaire ont été retirés. Ces éléments ont été remplacés par une nouvelle boîte cubique en RATH percée pour positionner l'échantillon sur sa tranche. Le suscepteur SiC de géométrie annulaire a été remplacé par deux plaques en SiC. L'échantillon a été directement délianté dans cette boîte de RATH. Cette dernière contenant l'échantillon a été disposée dans la cellule de frittage. Ceci a permis de limiter la manipulation de l'échantillon entre le déliantage et le frittage.

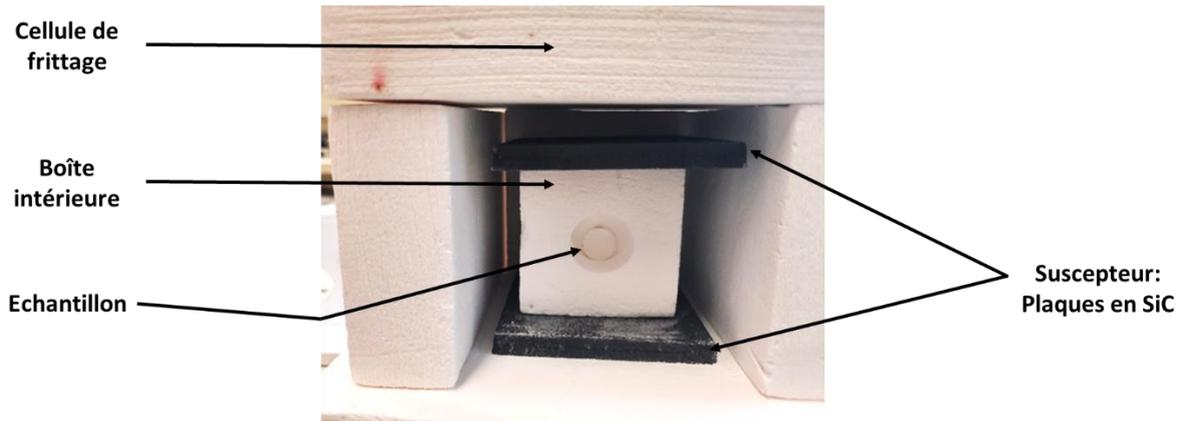


Figure 65 : Première version de la cellule de frittage conçue pour le frittage des échantillons mis en forme par DLP

La Figure 66 a) montre le positionnement d'un échantillon dans cette cellule de frittage au début d'un cycle thermique. La Figure 66 b) montre la position de l'échantillon au cours du traitement thermique, l'échantillon n'est pas resté sur sa tranche et un frittage différentiel est constaté. Avant de tomber, la face arrière a été positionnée très proche de l'isolant et s'est retrouvée à une température plus élevée que la face avant. Un gradient thermique s'est probablement produit au sein de l'échantillon, ce qui explique le retrait différentiel visible sur la Figure 66 b). Une photographie de l'échantillon fritté est présentée sur la Figure 66 c) qui montre une délamination de l'échantillon.

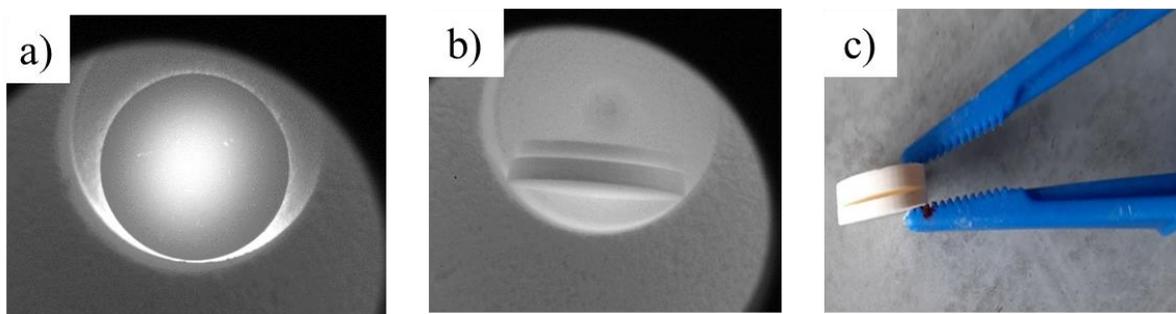


Figure 66 : a) et b) Images de l'échantillon pendant le frittage MO réalisé avec la cellule de frittage présentée à la Figure 65, et c) photographie de l'échantillon fritté

Le positionnement des échantillons sur leur tranche s'est avéré impossible en raison de leurs dimensions (épaisseur trop faible pour assurer l'équilibre de l'échantillon tout au long du processus). Il a été donc nécessaire de modifier la géométrie de la cellule de frittage pour passer à la configuration verticale présentée dans le chapitre II.

La Figure 67 a) présente la première version de cette nouvelle configuration. L'anneau de SiC entoure l'échantillon posé à plat sur deux tiges en alumine. L'isolant est usiné pour permettre d'insérer le suscepteur et l'échantillon tout en assurant un espace d'isolant entre les deux. Cette cellule comporte un orifice sur sa partie supérieure pour permettre le suivi du retrait par dilatométrie optique. Le diamètre de cet orifice est très supérieur à celui de l'échantillon pour permettre la détection des bords. La Figure 67 b) montre un échantillon fritté avec cette cellule de frittage. De nouveau, cette nouvelle configuration a conduit à un retrait différentiel entre la face inférieure et supérieure et à la délamination de l'échantillon. La face supérieure située du côté de l'orifice a subi un retrait plus faible que la face inférieure située sur les tiges en alumine. L'orifice a donc créé des pertes thermiques qui ont conduit à un gradient de température dans l'échantillon. C'est pourquoi dans la version finale de cette cellule de frittage en configuration verticale (présentée dans le chapitre II), un orifice de plus petit diamètre a été réalisé sur la partie supérieure de l'isolant. Il ne permet pas la mesure du retrait par dilatométrie optique mais il garantit la visée pyrométrique sur la surface plane de l'échantillon et l'homogénéité du chauffage.

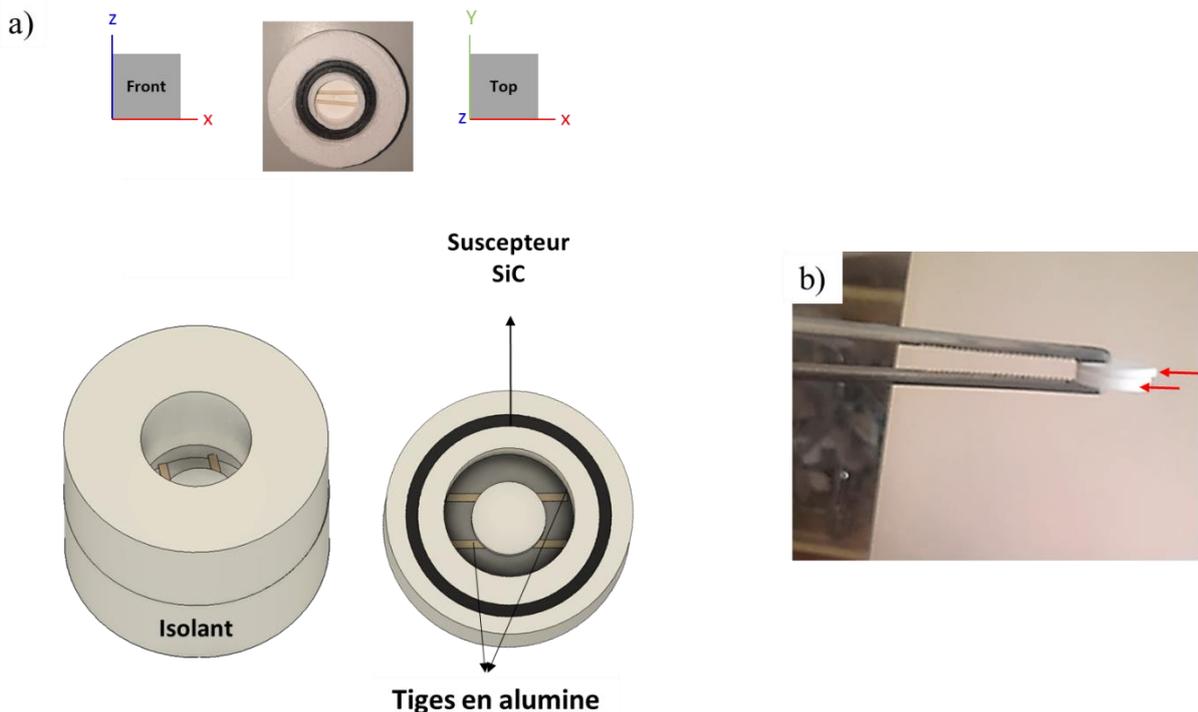


Figure 67 : a) Schéma de la première version de la cellule de frittage verticale et b) photographie d'un échantillon fritté avec cette cellule de frittage.

III. Présentation des résultats

Les résultats du frittage MO des échantillons mis en forme par DLP sont présentés sous la forme de la publication suivante :

N. Khalile, C. Meunier, C. Petit, F. Valdivieso, B. Coppola, P. Palmero, Microwave sintering of dense and lattice 3Y-TZP samples shaped by digital light processing, *Ceram. Int.* 49 (2023) 7350–7358

Microwave sintering of dense and lattice 3Y-TZP samples shaped by Digital Light

Processing

Nouhaila Khalile¹, Christophe Meunier¹, Clémence Petit^{1*}, François Valdivieso¹, Bartolomeo Coppola² and Paola Palmero²

¹ Mines Saint-Etienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, F-42023 Saint-Etienne, France

² Politecnico di Torino, Department of Applied Science and Technology, INSTM R.U. Lince Laboratory, Corso Duca Degli Abruzzi, 24, Italy

* Corresponding author: Clémence Petit (email: clemence.petit@emse.fr)

Keywords: Zirconia, Digital light processing, Microwave, Densification, Microstructure

Abstract

Nowadays it is possible to produce ceramic parts with solid and complex shapes with rapid and efficient shaping and sintering techniques. In this paper, 3mol% yttria stabilized zirconia (3Y-TZP) dense and lattice parts were shaped by Digital light processing method (DLP) and densified by conventional (CV) and microwave (MW) sintering. 3Y-TZP samples were MW sintered up to 1550 °C with different heating rates (10, 30, and 50 °C/min) for the dense samples and 30 °C/min for the lattice samples. Controlled thermal cycles with a homogenous heating and no thermal runaway was reached. CV sintering was carried out at 10 °C/min up to 1550 °C. No inter-layer delamination was detected after sintering by the two methods. Both dense and lattice MW-sintered samples reached high final densities (equivalent to obtained values with CV-sintered samples, *i.e.*, ≥ 98 % T.D.), but exhibited a lower average grain size than CV-sintered materials. The different architectures between dense and lattice samples resulted in a different specific absorbed power: the power absorbed by the dense sample is lower than that absorbed by the lattice one meaning that this sample architecture heats up easily.

1. Introduction

Technical ceramics are widely used in several applications due to their advantageous properties such as high temperature stability, corrosion resistance, wear resistance and attractive mechanical properties.

Among technical ceramics, yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal (3Y-TZP) shows outstanding flexural strength and good fracture toughness [1,2], which spreads its application in many different fields (orthopaedic and dental implants, cutting tools, molds, thermal barrier coating, etc). However, an even more extensive use of technical ceramics envisages them to be shaped into complex and customized geometries [3]. Moreover, environmental concerns lead to a need to minimize material, energy and time consumption, especially for the fabrication processes. In the case of ceramics, it applies to all the production steps, particularly shaping and sintering.

To shape green bodies, additive manufacturing (AM) is more and more used for the fabrication of complex structures and to overcome difficulties of conventional shaping techniques. It allows producing layer-by-layer near-net-shape complex shapes from a 3D computer aided design model without expensive tools. For various decades, different AM processes have been developed for ceramic materials [4]. Depending on the form of the starting materials, it exists three categories of AM technologies: bulk solid-based, powder-based and slurry-based methods [5]. Among the slurry-based techniques, robocasting, stereolithography (SLA) and Digital light processing (DLP) have been extensively studied and applied to various ceramics such as alumina, zirconia or calcium phosphates. It is particularly relevant to produce scaffolds for bone tissue engineering which require controlled porosity [6]. DLP is particularly promising because of its high resolution, accuracy and surface finishing [7]. DLP is a type of vat polymerization in which the photopolymerization is performed by a UV projector of a ceramic slurry containing photocurable monomers, a photoinitiator and an appropriate dispersant [8].

The UV projector can cure a complete layer of slurry at once making the process 30-50% shorter than SLA (in which the photopolymerization is performed by a UV laser beam which scans the suspension) while keeping higher quality in the printed parts [9]. In the last few years, several authors aimed at optimizing this process to obtain defect-free and dense samples with high performances. Concerning 3Y-TZP shaping by SLA and DLP, many papers were focused on the optimisation of slurry [10–14], the influence of the printing parameters [15–17] and the optimisation of the debinding and sintering stages [18]. The mechanical properties of the sintered parts were also explored in different researches [15,18–21]. High final densities and mechanical properties were obtained, with values close to those obtained for samples conventionally shaped. For example Chen *et al.* [11] fabricated 3Y-TZP full-ceramic teeth by DLP technology. Lu *et al.* [20] also manufactured 3Y-TZP by DLP technique, providing printed parts with 99% relative density, close to that of conventionally manufactured parts. In a previous study, Coppola *et al.* used DLP to print 3Y-TZP [22] as well as zirconia-toughened alumina samples [21] achieving high relative densities (> 99%), homogeneous and fine microstructures and mechanical properties in line with those of conventionally fabricated materials.

Conventional (CV) sintering of ceramic is generally very slow and energy consuming. Rapid sintering processes as microwave (MW) sintering [23] help to reduce the sintering duration due to the possibility to densify ceramics with high heating rates and low dwell times [24]. Moreover, a fast sintering process allows reaching fine microstructures, which are beneficial for the mechanical properties. Contrary to CV resistive thermal treatment, in the case of MW process, the ceramics heat by direct interaction with the MW, leading to a fast and volumetric heating. The heating capability of a material is linked mainly to its dielectric properties, *i.e.*, the complex permittivity ($\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$) and the loss tangent ($\tan(\alpha) = \epsilon''/\epsilon'$), where ϵ' is the dielectric constant and ϵ'' is the dielectric loss factor. The higher the dielectric loss factor, the

more material couples with the electromagnetic field and heats rapidly. Regarding the dielectric properties, a material can be transparent, absorbent or reflective to MW radiations [25]. For transparent and reflective materials, the so-called hybrid MW heating is performed by the use of a susceptor. The susceptor is a material which strongly couples with MW at low temperature and which is used to initiate the heating and can transmit heat to the sample, mainly via radiation [26]. 3Y-TZP is considered as a transparent material at ambient temperature, but its loss tangent increases sharply with temperature [27]. Thus, direct heating of zirconia by MW is possible but the sharp increase of the loss factor is responsible of temperature runaway (*i.e.*, localized uncontrolled overheating of the sample), which makes very difficult the control of the heating cycle [28]. That is why, in a MW device, an external susceptor is often used to sinter 3Y-TZP [29].

Combining AM shaping and MW sintering appears interesting to overcome the environmental challenges for ceramic production, being this approach still not deeply investigated in literature. The association of robocasting and MW sintering has been tested to produce hydroxyapatite [30] and β -tricalcium phosphate scaffolds [31]. Concerning SLA/DLP and MW sintering, Curto *et al.* [32] sintered by MW alumina lattice structures printed by SLA. In their study, they sintered the samples in a single-mode cavity with a heating rate up to 250 °C/min, reaching relative densities of about 93%. To the best of the authors' knowledge, there is no study involving the use of SLA/DLP joined to MW sintering for 3Y-TZP ceramics.

Therefore, this work is focused on the study of the MW sintering of dense and lattice 3Y-TZP samples made by DLP technique. 3Y-TZP printed parts were sintered in a MW multimode-instrumented device and then characterized in terms of final densities and grain sizes. Identical printed parts were also conventionally sintered for comparison purposes.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Samples were prepared using a commercial 3 mol% yttria-tetragonal zirconia polycrystal (3Y-TZP) slurry (Admatec Europe BV, The Netherlands) according to a previous study [21]. In particular, the UV curable slurry contains a photocurable resin with approx. 74.6 wt% ceramic powder loading.

2.2. Shaping of 3Y-TZP parts by DLP

Dense and lattice samples (15 x 4 mm, diameter x height) were designed using the AutoCAD software. Lattice samples have struts with a square section of 0.8 mm side and a porosity of 50%. Parts were printed using a DLP-based additive manufacturing device ADMAFLEX 130 (ADMATEC Europe BV, The Netherlands), in which the ceramic slurry is spread on a plastic foil thanks to a doctor blade and then photopolymerized using a UV projector operating at 405 nm. The printing parameters were fixed as following: 30 μm , 400 % (corresponding to 26.23 mW/cm^2) and 1500 ms, for the layer thickness, LED power and exposure time, respectively. After printing, samples were immersed in deionized water at approx. 40 °C for 24 h to remove extra-slurry. Then, the samples were oven dried at 70 °C for 6 hours, and submitted to thermal debinding up to 1000 °C in an electric furnace (Carbolite 1200, Carbolite Gero GmbH) under air atmosphere as already reported in Figure 1a. The resulting microstructure after thermal debinding is reported in Figure 1b and a homogeneous and constant layer of approx. 29 μm is clearly visible that is in good agreement with the imposed nominal layer of 30 μm .

2.3. CV sintering

The samples were conventionally sintered in an electrical furnace (Carbolite 1800, Carbolite Gero GmbH) with the following thermal cycle: heating rate of 10 °C/min, temperature of 1550 °C and dwell time of 30 min. The CV sintered samples will be referred as D-CV10 and L- CV10, for the dense and lattice samples, respectively.

2.4. MW sintering

MW sintering was carried out in an instrumented multimode MW cavity, already described in details in a previous paper [33]. A schematic view of the setup is shown in Figure 2. This heating cavity of dimensions of 430 mm × 430 mm × 490 mm is connected with a magnetron powered by a 3 kW generator working at a fixed frequency of 2.45 GHz (GMP30K, SAIREM, France). A mixing paddle is used to homogenize the electromagnetic wave in the cavity and to avoid hotspots. The green samples were positioned in a sintering cell in order to optimize samples' insulation and guarantee their homogeneous heating. This cell was adapted from a cell previously described [33]. The cell mainly contained plates of thermal insulators made of aluminosilicate fibers (KVS 184-400, RATH®, Germany). The use of a SiC ring as a susceptor in the insulating cell allows for a hybrid and uniform heating through the entire sintering process. A bichromatic infrared pyrometer (Lumasense Technology, Germany) was used for temperature measurement. This pyrometer is sensitive to the wavelength between 2 and 2.5 μm and works in the 250-1800 °C temperature range. It was placed above the cavity at around 40 cm from the sample's surface (see Figure 2). To obtain an accurate value of temperature, it is necessary to know the ratio of apparent emissivity k in the experimental conditions. Therefore, a calibration method based on the melting point of a metallic calibration material as described by Zymełka *et al.* [34] and Khalile *et al.* [33] was used. In this study, palladium (Pd: $T_{\text{melting}} = 1550$ °C) was used as

calibrating material. It was placed on a small hole engraved in the sample surface. When Pd started melting, the emissivity ratio k of the IR pyrometer was recalculated so that the melting point of Pd was equal to the measured temperature. A k value of 0.955 was measured and used for the samples of this study. The thermal cycle was controlled by a specific homemade LabVIEW software. It used a PID controller based on the temperature measured by the pyrometer. The incident power delivered by the generator was continuously adjusted during the sintering cycle in order to match the measured temperature with the set temperature. During sintering, the software recorded the data throughout the process.

3Y-TZP dense samples were sintered at 1550 °C with different dwell times. Based on preliminary results of densities and microstructure (data not reported), an optimal dwell time of 30 min was chosen. The applied thermal cycles are presented in Table 1. Dense samples sintered by MW at 10, 30 and 50 °C/min are named D-MW10, D-MW30 and D-MW50 respectively. Lattice sample was MW-heated with a heating rate of 30 °C/min in order to study the influence of the architecture between dense and lattice samples. In this case, the sample is referred as L-MW30.

2.5. Characterization of the sintered samples

Final densities were measured by Archimedes' method following the standard ISO18754-2020 [35] (temperature of 20 °C during the measurement). Theoretical densities of 6.05 g.cm⁻³ was used to calculate the relative densities.

Samples were cut, polished until mirror surface finishing and thermally etched at 1480 °C during 10 min.

The phase composition was analysed by X-Ray Diffraction (XRD). The analyses were carried out with a PANalytical model XPert Pro MPD X-ray diffractometer, using Cu K α radiation. Operating parameters were as follows: θ - 2θ range: 10-138 °, step angle: 0.013 ° and counting

time: 29 s/step. The XRD patterns were compared with the PDF files of tetragonal ZrO₂ (01-072-2743) and monoclinic ZrO₂ (01-086-1451).

The microstructures were observed using Scanning Electronic Microscopy (SEM, Zeiss SUPRA55VP, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Germany). The average grain sizes of sintered 3Y-TZP were measured by image analysis using the Image J software near the surface and in the bulk of the dense samples and at different locations on the cut surface of the lattice samples.

3. Results & discussion

3.1. Power evolution during sintering

Figure 3 presents the evolution of temperature, forwarded (P_f) and absorbed (P_{abs}) MW powers during the thermal cycles of D-MW10, D-MW30 and D-MW50. Samples were all successfully heated and the measured temperatures follow perfectly the set temperatures without any observed thermal runaway. The P_f and P_{abs} values increase as the set temperature increases during the heating stage. Important oscillations of the P_f and P_{abs} are visible at the beginning of the thermal cycle and the slope of the curves P_{abs} vs time starts changing (increasing) at around 727, 530 and 390 °C for D-MW10, D-MW30 and D-MW50 respectively with a higher slope in the case of D-MW50. Then, a rapid increase of P_f at about 950 °C is observed for all the samples. This latter evolution can be related to the evolution of imaginary part of dielectric permittivity of 3Y-TZP with temperature. Arai *et al.* measured ϵ'' between 25°C and 1200°C at 2.19 GHz. They observed an increase of ϵ'' for 3Y-TZP from 500 to 1200°C [36]. Batt *et al.* observed an increase of ϵ'' between 300 and 600°C [37]. At 1550 °C, during the dwell temperature, the oscillations of P_f and P_{abs} values decrease with increasing heating rates and P_f is 100 W lower in the case of D-MW50 in comparison with D-MW10 and D-MW30, for which P_f

values are very close (between 800 and 850 W).

Figure 4a compares the evolution of the MW powers and temperatures of D-MW30 and L-MW30 samples with almost the same initial dimensions (diameter and thickness) but different architectures. The variations of P_f and P_{abs} for D-MW30 and L-MW30 are almost similar. The sudden increase of P_f at about 1000 °C is also observed for L-MW30. During the dwell at 1550°C, the power oscillations have a lower amplitude for the L-MW30 samples, in comparison with the D-MW30 one. It can indicate a difference of MW/matter interactions between both samples. This can be linked to the variation of the architecture between solid and lattice samples. Figure 4b shows the variation of the specific absorbed power (P_{sp} , power divided by weight of the sample) as a function of temperature. This figure clearly shows that the power absorbed by the dense sample is lower than that absorbed by the lattice one. Thus, this latter heats up easily, therefore the P_f and P_{abs} values increase and remain stable and with lower amplitude of oscillations during the dwell at 1550 °C.

3.2. Density, microstructure and phase composition of solid and lattice sintered samples

The printed samples were successfully debinded and sintered without delamination, as visible in optical microscopy (Figure 5). The final relative densities of the sintered samples are presented in Table 2. Whatever the type of sintering (CV or MW) and the type of samples (dense or lattice) the samples are almost fully dense (relative density > 98 %), without significant differences between samples.

Figure 6 shows low magnification SEM micrographs of the polished sintered samples. The microstructures within the layers are highly dense and homogeneous, with almost no defects. Some micrometer sized residual pores located at the interlayer spaces are detected in few samples, especially in D-MW10 where spherical pores are systematically located at the interlayer positions. In D-MW30 interlayer pores are sometimes observed, within limited pores located inside the layers. However, for D-MW50 and both L-CV10 and L-MW30 samples, no

residual porosity is observed. Starting from a nominal layer thickness of 30 μm , the measured layer thickness (20.02 – 23.39 μm) after sintering (Figure 6) is in good agreement with the expected shrinkage in the z-axis direction [21]. Moreover, the higher layer thickness measured for D-MW10 is representative of a lower degree of densification and consequently shrinkage, consistently with its slightly lower density (Table 2) compared to D-MW30 and D-MW50. The almost full densification makes printing layers less visible or no more visible in the case of D-MW30 and D-MW50 respectively. In the case of D-MW50, no pores are detectable in this material.

By comparing MW and CV sintering at the same heating rate of 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Figures a and d), we can observe smaller layers due to higher shrinkage in the latter material, consistent with its slightly higher sintered density. Finally, SEM micrographs of the lattice samples shows fully dense microstructures, almost defect free, independently on the sintering methods.

Figure 7 shows high magnification SEM micrographs of the samples, confirming their high density and fine-grained and homogeneous microstructures. In addition, in order to ascertain if the unconventional MW sintering could lead to microstructural differences between bulk and surface of the samples, SEM characterization was carried out on both surface and section areas, and compared to the analysis performed on CV-sintered materials. In conventional sintering, the external surface is heated by radiation and convection, being heat conveyed by conduction from the surface to the core of the sample. This means that the heat could be higher at the surface than at the core, potentially producing a certain microstructural difference. In microwave direct processing (*i.e.*, without susceptor), heat is produced in the bulk of the compact and moves towards the external surfaces by radiation and convection. Here, an inverse thermal gradient takes place as respect to CV sintering, with a higher temperature in the core than at the surface [29].

Results from image analyses, expressed as average grain size and related standard deviation, are collected in Figure 7. All samples have a large grain distribution between 0.1 and 1.2 μm (Figure 7). The average values are in the range 0.3 – 0.6 μm , confirming the fineness and homogeneity of the microstructures obtained by either sintering methods (Table 3). No significant differences between surface and bulk can be observed, and always within the standard deviation. For CV sintering of small samples and standard heating rates, the gradient between core and surface can be in fact typically neglected. In MW direct sintering (*i.e.*, without susceptor), higher average grain size in the bulk of zirconia samples compared to the surface has been previously reported by Charmond *et al.* [29]. But, in our case, the samples were sintered in a hybrid configuration, *i.e.*, assisted with a SiC susceptor. The SiC ring is necessary to initiate heating of 3Y-TZP at low temperature, especially with multimode cavity. In this case, samples are heated by interaction with MW (especially from 500°C for 3Y-TZP, when the loss tangent increases) and by radiative heating of SiC. Our results indicate homogeneous sintering, and thus microstructural development, due to the hybrid configuration, independently on the heating rate. These results are in good agreement with the ones of Charmond *et al.* [29] who obtained a homogeneous microstructure for zirconia samples sintered in a hybrid configuration with a SiC susceptor.

On the opposite, more remarkable differences in microstructural features and thus average grain sizes are observed within the different MW-sintered samples, which can be ascribed to both densification degree and heating rate. Specifically, D-MW30 is characterized by a larger grain size as compared to the other MW-sintered samples (Table 3). If compared to D-MW10 and D-MW50, the larger final grain size can be ascribed to its higher densification degree (see Table 2). Thus, such quick MW sintering processes (*i.e.*, 30 and 50 °C/min) were optimal to reach high final density and retain a fine grain size. Moreover, by comparing CV and MW sintering at the same heating rate (10 °C/min), a difference can be clearly stated, as D-MW10 sample

showed lower average grain size than D-CV10. This can be related to the difference in sintered densities between both samples (98.1% and 99.1% T.D. for D-MW10 and D-CV10 respectively). This can be linked to the difference in the temperature measurement between CV and MW sintering. The temperature is measured by a pyrometer in MW sintering whereas a thermocouple is used in CV sintering. The pyrometer measures the temperature at the surface of the pellet. Thus, the temperature in the sample's core is probably slightly higher than the value measured by the pyrometer. Moreover, the temperature measured by the pyrometer depends on the emissivity obtained by the calibration process described in part 2.4. These two points can bring errors in the temperature measurement for MW sintering. The real temperatures reached by D-CV10 and D-MW10 are probably slightly different.

The microstructure and the average grain sizes of the L-MW30 sample at different zones are presented in Figure 8. The five average values (from 0.35 to 0.43 μm) are slightly similar and shows the homogeneity of the microstructure after MW sintering which indicates a homogeneous heating of the lattice sample.

The comparison between CV and MW sintering for the lattice samples (Table 3) shows lower grain size for the MW-sintered sample (average value of 0.38 μm for L-MW30 and of 0.59 μm for L-CV10). These two samples have similar relative densities (98.6% and 99%). The slightly finer microstructure of the L-MW30 sample can be related to the reduced duration of the thermal cycle (*e.g.*, 90 minutes for the L-MW30 sample and 179 minutes for the L-CV10 one). Indeed, this reduced thermal cycle (approx. 50%) is the most important benefit of the MW sintering.

The microstructure of the L-MW30 sample can also be compared to the microstructure of the D-MW30 one. Both samples underwent the same thermal cycle under MW but they have a different architecture. Both have similar high densities (98.6% for the L-MW30 sample and 99% for the D-MW30 one). The L-MW30 part has a slightly lower average grain size in comparison with

the D-MW30 part (see Table 2 and Figure 8). Based on these results, it is difficult to conclude about a possible impact of the architecture of the sample on the MW heating. Further studies would be needed to sinter under MW different macroporous lattice structures with larger samples.

Finally, the crystalline phases present in the conventionally and MW-sintered samples were identified using XRD analysis and the resulted diffractograms are reported in Figure 9. As expected, the samples are mainly composed of tetragonal phase with the presence of a small amount of monoclinic phase. The comparison of D-MW10, D-CV10 and L-MW10 patterns shows that MW sintering (of dense and lattice samples) did not change the phase composition, in comparison with CV sintering.

In this work, full density and fine microstructures were achieved after MW sintering for DLP-shaped pellets with shorter thermal treatments, in comparison with CV sintering. Curto *et al.* [32] also compared CV and MW sintering of macroporous alumina parts printed by SLA. They also obtained similar high densities and fine microstructures for CV and MW-sintered samples sintered at 1650°C, with a lower duration for MW sintering.

4. Conclusion

Dense and lattice 3Y-TZP samples were successfully printed with DLP technique and sintered under MW. A comparison between CV and MW sintered samples was conducted. The sintered samples were characterized in terms of final densities and microstructure. All the MW-sintered samples exhibited high densities and fine and homogeneous microstructures especially with the high heating rates of 30 and 50 °C/min. Finer microstructures were observed with MW sintering in comparison with CV sintering for both dense and lattice samples. Further, MW sintering allows a significant reduction of the duration of thermal cycles: for example, the sintering time up to 1550 °C of D-MW50 was 5 times lower than the time needed for D-CV10 with comparable

final properties. This study confirms that coupling MW sintering (higher heating rates and lower dwell times) with shaping by AM is an efficient route for a rapid production of technical ceramics, compared to traditional shaping processes (*e.g.*, pressing or casting of suspension) and CV sintering. The fine microstructure resulting from MW sintering is promising for the achievement of high mechanical properties, as it will be performed in a next study. To reduce even more the total processing time, another possibility would be to carry out a MW debinding of the samples. The present results show a negligible role of the sample architecture on the MW processing, since dense and lattice parts showed comparable final density and microstructure. However, further studies could imply the MW sintering of DLP printed samples with more complex architectures and in different size, and to combine experimental work with simulation studies of propagation of electromagnetic fields inside a new type of ceramic structures.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] J. Chevalier, A. Liens, H. Reveron et al. Forty years after the promise of "ceramic steel : Zirconia- based composites with a metal-like mechanical behavior , J. Am. Ceram. Soc. 103 (2020) 1482- 1513.
- [2] J. Chevalier, L. Gremillard, A.V. Virkar, D.R. Clarke, The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 1901–1920. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>.
- [3] T. Ayode Otitoju, P. Ugochukwu Okoye, G. Chen, Y. Li, M. Onyeka Okoye, S. Li, Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications, J. Ind. Eng.

- Chem. 85 (2020) 34– 65. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.02.002>.
- [4] Y. Lakhdar, C. Tuck, J. Binner, A. Terry, R. Goodridge, Additive manufacturing of advanced ceramic materials, *Prog. Mater. Sci.* 116 (2021) 100736. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100736>.
- [5] Z. Chen, Z. Li, J. Li, C. Liu, C. Lao, Y. Fu, C. Liu, Y. Li, P. Wang, Y. He, 3D printing of ceramics: A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 661-687. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013>
- [6] A.P. Moreno Madrid, S.M. Vrech, M.A. Sanchez, A.P. Rodriguez, Advances in additive manufacturing for bone tissue engineering scaffolds, *Mater. Sci. Eng. C.* 100 (2019) 631–644. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.037>.
- [7] M. Schwentenwein, J. Homa, Additive Manufacturing of Dense Alumina Ceramics, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12 (2015) 1–7. <https://doi.org/10.1111/ijac.12319>.
- [8] T. Chartier, C. Chaput, F. Doreau, M. Loiseau, Stereolithography of structural complex ceramic parts, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 3141–3147. <https://doi.org/10.1023/A:1016102210277>.
- [9] Š. Jiří, S. Martin, K. Iaroslav, V. Lukáš, A. Michal, T. Veronika, Ceramic 3d printing: Comparison of SLA and DLP technologies, *MM Science Journal* (2020) 3905-3911. https://doi.org/10.17973/MMSJ.2020_06_2020006.
- [10] J. Sun, J. Binner, J. Bai, 3D printing of zirconia via digital light processing: optimization of slurry and debinding process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 5837–5844. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.079>.
- [11] F. Chen, H. Zhu, J.-M. Wu, S. Chen, L.-J. Cheng, Y.-S. Shi, Y.-C. Mo, C.-H. Li, J. Xiao, Preparation and biological evaluation of ZrO₂ all-ceramic teeth by DLP technology, *Ceram. Int.* 46 (2020) 11268–11274. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.152>.

- [12] K. Zhang, C. Xie, G. Wang, R. He, G. Ding, M. Wang, D. Dai, D. Fang, High solid loading, low viscosity photosensitive Al₂O₃ slurry for stereolithography based additive manufacturing, *Ceram. Int.* 45 (2019) 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.152>.
- [13] M. Borlaf, A. Serra-Capdevila, C. Colominas, T. Graule, Development of UV-curable ZrO₂ slurries for additive manufacturing (LCM-DLP) technology, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 3797–3803. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.023>.
- [14] H. Li, Y. Liu, Y. Liu, Q. Zeng, J. Wang, K. Hu, Z. Lu, J. Liang, Evolution of the microstructure and mechanical properties of stereolithography formed alumina cores sintered in vacuum, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 4825–4836. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.047>.
- [15] X. Fu, B. Zou, H. Xing, L. Li, Y. Li, X. Wang, Effect of printing strategies on forming accuracy and mechanical properties of ZrO₂ parts fabricated by SLA technology, *Ceram. Int.* 45 (2019) 17630–17637. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.328>.
- [16] W. Harrer, M. Schwentenwein, T. Lube, R. Danzer, Fractography of zirconia-specimens made using additive manufacturing (LCM) technology, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 4331–4338 <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.018>.
- [17] C. Marsico, M. Øilo, J. Kutsch, M. Kauf, D. Arola, Vat polymerization-printed partially stabilized zirconia: Mechanical properties, reliability and structural defects, *Addit. Manuf.* 36 (2020) 101450. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101450>.
- [18] S.H. Ji, D.S. Kim, M.S. Park, J.S. Yun, Sintering Process Optimization for 3YSZ Ceramic 3D-Printed Objects Manufactured by Stereolithography, *Nanomaterials.* 11 (2021) 192. <https://doi.org/10.3390/nano11010192>.
- [19] K.-J. Jang, J.-H. Kang, J.G. Fisher, S.-W. Park, Effect of the volume fraction of zirconia suspensions on the microstructure and physical properties of products

- produced by additive manufacturing, *Dent. Mater.* 35 (2019) e97–e106.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2019.02.001>.
- [20] Y. Lu, Z. Mei, J. Zhang, S. Gao, X. Yang, B. Dong, L. Yue, H. Yu, Flexural strength and Weibull analysis of Y-TZP fabricated by stereolithographic additive manufacturing and subtractive manufacturing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 826–834. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.058>.
- [21] B. Coppola, T. Lacondemine, C. Tardivat, L. Montanaro, P. Palmero, Designing alumina-zirconia composites by DLP-based stereolithography: Microstructural tailoring and mechanical performances, *Ceram. Int.* 47 (2021) 13457–13468. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.204>.
- [22] B. Coppola, J. Schmitt, T. Lacondemine, C. Tardivat, L. Montanaro, P. Palmero, Digital light processing stereolithography of zirconia ceramics: Slurry elaboration and orientation-reliant mechanical properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 2974–2982. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.024>.
- [23] M. Oghbaei, O. Mirzaee, Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications, *J. Alloys Comp.* 494 (2010) 175–189. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.068>
- [24] S. Ramesh, N. Zulkifli, C.Y. Tan, Y.H. Wong, F. Tarlochan, S. Ramesh, W.D. Teng, I. Sopyan, L.T. Bang, A.A.D. Sarhan, Comparison between microwave and conventional sintering on the properties and microstructural evolution of tetragonal zirconia, *Ceram. Int.* 44 (2018) 8922–8927. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.086>.
- [25] R.R. Mishra, A.K. Sharma, Microwave–material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 81 (2016) 78–97. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.035>.
- [26] M. Bhattacharya, T. Basak, A review on the susceptor assisted microwave

- processing of materials, *Energy*. 97 (2016) 306–338.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.11.034>.
- [27] B. Garcia-Baños, J.M. Catalá-Civera, F.L. Peñaranda-Foix, P. Plaza-González, G. Llorens-Vallés, In Situ Monitoring of Microwave Processing of Materials at High Temperatures through Dielectric Properties Measurement, *Materials*. 9 (2016) 349.
<https://doi.org/10.3390/ma9050349>.
- [28] C. Manière, T. Zahrah, E.A. Olevsky, Fully coupled electromagnetic-thermal-mechanical comparative simulation of direct vs hybrid microwave sintering of 3Y-ZrO₂, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 2439–2450. <https://doi.org/10.1111/jace.14762>.
- [29] S. Charmond, C.P. Carry, D. Bouvard, Densification and microstructure evolution of Y-Tetragonal Zirconia Polycrystal powder during direct and hybrid microwave sintering in a single-mode cavity, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 1211–1221.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.11.014>.
- [30] Q. Wu, X. Zhang, B. Wu, W. Huang, Effects of microwave sintering on the properties of porous hydroxyapatite scaffolds, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2389–2395.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.091>.
- [31] S. Tarafder, V.K. Balla, N.M. Davies, A. Bandyopadhyay, S. Bose, Microwave-sintered 3D printed tricalcium phosphate scaffolds for bone tissue engineering, *J. Tissue Eng. Regen. Med.* 7 (2013) 631–641. <https://doi.org/10.1002/term.555>.
- [32] H. Curto, A. Thuault, F. Jean, M. Violier, V. Dupont, J.-C. Hornez, A. Leriche, Coupling additive manufacturing and microwave sintering: A fast processing route of alumina ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 2548–2554.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.009>.
- [33] N. Khalile, C. Petit, C. Meunier, F. Valdivieso, Hybrid microwave sintering of alumina and 3 mol% Y₂O₃-stabilized zirconia in a multimode cavity – Influence of the sintering

cell, *Ceram. Int.* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.072>.

- [34] D. Żymełka, S. Saunier, J. Molimard, D. Goeuriot, Contactless Monitoring of Shrinkage and Temperature Distribution during Hybrid Microwave Sintering, *Adv. Eng. Mater.* 13 (2011) 901–905. <https://doi.org/10.1002/adem.201000354>.
- [35] International Organisation for Standardization, Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of density and apparent porosity. ISO18754:2020, 2020, 10 pages
- [36] M. Arai, J.G.P. Binner, T.E. Cross, Comparison of Techniques for Measuring High-Temperature Microwave Complex Permittivity: Measurements on an Alumina/Zirconia System, *J. Microw. Power Electromagn. Energy.* 31 (1996) 12–18. <https://doi.org/10.1080/08327823.1996.11688287>.
- [37] J. Batt, W.H. Sutton, J.G.P. Binner, T.E. Cross, A parallel measurement programme in high temperature dielectric property measurement: An update, American Ceramic Society (ACS) annual meeting and exposition (1995).

Figures' and tables' captions

Table 1: Thermal cycles for MW and CV sintering

Table 2: Relative densities of MW and CV sintered samples

Table 3: Grain sizes (μm) in the surface and the bulk of MW and CV sintered samples (note that the values for L-MW30 are not indicated here and are given in Figure 8 because different measurements were carried out at different locations for this sample)

Figure 1: (a) Thermal debinding cycle (total duration of the cycle: 58h50) and (b) FE-SEM micrograph of a sample cross section (fracture surface) after thermal debinding

Figure 2: Schematic of the hybrid MW sintering configuration

Figure 3: Thermal cycle and power evolution during MW sintering of dense samples: (a) D-MW10, (b) D-MW30 and (c) D-MW50

Figure 4: Evolution of (a) MW powers and temperatures *vs* time and (b) specific P_{abs} during MW sintering of dense and lattice samples

Figure 5: (a) Pictures of green and sintered L-MW30 sample and (b) Optical microscope image of the surface of this sample

Figure 6: SEM micrographs (bulk) of dense and lattice MW and CV sintered samples

Figure 7: SEM micrographs and grain size distributions of MW and CV sintered 3Y-TZP samples at the surface (red color) and in the bulk (blue color) of the sample

Figure 8: SEM micrographs and average grain size at different zones of the cut surface of L-MW30

Figure 9: XRD diffractograms corresponding to D-CV10, D-MW10 and L-MW30 samples (m = monoclinic ZrO_2 and t = tetragonal ZrO_2)

Table 1

Sample	Sintering process	Heating rate (°C/min)	Dwell time (min)
D-MW10		10	
D-MW30	MW	30	30
D-MW50		50	
D-CV10	CV	10	30
L-MW30	MW	30	30
L-CV10	CV	10	30

Table 2

	D-MW10	D-MW30	D-MW50	D-CV10	L-MW30	L-CV10
Density (%T.D.)	98.1±0.1	99.0±0.2	98.9 ±0.1	99.1±0.2	98.6±0.1	99.0±0.1

Table 3

	D-MW10	D-MW30	D-MW50	L-MW30	D-CV10	L-CV10
Surface	0.38 ± 0.11	0.50 ± 0.14	0.40 ± 0.14	Figure 8	0.55 ± 0.16	0.51 ± 0.15
Bulk	0.34 ± 0.10	0.55 ± 0.15	0.43 ± 0.14		0.58 ± 0.15	0.53 ± 0.16

Figure 1

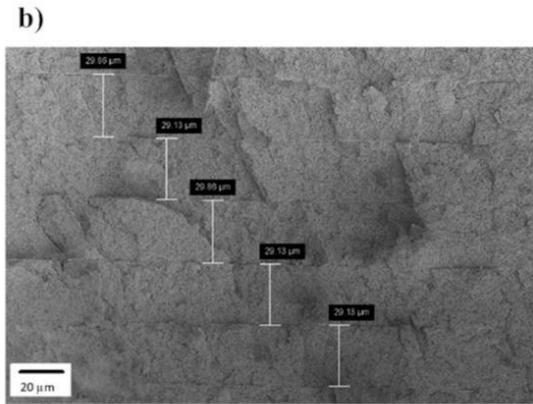
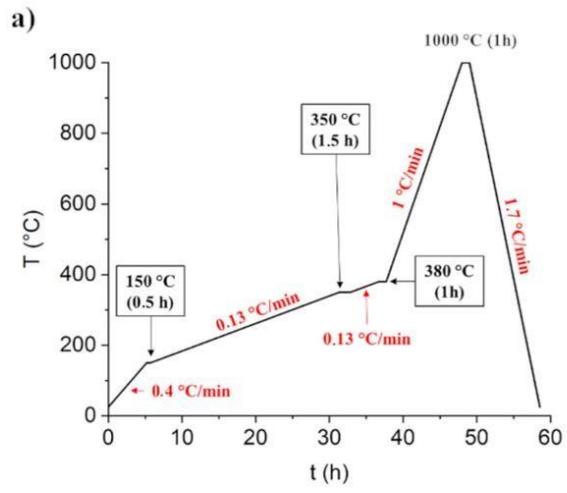


Figure 2

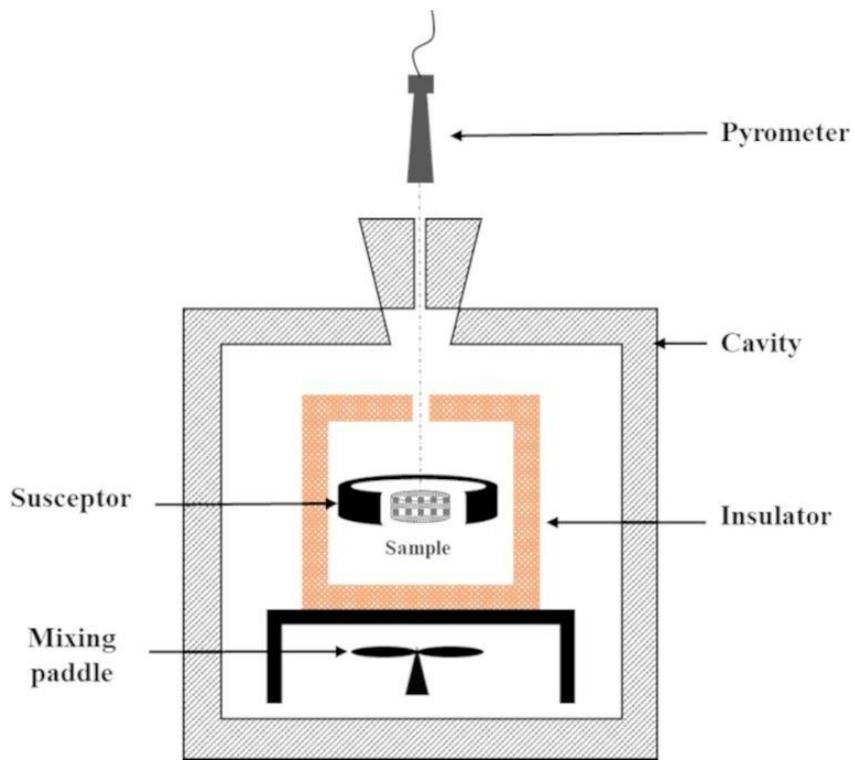


Figure 3

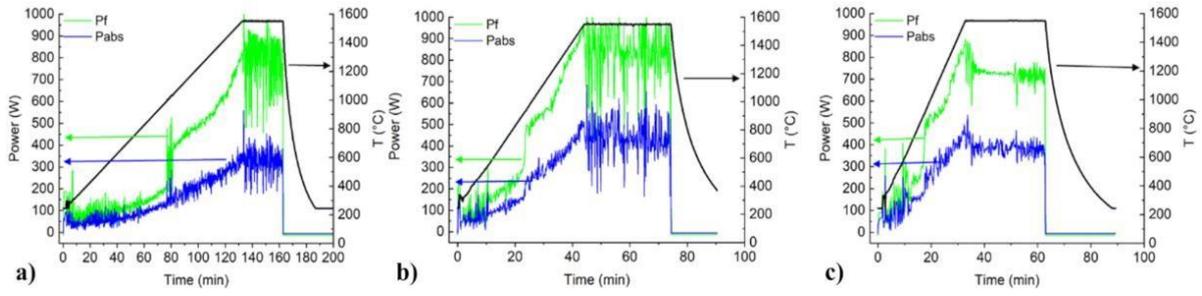


Figure 4

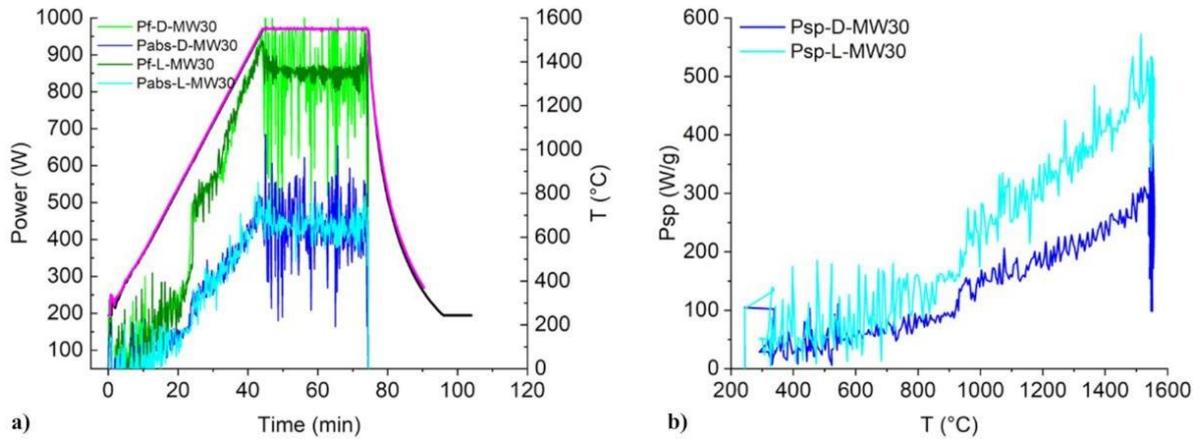


Figure 5

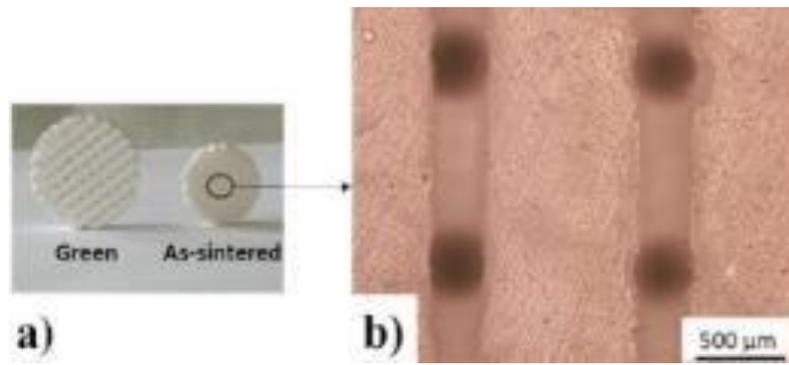


Figure 6

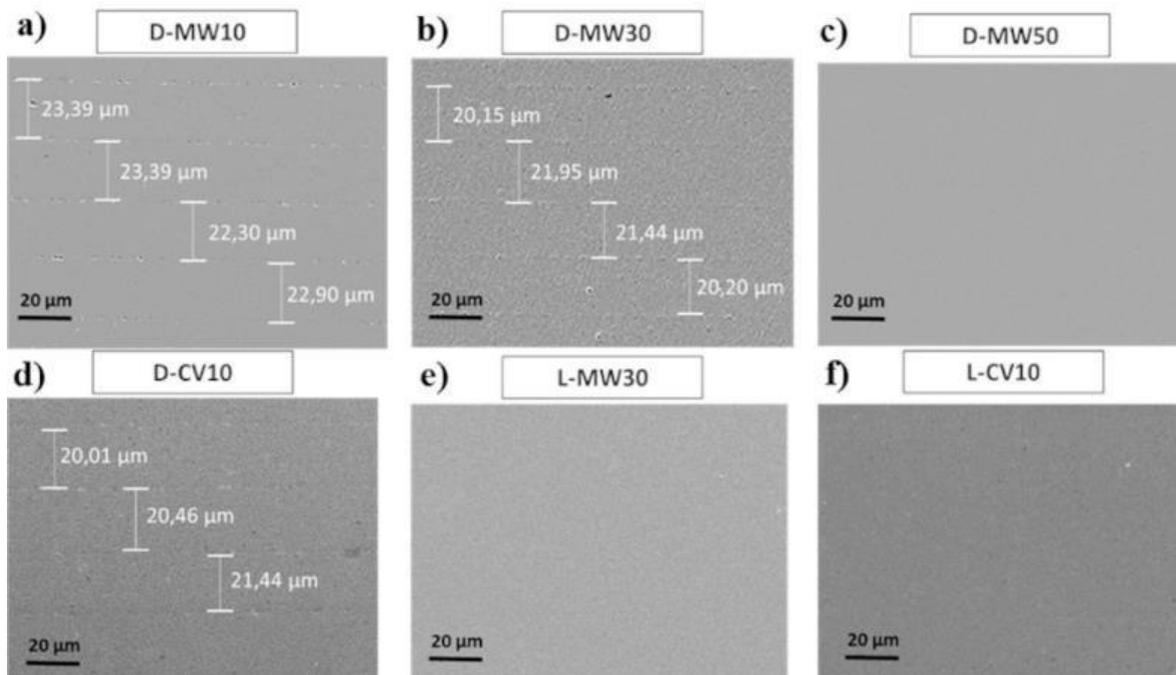


Figure 7

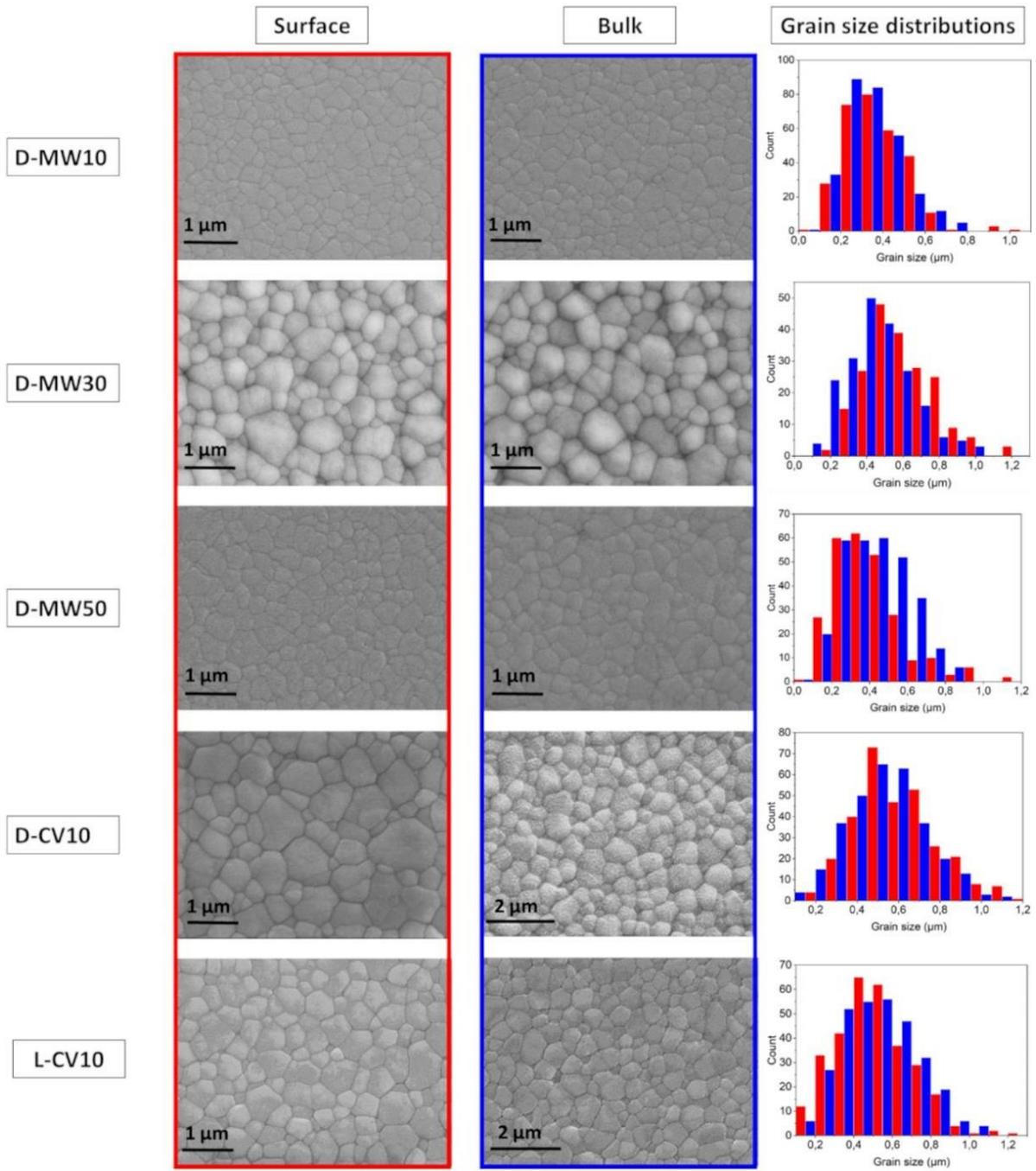


Figure 8

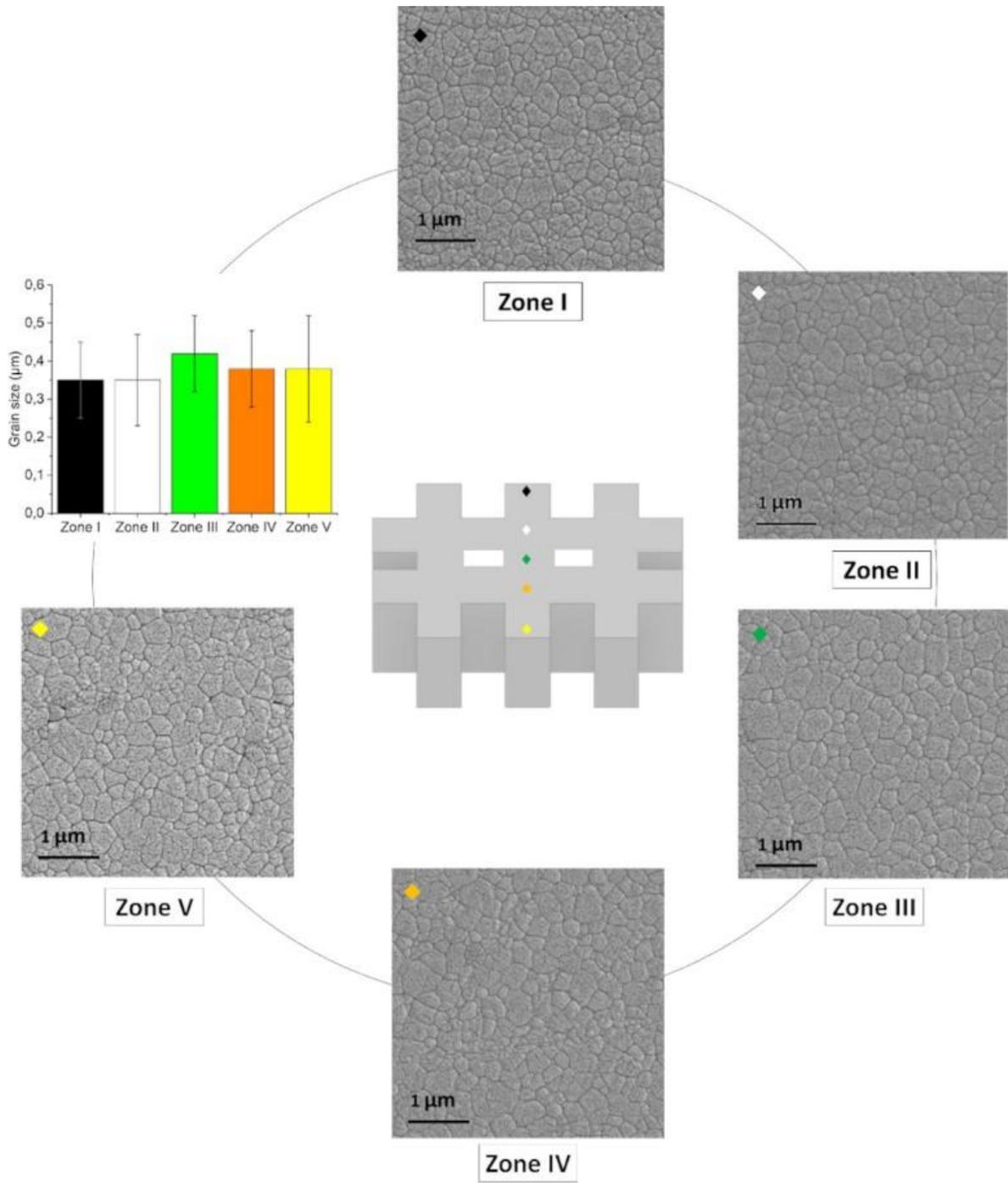
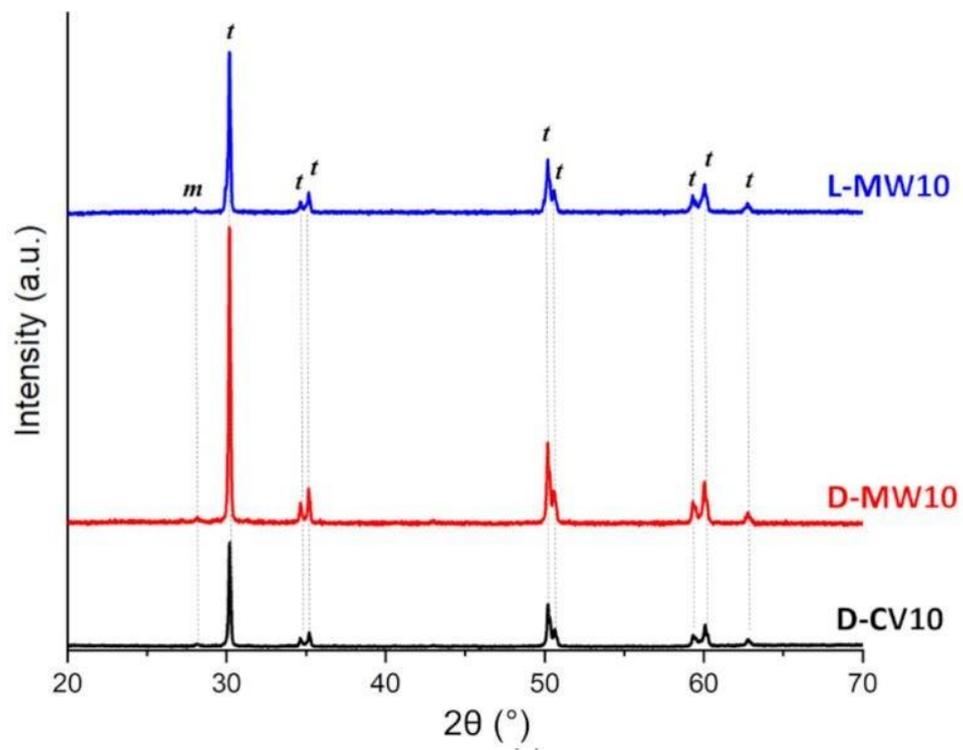


Figure 9



Conclusion générale

Cette thèse a permis d'explorer des questions concernant l'interaction micro-ondes/matériaux et son influence sur le frittage des matériaux céramiques. Différents points ont été traités à travers les trois chapitres présentant les résultats : l'influence des matériaux à fritter, l'influence des matériaux constitutifs de la cellule de frittage et l'influence de l'architecture des pièces. Pour cela, la zircone et les composites ZTA ont été utilisés car ils présentent un intérêt du point de vue de l'interaction micro-ondes/matériaux. En effet, il est possible de faire varier les propriétés diélectriques (principalement) de ces matériaux en modifiant leur composition (dopage de la zircone et teneur en zircone dans les composites). De plus, différentes configurations de cellule de frittage ont été utilisées pour tester leur influence sur le frittage micro-ondes mais aussi pour aider à la compréhension du rôle du matériau à fritter. Par ailleurs, un travail spécifique a été réalisé sur le frittage micro-ondes de matériaux mis en forme par DLP.

Plusieurs résultats importants issus de ce travail de thèse peuvent être mis en avant.

Les essais de frittage micro-ondes avec différentes cellules de frittage appliqués à deux matériaux monolithiques (l'alumine et la zircone 3Y-TZP) montrent un effet important des éléments de la cellule de frittage. Comme le suscepteur en SiC, le tube de protection et l'isolant contribuent au chauffage des matériaux et peuvent avoir un rôle de suscepteur. En particulier l'alumine, qui est pourtant un matériau transparent aux micro-ondes, a pu être densifiée sans le suscepteur en SiC. Les microstructures finales de l'alumine ont été affectées par le changement de la cellule de frittage, ce qui n'est pas le cas pour la zircone 3Y-TZP. Ceci est lié aux différences de propriétés diélectriques entre l'alumine et la zircone.

Cette étude concernant les cellules de frittage a été mise à profit pour réaliser des essais de frittage micro-ondes, avec et sans suscepteur, sur les composites alumine/zircone avec différentes teneurs en zircone et différents types de zircone. Les résultats montrent un effet des matériaux à fritter en particulier lorsque le chauffage est réalisé sans suscepteur. L'effet du matériau est surtout visible dans son comportement pendant le frittage. Via l'évolution des puissances micro-ondes et les courbes de densification, les principaux constats sont :

- Le frittage des composites alumine/zircone 3Y-TZP montre un effet de la teneur en zircone car le composite avec 20%vol. de 3Y-TZP s'échauffe plus facilement que l'alumine et le composite avec 10%vol.
- Le frittage des composites alumine/zircone avec différents dopants dans la zircone montre un effet selon que la zircone soit non dopée, yttrée ou cériée. D'une part, les composites avec les zircons yttrés densifient plus facilement dans le stade intermédiaire que ceux avec les zircons non dopés et cériés. D'autre part, une teneur en yttrine plus élevée conduit à une densification encore plus facilitée dans le stade intermédiaire.
- Les essais de frittage micro-ondes avec suscepteur des différentes zircons monolithiques confirment que le suscepteur en SiC contribue à masquer l'effet du matériau sur son interaction avec les micro-ondes.

Pour autant, ces effets constatés au cours du frittage ne se traduisent pas par des différences significatives dans les caractéristiques finales des matériaux frittés (densité, microstructure). Le taux de densification final semble déterminer la microstructure finale des échantillons quel que soient le matériau considéré et la configuration de frittage utilisée.

Enfin, l'influence de l'architecture des pièces a été étudiée en frittant en micro-ondes des échantillons pleins et structurés de zircone yttrée mis en forme par Digital Light Processing. Le frittage micro-ondes a permis d'obtenir des pièces denses et des microstructures fines avec des vitesses de chauffage élevées. L'analyse des courbes de puissances montre des niveaux de puissances absorbées différents entre les pièces pleines et structurées, ce qui suggère des interactions micro-ondes/matériaux différentes entre ces pièces. Par ailleurs, comme vu précédemment, l'influence de l'architecture sur l'interaction micro-ondes/matériau ne se traduit pas par un effet significatif sur la densité et la microstructure finales.

La variété des sujets traités dans cette thèse ouvre de nombreuses perspectives :

- Concernant les cellules de frittage, il serait pertinent de tester d'autres matériaux en tant qu'isolant, tube protecteur et suscepteur.
- Concernant l'effet des matériaux, les expériences en cavité monomode montrent des effets plus importants que ceux observés dans la cavité multimode. Il serait donc pertinent de poursuivre cette étude par des campagnes d'essais de chauffage et de frittage dans une cavité monomode. Il faudrait aussi confirmer les tendances observées en réalisant des essais sur un plus grand nombre de compositions de matériaux. Les

essais de frittage pourraient aussi être associés à des mesures des propriétés diélectriques à hautes températures.

- Concernant l'effet de l'architecture, il serait intéressant de réaliser des essais de frittage micro-ondes sur d'autres types d'échantillons architecturés, en faisant varier le type de la structure (motif) et la taille des échantillons afin d'étudier l'homogénéité du frittage sur de telles pièces.
- Sur tous ces points, les essais de frittage et les caractérisations microstructurales pourraient être complétés par des simulations de la propagation du champ électromagnétique dans une cavité monomode ou multimode afin d'aller plus loin dans la compréhension de l'échauffement du matériau à fritter.

Annexe I

La Figure 68 présente les diffractogrammes des poudres d'alumine et de zirconium avec différents types de dopage. L'alumine présente une seule phase comme prévu, à savoir la forme allotropique α . Les poudres ZrO_2 et 8Y-FSZ présentent une seule structure cristalllographique, la phase monoclinique et cubique respectivement tandis que les poudres 3Y-TZP et 10Ce-TZP présentent deux phases cristallines avec des proportions différentes : la phase quadratique et la phase monoclinique.

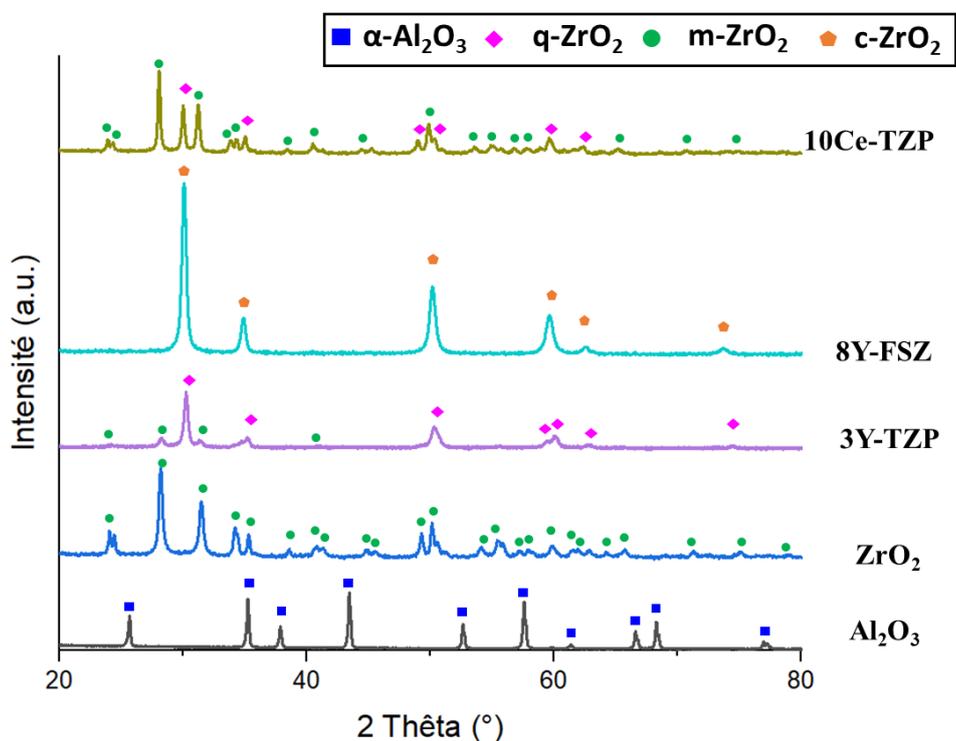


Figure 68 : Diffractogrammes des poudres atomisées

Les mélanges de poudres préparés pour élaborer les composites ont été également analysés (Figure 69). Dans les composites, les pics de diffraction caractéristiques de l'alumine sont plus intenses car c'est la phase majoritaire. Les phases secondaires dépendent du type de zirconium introduit. Par exemple, pour l'échantillon A-20-8Y-FSZ, en plus de la phase α - Al_2O_3 , la phase cubique de la zirconium est aussi présente.

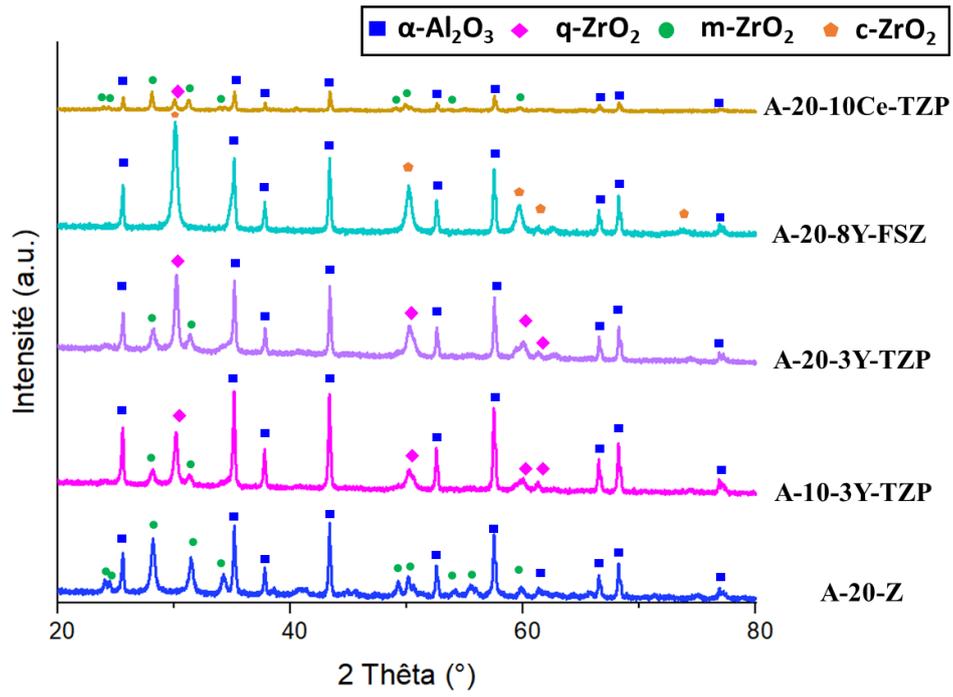


Figure 69 : Diffractogrammes des poudres composites

Annexe II

L'étude du frittage des composites ZTA a été précédée d'une étude menée sur les échantillons Al_2O_3 , 3Y-TZP et A-20-3Y-TZP en faisant varier les cycles thermiques. Trois vitesses de chauffe (25, 40 et 80 °C/min) et trois temps de palier (10, 30 et 60 min) ont été testés afin d'optimiser le cycle thermique et de choisir celui permettant l'obtention de la meilleure densification et de la meilleure microstructure.

1. Effet de la vitesse de chauffe

a. Evolution des puissances MO pendant les cycles thermiques

Le Tableau 17 présente les courbes de puissances enregistrées pendant le frittage des échantillons Al_2O_3 , 3Y-TZP et A-20-3Y-TZP aux différentes vitesses de chauffe. Aux deux plus basses vitesses de chauffe, 25 et 40 °C/min, les matériaux présentent un comportement similaire. Tous les matériaux commencent à chauffer après une durée comprise entre 5 et 8 min. La température mesurée par le pyromètre suit parfaitement la température consigne sans aucune difficulté. Une augmentation continue des puissances incidente et réfléchiée est observée jusqu'à la température de frittage. A 80 °C/min, l'échantillon Al_2O_3 présente une difficulté à suivre la température de consigne. A la même vitesse, on constate l'impossibilité de chauffer l'échantillon 3Y-TZP jusqu'à 1550 °C. Le chauffage a donc été arrêté à une température d'environ 1460 °C à cause de la détérioration de la cellule de frittage. Le composite A-20-3Y-TZP est chauffé sans difficulté. La puissance à une température donnée est plus élevée lorsque la vitesse de chauffe augmente. Ainsi, par exemple pour l'échantillon 3Y-TZP, à la température de 800 °C, la puissance incidente, P_i , nécessaire pour suivre la température de consigne est 554 W, 774 W et 877 W pour 25, 40 et 80 °C/min respectivement.

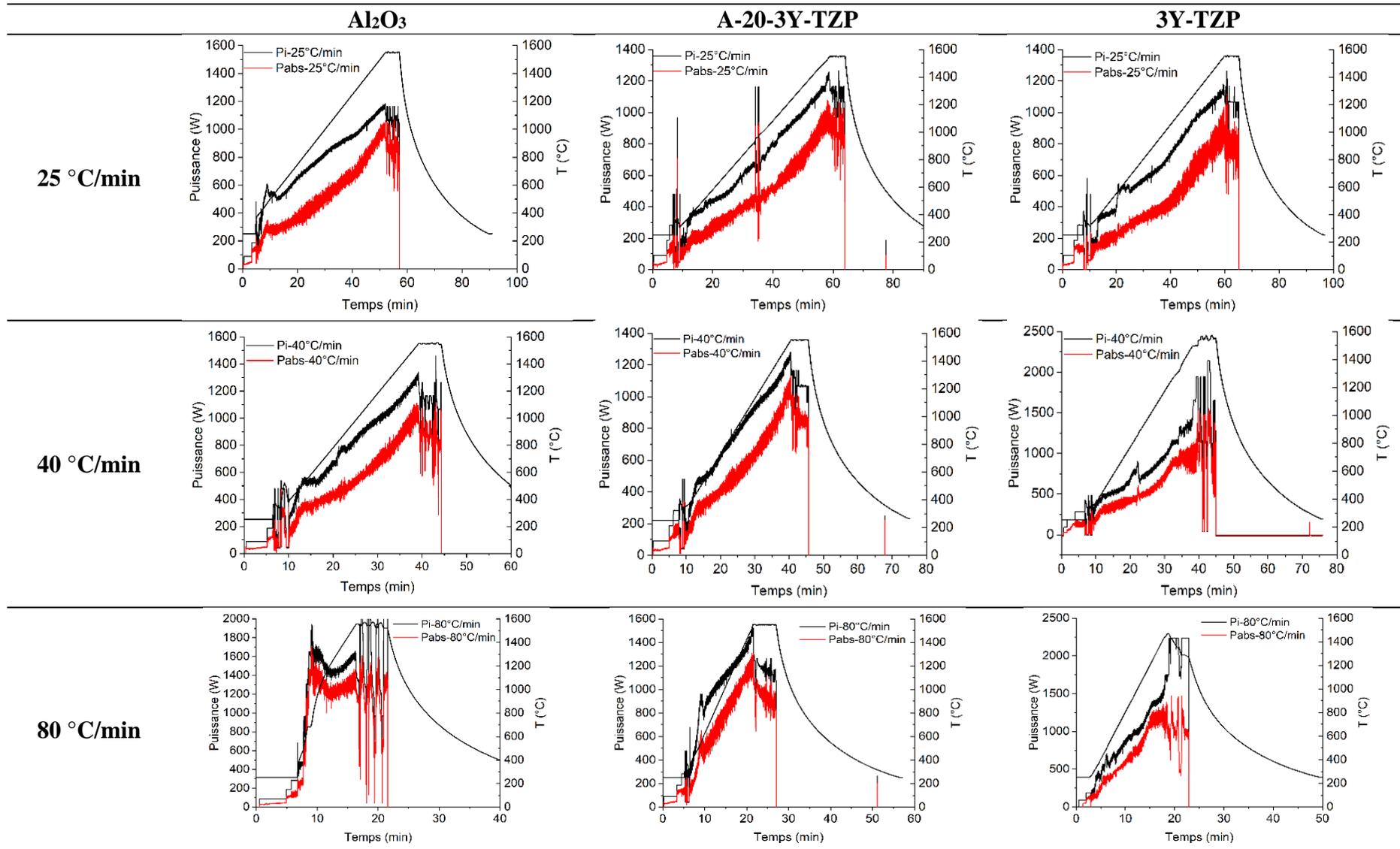
b. Densification et microstructures des échantillons frittés

La Figure 70 présente les courbes de densification lors du frittage MO des trois matériaux avec les trois vitesses de chauffe testées. Les courbes de densifications sont décalées vers les plus grandes températures avec l'augmentation de la vitesse de chauffe pour les échantillons Al_2O_3 et A-20-3Y-TZP.

Dans le cas de l'échantillon 3Y-TZP, le comportement est différent et les courbes de densification pour les vitesses de 40 et 80 °C/min sont presque similaires, tandis que celle concernant la vitesse de 25 °C/min est décalée vers les plus hautes températures. Le décalage

entre les courbes est différent selon les échantillons. L'addition de zircone dans la matrice alumine atténue les différences entre les courbes de densification.

Tableau 17 : Evolution des températures mesurées et des puissances lors du frittage des trois échantillons avec les trois vitesses de chauffe



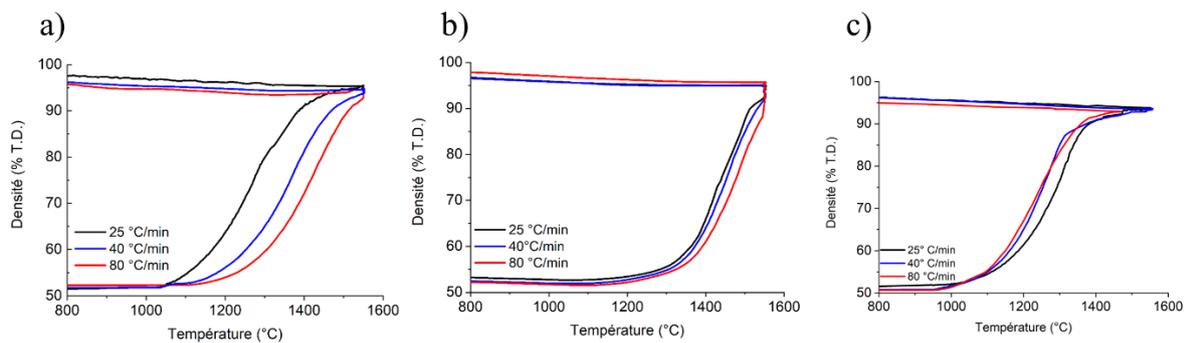


Figure 70 : Courbes de densification des échantillons a) Al_2O_3 , b) A-20-3Y-TZP et c) 3Y-TZP frittés avec les trois vitesses de chauffe

Le Tableau 18 présente les valeurs de densités relatives des échantillons frittés avec différentes vitesses de chauffe. Les densités mesurées sont généralement supérieures à 97 %T.D. Aucun effet majeur des vitesses de chauffe ou de la composition sur la densité n'est observé.

Tableau 18 : Valeurs des densités relatives des échantillons frittés

	Al_2O_3	A-20-3Y-TZP	3Y-TZP
25 °C/min	98,5 ± 0,1	98,0 ± 0,2	98,4 ± 0,1
40 °C/min	97,5 ± 0,2	97,8 ± 0,1	98,4 ± 0,1
80 °C/min	97,6 ± 0,1	97,8 ± 0,1	-

La Figure 71 montre les image MEB des échantillons Al_2O_3 , A-20-3Y-TZP et 3Y-TZP frittés avec les différents cycles thermiques. L'alumine présente la microstructure la plus grossière. Un grossissement de grains est observé pour les trois vitesses de chauffe. Dans le cas de l'échantillon A-20-3Y-TZP, la présence des grains de zircon dans la matrice d'alumine limite le grossissement de grains observé dans le cas de l'alumine pure. Enfin, l'échantillon 3Y-TZP présente des microstructures fines et homogènes.

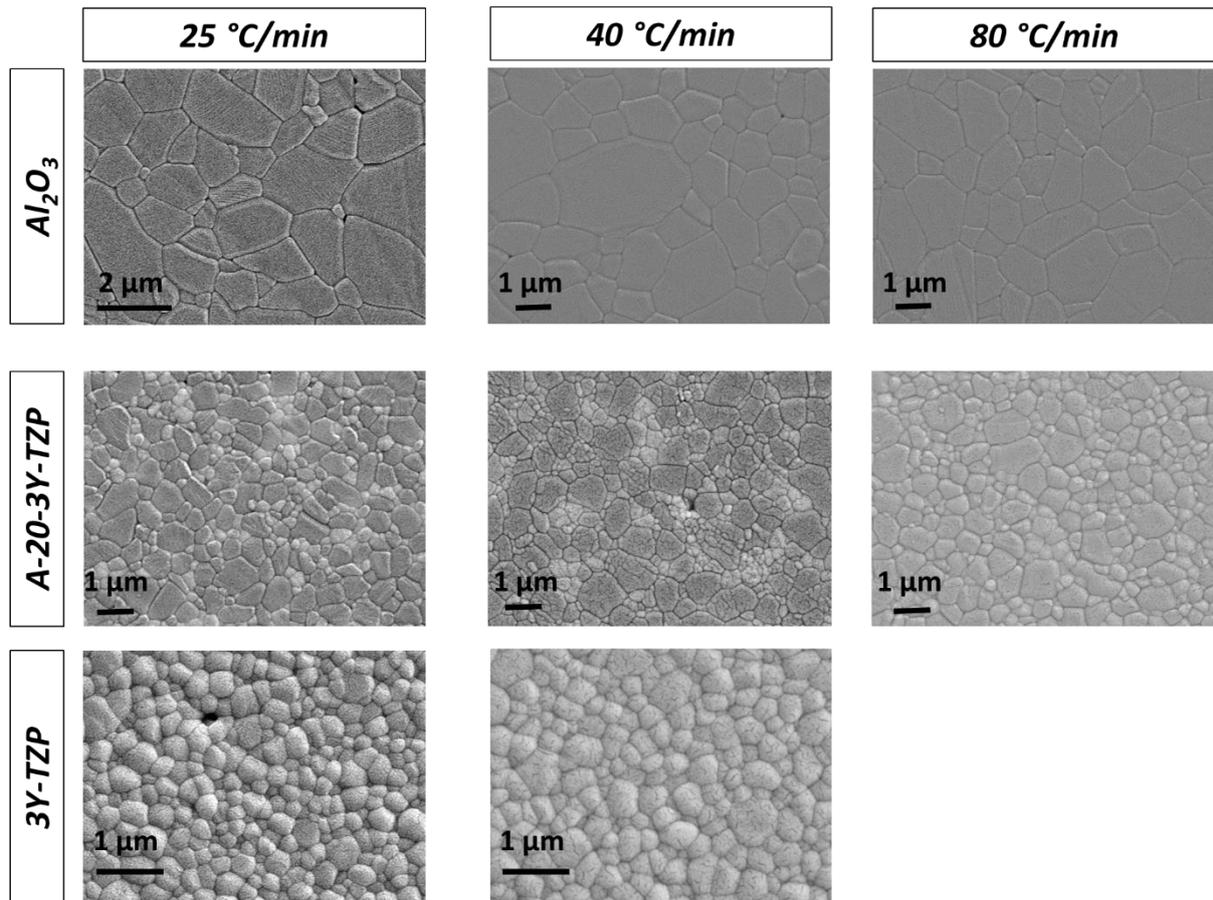


Figure 71 : Images MEB des échantillons (Al_2O_3 , A-20-3Y-TZP et 3Y-TZP) frittés avec les différentes vitesses de chauffe

Le Tableau 19 regroupe les tailles de grains au cœur des différents échantillons frittés avec les trois vitesses de chauffe. Comme observé sur les images MEB, les tailles de grains de l'échantillon Al_2O_3 dans les composites sont trois fois moins élevées que dans l'alumine pure. Les grains de zircone sont légèrement plus fins dans les composites par rapport à ceux de la zircone monolithique. Les valeurs des tailles de grains sont proches pour les différentes vitesses de chauffe pour un matériau donné.

Tableau 19 : Tailles moyennes de grains et écarts-types des échantillons frittés avec les différentes vitesses de chauffe

	Al_2O_3	A-20-3Y-TZP		3Y-TZP
		Grains Al_2O_3	Grains 3Y-TZP	
25 °C/min	$1,7 \pm 0,6$	$0,5 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$
40 °C/min	$1,3 \pm 0,4$	$0,4 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$
80 °C/min	$1,4 \pm 0,5$	$0,7 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$	

2. Effet de la durée du palier

a. Evolution des puissances MO pendant les cycles thermiques

Le Tableau 20 présente les courbes de puissance pour les échantillons Al_2O_3 , 3Y-TZP et A-20-3Y-TZP avec les différentes durées de palier. Malgré une vitesse de chauffe identique (25 °C/min) entre les trois cycles thermiques, les échantillons présentent des réponses de puissances différentes. La durée d'amorçage du chauffage est presque similaire pour tous les échantillons et varie entre 5 et 10 min. La température mesurée suit la température de consigne pour tous les échantillons, sauf dans le cas de l'échantillon A-20-3Y-TZP (30 min) pour lequel la température a du mal à suivre la température de consigne. Les puissances incidentes et réfléchies suivent la même tendance : une augmentation continue depuis le début de chauffage jusqu'à l'atteinte de la température de frittage puis une stabilisation de la puissance au palier après une légère diminution.

b. Densification et microstructures des échantillons frittés

Le Tableau 21 présente les valeurs de densités relatives des échantillons frittés avec les différentes durées de palier. Les densités mesurées sont généralement supérieures à 98 % T.D. Malgré l'augmentation de la durée de palier, les valeurs des densités mesurées sont très proches pour chaque matériau et chaque cycle thermique.

Tableau 20 : Evolution des températures mesurées et des puissances lors du frittage des trois échantillons pour les trois durées de palier

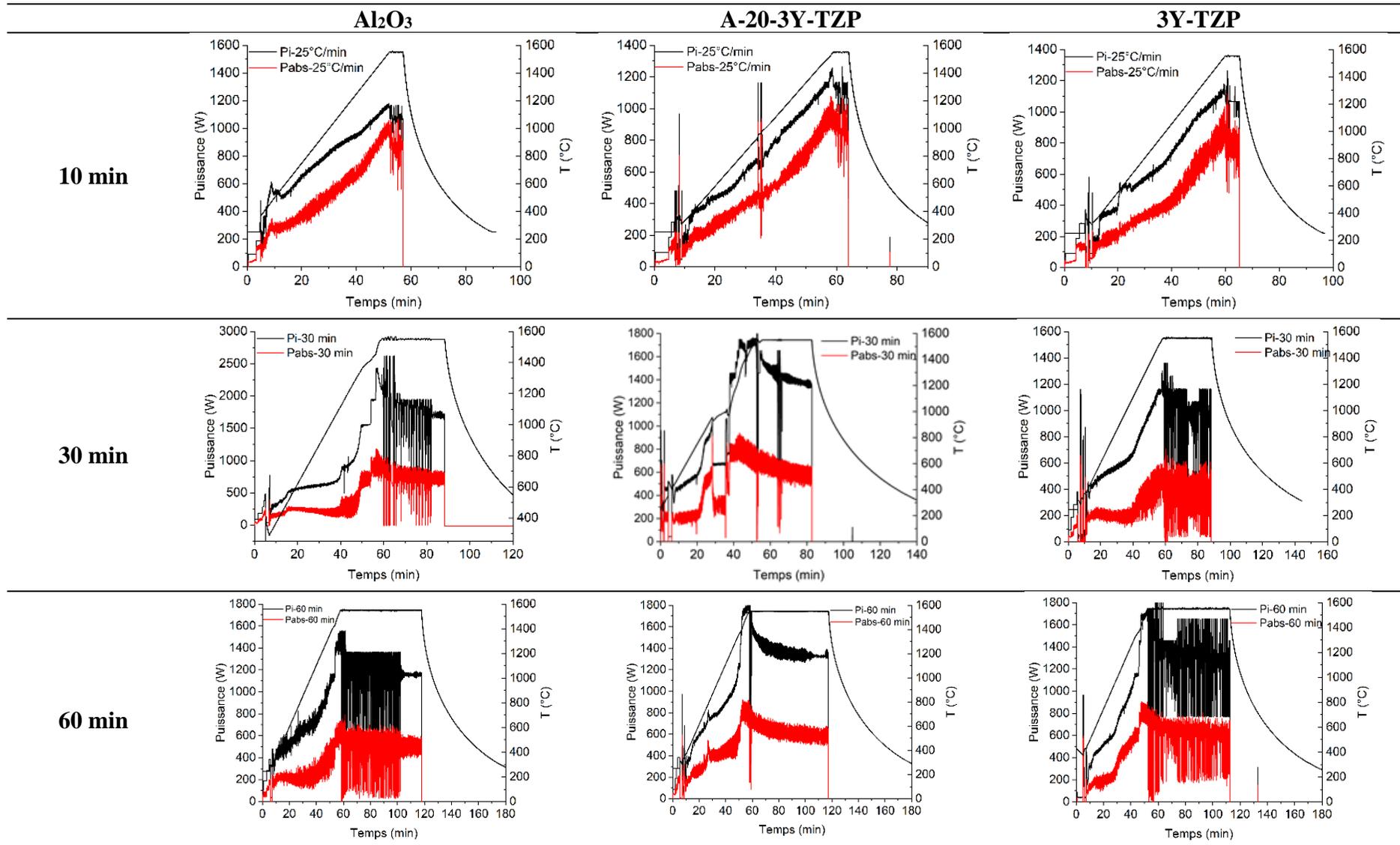


Tableau 21 : Valeurs des densités relatives des échantillons frittés avec les trois durées de palier

	Al_2O_3	A-20-3Y-TZP	3Y-TZP
10 min	$98,5 \pm 0,1$	$98,0 \pm 0,2$	$98,4 \pm 0,1$
30 min	$98,5 \pm 0,1$	$97,9 \pm 0,2$	$99,0 \pm 0,2$
60 min	$98,3 \pm 0,1$	$98,1 \pm 0,1$	$98,7 \pm 0,3$

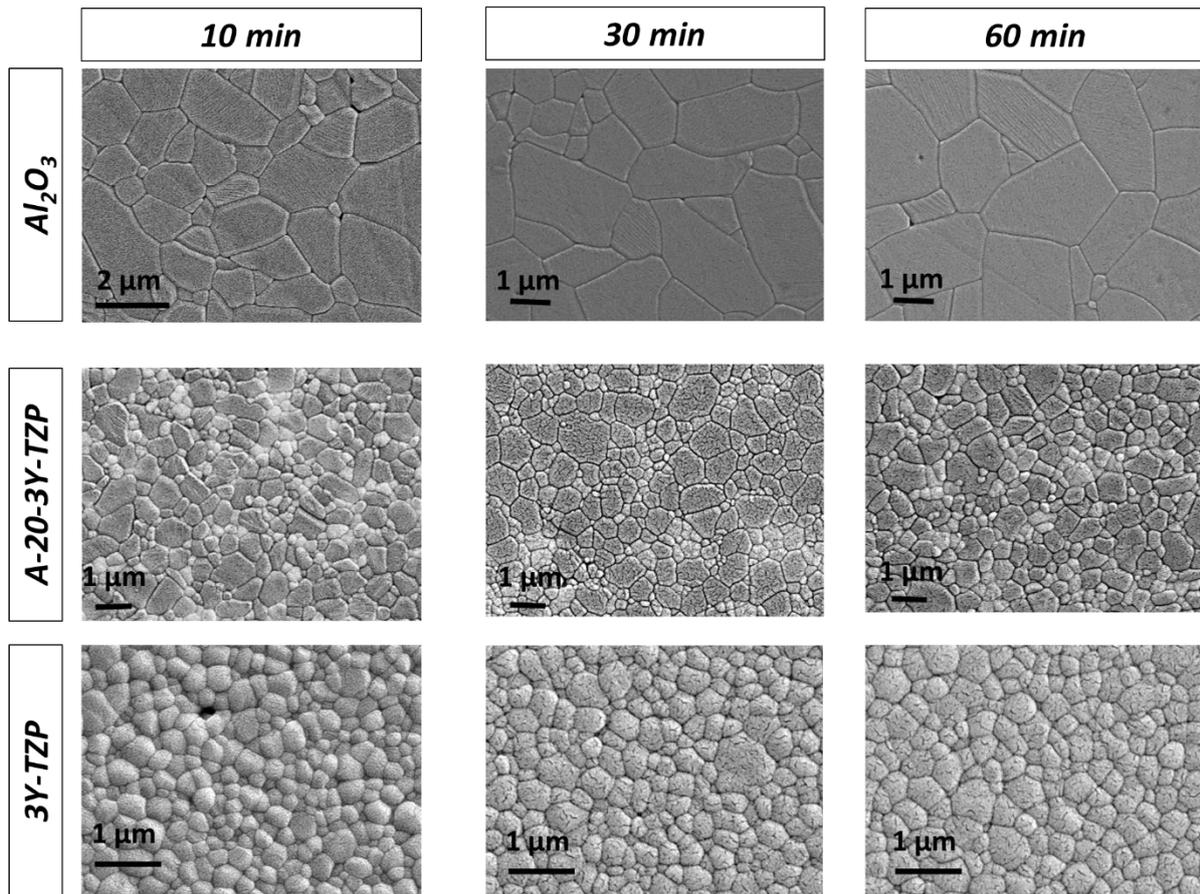


Figure 72 : Images MEB des échantillons (Al_2O_3 , A-20-3Y-TZP et 3Y-TZP) frittés avec les différentes durées de palier

Le Tableau 22 présente les tailles moyennes de grains au cœur des échantillons après frittage MO avec les trois durées de palier. L'effet de la durée de palier est plus important dans le cas de l'échantillon Al_2O_3 pour lequel les tailles moyennes de grains augmentent avec la durée du palier. Dans le cas des composites et de l'échantillon 3Y-TZP, les tailles moyennes de grains sont moins affectées et les valeurs mesurées sont très proches pour les trois cas.

Tableau 22 : Tailles moyennes de grains et écarts-types des échantillons frittés avec les différentes durées de palier

	Al₂O₃	A-20-3Y-TZP		3Y-TZP
		Grains Al₂O₃	Grains 3Y-TZP	
10 min	1,7 ± 0,6	0,5 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1
30 min	2,0 ± 0,8	0,9 ± 0,3	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1
60 min	2,5 ± 0,4	0,8 ± 0,2	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1

Références

- [1] Z. Chen, Z. Li, J. Li, C. Liu, C. Lao, Y. Fu, C. Liu, Y. Li, P. Wang, Y. He, 3D printing of ceramics: A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 661–687. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013>.
- [2] T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi, Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders, *Annu. Rep. Ceram. Res. Lab. Nagoya Inst. Technol.* 9 (2010) 23–31.
- [3] W.E. Lee, M. Rainforth, *Ceramic Microstructures: Property control by processing*, Springer Science & Business Media, 1994.
- [4] Yootaek Kim, Tung Hsu, A reflection electron microscopic (REM) study of α -Al₂O₃(0001) surfaces, *Surf. Sci.* 258 (1991) 131–146. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90908-B](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90908-B).
- [5] *Ceramic and glass materials: structure, properties and processing*, *Choice Rev. Online.* 46 (2008) 46-1502-46–1502. <https://doi.org/10.5860/CHOICE.46-1502>.
- [6] F.A. Al-Sanabani, A.A. Madfa, N.H. Al-Qudaimi, Alumina ceramic for dental applications: A review article, *Am. J. Mater. Res.* 1 (2014) 26–34.
- [7] Y. Dong, L. Qi, J. Li, I.-W. Chen, A computational study of yttria-stabilized zirconia: II. Cation diffusion - ScienceDirect, *Acta Mater.* 126 (2017) 438–450.
- [8] O. Ruff, F. Ebert, E. Staphan, Contributions on the ceramics of highly fireproof material I: The forms of zirconium dioxide, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1929) 19–41.
- [9] J. Chevalier, L. Gremillard, Zirconia as a Biomaterial, *Compr. Biomater.* 1 (2011) 95–108. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-055294-1.00017-9>.
- [10] M.A. Janney, C.L. Calhoun, H.D. Kimrey, Microwave Sintering of Solid Oxide Fuel Cell Materials: I, Zirconia-8 mol% Yttria, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 341–346. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb08184.x>.
- [11] R.C. Garvie, R.H. Hannink, R.T. Pascoe, Ceramic steel?, *Nature.* 258 (1975) 703–704. <https://doi.org/10.1038/258703a0>.
- [12] M.V. Swain, L.R.F. Rose, Strength Limitations of Transformation-Toughened Zirconia Alloys, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 511–518. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04785.x>.
- [13] R.M. McMeeking, A. g. Evans, Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 242–246. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10426.x>.
- [14] T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo, M. Shimada, Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO₂ Poly crystals by Annealing under Controlled Humidity Conditions, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) C-320-C-322. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb10133.x>.
- [15] T. Sato, M. Shimada, Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO₂ Polycrystals by Annealing in Water, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 356–356. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15239.x>.

- [16] Y. Masahiro, N. Tatsuo, K. Katsichi, S. Shigeyuki, Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP, *J. Mater. Sci. Lett.* 6 (1987) 465–467.
- [17] F.F. Lange, G. DUNLOP, B. DAVIS, Degradation During Aging of Transformation-Toughened ZrO₂-Y₂O₃ Materials at 250°C, *J Am CeramSoc.* 69 (1986) 237–40.
- [18] D.-J. Kim, H.-J. Jung, D.-H. Cho, Phase transformations of Y₂O₃ and Nb₂O₅ doped tetragonal zirconia during low temperature aging in air, *Solid State Ion.* 80 (1995) 67–73. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00115-M](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00115-M).
- [19] J. Chevalier, What future for zirconia as a biomaterial?, *Biomaterials.* 27 (2006) 535–543. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.034>.
- [20] H. El Attaoui, Influence du renforcement sur le comportement en fatigue statique et cyclique des céramiques monolithiques de type alumine et zircone, Thèse de doctorat, Lyon, INSA, 2003.
- [21] S. Deville, Etude des mécanismes de renforcement et de dégradation des céramiques biomédicales à base de zircone : du macroscopique au nanoscopique : contribution de la microscopie à force atomique, Thèse de doctorat, Lyon, INSA, 2004.
- [22] L. Preiss, Nouvelles prothèses intervertébrales en composite céramique : Etude des matériaux, mise en place d'un test multiphysique in vitro et analyse de performances, Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2016.
- [23] D.J. Green, Critical Microstructures for Microcracking in Al₂O₃-ZrO₂ Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 610–614. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb09939.x>.
- [24] A.H. De Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi, M. Schehl, R. Torrecillas, Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses, *Biomaterials.* 23 (2002) 937–945. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00206-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00206-X).
- [25] O.Y. Zadorozhnaya, T.A. Khabas, O.V. Tiunova, S.E. Malykhin, Effect of grain size and amount of zirconia on the physical and mechanical properties and the wear resistance of zirconia-toughened alumina, *Ceram. Int.* 46 (2020) 9263–9270. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.180>.
- [26] F. Kern, P. Palmero, Microstructure and mechanical properties of alumina 5vol% zirconia nanocomposites prepared by powder coating and powder mixing routes, *Ceram. Int.* 39 (2013) 673–682. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.078>.
- [27] M. Orlovská, L. Hůlek, L. Bača, V. Kovár, K. Tomanová, M. Kitzmantel, M. Janek, E. Neubauer, Study of the alumina sintering process with a low zirconia content, *Ceram. Int.* 48 (2022) 2736–2743. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.060>.
- [28] E. Novitskaya, K. Karandikar, K. Cummings, M. Mecartney, O.A. Graeve, Hall–Petch effect in binary and ternary alumina / zirconia / spinel composites, *J. Mater. Res. Technol.* 11 (2021) 823–832. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.058>.
- [29] A. Karthik, S. Srither, N. Dhineshabu, N. Lenin, S. Arunmetha, P. Maivasakan, V. Rajendran, Stabilization of tetragonal zirconia in alumina-zirconia and alumina-yttria stabilized zirconia nanocomposites: A comparative structural analysis, *Mater. Charact.* 158 (2019) 1–9.

- [30] P. Palmero, L. Montanaro, H. Reveron, J. Chevalier, Surface Coating of Oxide Powders: A New Synthesis Method to Process Biomedical Grade Nano-Composites, *Materials*. 7 (2014) 5012–5037. <https://doi.org/10.3390/ma7075012>.
- [31] K. Biotteau, Elaboration et caractérisation de composites Alumine/Zircone à vocation orthopédique, Thèse de doctorat, Lyon, INSA, 2012.
- [32] G. Pezzotti, K. Yamada, S. Sakakura, R.P. Pitto, Raman Spectroscopic Analysis of Advanced Ceramic Composite for Hip Prosthesis, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1199–1206. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01507.x>.
- [33] T. Sato, T. Endo, M. Shimada, Postsintering Hot Isostatic Pressing of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia/Alumina Composites in an Argon–Oxygen Gas Atmosphere, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 761–64.
- [34] W. Rieger, S. Köbel, W. Weber, Processing and Properties of Zirconia Ceramics for Dental Applications, *Spectr. Dialogue*. (2008). <http://www.lastruttura.it/Contents/Documents/3%20Premium%20HT/Letteratura%20zirconia%20dentale.pdf>.
- [35] K. Tsukuma, Mechanical properties and thermal stability of CeO containing tetragonal zirconia polycrystals, *Am Ceram Soc.* 65:10 (1986) 1386–1389.
- [36] C. Barlier, A. Bernard, Fabrication additive : du Prototypage Rapide à l’Impression 3D, *EQUIP’PROD.* (2015). <https://www.equip-prod.com/actualites/fabrication-additive-du-prototypage-rapide-a-limpression-3d-de-claude-barlier-et-alain-bernard-publie-aux-editions-dunod/>.
- [37] Y. Lakhdar, C. Tuck, J. Binner, A. Terry, R. Goodridge, Additive manufacturing of advanced ceramic materials, *Prog. Mater. Sci.* 116 (2021) 100736. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100736>.
- [38] T. Chartier, V. Pateloup, C. Chaput, Elaboration de pièces céramiques par fabrication additive, *Tech. Ing.* (2018). <https://hal-unilim.archives-ouvertes.fr/hal-02125522>.
- [39] H. Curto, Couplage de la stéréolithographie et du frittage par micro-ondes pour l’élaboration rapide de pièces céramiques en alumine et zircone, Thèse de doctorat, Valenciennes, Université Polytechnique Hauts-de-France, 2020. <http://www.theses.fr/2020UPHF0016> (accessed April 11, 2022).
- [40] C.W. Hull, Method and apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography., EP0171069 (A2), 1986.
- [41] T. Chartier, V. Pateloup, C. Chaput, Élaboration de pièces céramiques par fabrication additive, *Tech. Ing.* (2018). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/ceramiques-proprietes-et-elaboration-42578210/elaboration-de-pieces-ceramiques-par-fabrication-additive-n4807/>.
- [42] M. Lasgorceix, Mise en forme par microstéréolithographie et frittage de céramiques macro-micro-poreuses en hydroxyapatite silicatée et évaluation biologique, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2014. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1895.8484>.
- [43] S. Monneret, Microstéréolithographie de pièces céramiques complexes, *Tech. L’Ingénieur.* (2004). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique->

th7/procedes-de-fabrication-additive-42633210/microstereolithographie-de-pieces-ceramiques-complexes-re13/.

- [44] K.-J. Jang, J.-H. Kang, J.G. Fisher, S.-W. Park, Effect of the volume fraction of zirconia suspensions on the microstructure and physical properties of products produced by additive manufacturing, *Dent. Mater.* 35 (2019) 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2019.02.001>.
- [45] E. Schwarzer, S. Holtzhausen, U. Scheithauer, C. Ortmann, T. Oberbach, T. Moritz, A. Michaelis, Process development for additive manufacturing of functionally graded alumina toughened zirconia components intended for medical implant application, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 522–530. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.003>.
- [46] M. Lasgorceix, E. Champion, T. Chartier, Shaping by microstereolithography and sintering of macro–micro-porous silicon substituted hydroxyapatite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1091–1101. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.020>.
- [47] C. Hinczewski, S. Corbel, T. Chartier, Stereolithography for the fabrication of ceramic three-dimensional parts, *Rapid Prototyp. J.* 4 (1998) 104–111. <https://doi.org/10.1108/13552549810222867>.
- [48] H. Li, Y. Liu, Y. Liu, Q. Zeng, K. Hu, Z. Lu, J. Liang, Effect of sintering temperature in argon atmosphere on microstructure and properties of 3D printed alumina ceramic cores, *J. Adv. Ceram.* 9 (2020) 220–231. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0362-0>.
- [49] F. Chen, H. Zhu, J.-M. Wu, S. Chen, L.-J. Cheng, Y.-S. Shi, Y.-C. Mo, C.-H. Li, J. Xiao, Preparation and biological evaluation of ZrO₂ all-ceramic teeth by DLP technology, *Ceram. Int.* 46 (2020) 11268–11274. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.152>.
- [50] M. Borlaf, N. Szubra, A. Serra-Capdevila, W.W. Kubiak, T. Graule, Fabrication of ZrO₂ and ATZ materials via UV-LCM-DLP additive manufacturing technology, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 1574–1581. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.037>.
- [51] H. Curto, A. Thuault, F. Jean, M. Violier, V. Dupont, J.-C. Hornez, A. Leriche, Coupling additive manufacturing and microwave sintering: A fast processing route of alumina ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 2548–2554. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.009>.
- [52] B. Coppola, T. Lacondemine, C. Tardivat, L. Montanaro, P. Palmero, Designing alumina-zirconia composites by DLP-based stereolithography: Microstructural tailoring and mechanical performances, *Ceram. Int.* 47 (2021) 13457–13468. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.204>.
- [53] K. Zhang, C. Xie, G. Wang, R. He, G. Ding, M. Wang, D. Dai, D. Fang, High solid loading, low viscosity photosensitive Al₂O₃ slurry for stereolithography based additive manufacturing, *Ceram. Int.* 45 (2019) 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.152>.
- [54] L. Guoqian, Y. Changhai, Z. Keqiang, J. Hua, H. Rujie, Effect of Solid Loading on the Property of Al₂O₃ Ceramics in Stereolithographic Additive Manufacturing, *J. Inorg. Mater.* 37 (2022) 353–360.
- [55] T. Chartier, C. Chaput, F. Doreau, M. Loiseau, Stereolithography of structural complex ceramic parts, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 3141–3147. <https://doi.org/10.1023/A:1016102210277>.

- [56] K. Zhang, R. He, C. Xie, G. Wang, G. Ding, M. Wang, W. Song, D. Fang, Photosensitive ZrO₂ suspensions for stereolithography, *Ceram. Int.* 45 (2019) 12189–12195. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.123>.
- [57] J. Sun, J. Binner, J. Bai, 3D printing of zirconia via digital light processing: optimization of slurry and debinding process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 5837–5844. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.079>.
- [58] J.-M. Haussonne, J. L. Barton, P. Bowen, C.P. Carry, *Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005.
- [59] J. Croquesel, *Etude des spécificités du frittage par micro-ondes de poudres d'alumine alpha et gamma*, Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2015.
- [60] D. Bernache-Assolant, J.-P. Bonnet, *Frittage : aspects physico-chimiques-Partie 1 : frittage en phase solide*, *Tech. Ing.* (2005). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/enjeux-procedes-et-marches-42686210/frittage-aspects-physico-chimiques-af6620/>.
- [61] R.L. Coble, Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 787–792. <https://doi.org/10.1063/1.1736107>.
- [62] S.-J.L. Kang, *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*, Elsevier, 2004.
- [63] S. Marinel, F. Valdivieso, C. Manière, *Frittage de céramiques par chauffage micro-ondes*, *Tech. Ing.* (2021). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/ceramiques-proprietes-et-elaboration-42578210/frittage-de-ceramiques-par-chauffage-micro-ondes-n4808/>.
- [64] T. Garnault, *Frittage par micro-ondes de céramiques mises en forme par impression 3D*, Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2020.
- [65] P.D. Ramesh, D. Brandon, L. Schächter, Use of partially oxidized SiC particle bed for microwave sintering of low loss ceramics, *Mater. Sci. Eng. A.* 266 (1999) 211–220. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00017-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00017-9).
- [66] C. Zhao, J. Vleugels, C. Groffils, P.J. Luypaert, O. Van Der Biest, Hybrid sintering with a tubular susceptor in a cylindrical single-mode microwave furnace, *Acta Mater.* 48 (2000) 3795–3801. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00160-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00160-9).
- [67] S. Marinel, C. Manière, A. Bilot, C. Bilot, C. Harnois, G. Riquet, F. Valdivieso, C. Meunier, C. Coureau, F. Barthélemy, Microwave Sintering of Alumina at 915 MHz: Modeling, Process Control, and Microstructure Distribution, *Materials.* 12 (2019) 2544. <https://doi.org/10.3390/ma12162544>.
- [68] F. Zuo, C. Carry, S. Saunier, S. Marinel, D. Goeriot, Comparison of the Microwave and Conventional Sintering of Alumina: Effect of MgO Doping and Particle Size - Zuo - 2013 - *Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library*, (2021). <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jace.12320> (accessed February 8, 2021).
- [69] I. Ghorbel, P. Ganster, N. Moulin, J. Bruchon, Experimental and numerical thermal analysis for direct microwave heating of silicon carbide, (n.d.). <https://doi.org/10.1111/jace.17451>.

- [70] Y. Takeuchi, T. Abe, T. Kageyama, H. Sakai, RF Dielectric Properties of SiC Ceramics and their Application to Design of HOM Absorbers, in: Proc. 2005 Part. Accel. Conf., 2005: pp. 1195–1197. <https://doi.org/10.1109/PAC.2005.1590705>.
- [71] Microwave Measurements of the Dielectric Properties of Silicon Carbide at High Temperature, Egypt. J. Solids. 25 (2002) 263–273. <https://doi.org/10.21608/ejs.2002.150483>.
- [72] R. Heuguet, S. Marinel, A. Thuault, A. Badev, Effects of the Susceptor Dielectric Properties on the Microwave Sintering of Alumina, J. Am. Ceram. Soc. 96 (2013) 3728–3736. <https://doi.org/10.1111/jace.12623>.
- [73] J. Croquesel, C. Meunier, C. Petit, F. Valdivieso, S. Pillon, A.C. Robisson, J. Martinez, F. Lemont, Design of an instrumented microwave multimode cavity for sintering of nuclear ceramics, Mater. Des. 204 (2021) 109638. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109638>.
- [74] Z. Xie, J. Yang, Y. Huang, Densification and grain growth of alumina by microwave processing, Mater. Lett. 37 (1998) 215–220. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(98\)00094-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(98)00094-9).
- [75] K.H. Brosnan, G.L. Messing, D.K. Agrawal, Microwave Sintering of Alumina at 2.45 GHz, J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 1307–1312. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03467.x>.
- [76] S.A. Nightingale, D.P. Dunne, H.K. Worner, Sintering and grain growth of 3 mol% yttria zirconia in a microwave field, J. Mater. Sci. 31 (1996) 5039–5043. <https://doi.org/10.1007/BF00355903>.
- [77] Á. Presenda, M.D. Salvador, F.L. Peñaranda-Foix, R. Moreno, A. Borrell, Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications, Ceram. Int. 41 (2015) 7125–7132. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.025>.
- [78] F. Golestani-fard, M. Mazaheri, M. Aminzare, T. Ebadzadeh, Microstructural evolution of a commercial ultrafine alumina powder densified by different methods, J. Eur. Ceram. Soc. 31 (2011) 2593–2599. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.022>.
- [79] A. De, I. Ahmad, E.D. Whitney, D.E. Clark, Microwave (Hybrid) Heating of Alumina at 2.45 GHz: I. Microstructural Uniformity and Homogeneity, FLORIDA UNIV GAINESVILLE DEPT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, 1992. <https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADP007744>.
- [80] S. Ramesh, N. Zulkifli, C.Y. Tan, Y.H. Wong, F. Tarlochan, S. Ramesh, W.D. Teng, I. Sopyan, L.T. Bang, A.A.D. Sarhan, Comparison between microwave and conventional sintering on the properties and microstructural evolution of tetragonal zirconia, Ceram. Int. 44 (2018) 8922–8927. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.086>.
- [81] C. J. Reidy, T. J. Fleming, S. Hampshire, M. R. Towler, Comparison of Microwave and Conventionally Sintered Yttria-Doped Zirconia Ceramics, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 8 (2011) 1475–1485.
- [82] F. Zuo, A. Badev, S. Saunier, D. Goeriot, R. Heuguet, S. Marinel, Microwave versus conventional sintering: Estimate of the apparent activation energy for densification of α -alumina and zinc oxide, J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 3103–3110. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.006>.

- [83] M.W. Khalid, Y.I. Kim, M.A. Haq, D. Lee, B.S. Kim, B. Lee, Microwave hybrid sintering of Al₂O₃ and Al₂O₃–ZrO₂ composites, and effects of ZrO₂ crystal structure on mechanical properties, thermal properties, and sintering kinetics, *Ceram. Int.* 46 (2020) 9002–9010. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.147>.
- [84] S. Ghosh, A.H. Chokshi, P. Lee, R. Raj, A Huge Effect of Weak dc Electrical Fields on Grain Growth in Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1856–1859. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03102.x>.
- [85] R. Raj, M. Cologna, J. S.C. Francis, Influence of Externally Imposed and Internally Generated Electrical Fields on Grain Growth, Diffusional Creep, Sintering and Related Phenomena in Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 1941–1965.
- [86] K.I. Rybakov, V.E. Semenov, Possibility of plastic deformation of an ionic crystal due to the nonthermal influence of a high-frequency electric field, *Phys. Rev. B.* 49 (1994) 64–68. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.64>.
- [87] K.I. Rybakov, E.A. Olevsky, V.E. Semenov, The microwave ponderomotive effect on ceramic sintering, *Scr. Mater.* 66 (2012) 1049–1052. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.02.043>.
- [88] J. Wang, J. Binner, B. Vaidyanathan, N. Joomun, J. Kilner, G. Dimitrakakis, T.E. Cross, Evidence for the Microwave Effect During Hybrid Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1977–1984.
- [89] E. Pert, Y. Carmel, A. Birnboim, T. Olorunyolemi, D. Gershon, J. Calame, I.K. Lloyd, O.C. Wilson, Temperature Measurements during Microwave Processing: The Significance of Thermocouple Effects, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 1981–1986. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00946.x>.
- [90] C. Meunier, F. Zuo, N. Peillon, S. Saunier, S. Marinel, D. Goeuriot, In situ study on microwave sintering of ZTA ceramic: Effect of ZrO₂ content on densification, hardness, and toughness, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 929–936. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/jace.14658>.
- [91] C. Manière, T. Zahrah, E.A. Olevsky, Fully coupled electromagnetic-thermal-mechanical comparative simulation of direct vs hybrid microwave sintering of 3Y-ZrO₂, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 2439–2450. <https://doi.org/10.1111/jace.14762>.
- [92] M. Renaux, D. Méresse, J. Pellé, A. Thuault, C. Morin, C. Nivot, C. Courtois, Mechanical modelling of microwave sintering and experimental validation on an alumina powder, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 6617–6625. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.013>.
- [93] J. Samuels, J.R. Brandon, Effect of composition on the enhanced microwave sintering of alumina-based ceramic composites, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 3259–3265. <https://doi.org/10.1007/BF01116022>.
- [94] M. Bhattacharya, T. Basak, A review on the susceptor assisted microwave processing of materials, *Energy.* 97 (2016) 306–338. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.11.034>.
- [95] T. Garnault, D. Bouvard, J.-M. Chaix, S. Marinel, C. Harnois, Is direct microwave heating well suited for sintering ceramics?, *Ceram. Int.* 47 (2021) 16716–16729. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.242>.

- [96] M. Arai, J.G.P. Binner, T.E. Cross, Comparison of Techniques for Measuring High-Temperature Microwave Complex Permittivity: Measurements on an Alumina/Zirconia System, *J. Microw. Power Electromagn. Energy.* 31 (1996) 12–18. <https://doi.org/10.1080/08327823.1996.11688287>.
- [97] J. Batt, W.H. Sutton, J.G.P. Binner, T.E. Cross, A parallel measurement programme in high temperature dielectric property measurement: An update, (1995). <https://www.osti.gov/biblio/269926> (accessed July 22, 2021).
- [98] M.N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2017. <https://doi.org/10.1201/9781315274126>.
- [99] R.R. Menezes, R.H.G.A. Kiminami, Microwave sintering of alumina–zirconia nanocomposites, *J. Mater. Process. Technol.* 203 (2008) 513–517. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.057>.
- [100] R. Benavente, M.D. Salvador, F.L. Penaranda-Foix, E. Pallone, A. Borrell, Mechanical properties and microstructural evolution of alumina–zirconia nanocomposites by microwave sintering, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11291–11297. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.153>.
- [101] R. Vasudevan, T. Karthik, S. Ganesan, R. Jayavel, Effect of microwave sintering on the structural and densification behavior of sol–gel derived zirconia toughened alumina (ZTA) nanocomposites, *Ceram. Int.* 39 (2013) 3195–3204. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.004>.
- [102] L. Gil-Flores, M.D. Salvador, F.L. Penaranda-Foix, A. Dalmau, A. Fernández, A. Borrell, Tribological and wear behaviour of alumina toughened zirconia nanocomposites obtained by pressureless rapid microwave sintering, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 101 (2020) 103415. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.103415>.
- [103] L. Gil-Flores, M.D. Salvador, F.L. Penaranda-Foix, A. Fernández, M. Suarez, R. Rosa, P. Veronesi, C. Leonelli, A. Borrell, Microstructure and mechanical properties of 5.8 GHz microwave-sintered ZrO₂/Al₂O₃ ceramics, *Ceram. Int.* 45 (2019) 18059–18064. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.026>.
- [104] A. Guyon, *Frittage ultra-rapide naturel : chauffage par micro-ondes et par induction*, phdthesis, Université de Grenoble, 2013. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01203343> (accessed February 7, 2021).
- [105] D.D. Upadhyaya, A. Ghosh, K.R. Gurumurthy, R. Prasad, Microwave sintering of cubic zirconia, *Ceram. Int.* 27 (2001) 415–418. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00096-1](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00096-1).
- [106] M. Weller, R. Herzog, M. Kilo, G. Borchardt, S. Weber, S. Scherrer, Oxygen mobility in yttria-doped zirconia studied by internal friction, electrical conductivity and tracer diffusion experiments, *Solid State Ion.* 175 (2004) 409–413. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.12.044>.
- [107] S.A. Nightingale, H.K. Worner, D.P. Dunne, Microstructural Development during the Microwave Sintering of Yttria–Zirconia Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 394–400. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02843.x>.
- [108] Y. Ling, X. Hao, Y. Gui, H. Qiu, Q. Li, H. Zheng, M. Omran, L. Gao, J. Chen, G. Chen, Stability properties and microstructure properties of microwave-sintered CeO₂ doped

- zirconia ceramics, *Ceram. Int.* 47 (2021) 28210–28217. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.234>.
- [109] M.A. Janney, M.L. Jackson, H.D. Kimrey, Microwave sintering of ZrO₂-12 mol% CeO₂, United States, 1993.
- [110] Y. Ling, X. Hao, S. Zhang, J. Chen, L. Gao, M. Omran, G. Chen, Crystal structure and morphology of CeO₂ doped stabilized zirconia ceramics under high-frequency microwave field sintering, *Ceram. Int.* 48 (2022) 10547–10554. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.266>.
- [111] S. Moratal, L. Gil-Flores, M. D. Salvador, M. Suarez, Felipe L. Penaranda-Foix, A. Borrell, Study of colored on the microwave sintering behavior of dental zirconia ceramics, *J. Asian Ceram. Soc.* 9 (2020) 188–196.
- [112] K.Y. Sara Lee, S. Rahayu Pg Ya'akub, C.K. Ng, S. Ramesh, Low-temperature degradation behaviour of microwave sintered CuO-doped Y-TZP ceramics, *Mater. Today Proc.* 66 (2022) 2791–2795. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.517>.
- [113] Y. Chen, B. Fan, B. Yang, W. Ma, G. Liu, H. Li, Microwave sintering and fracture behavior of zirconia ceramics, *Ceram. Int.* 45 (2019) 17675–17680. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.334>.
- [114] Q. Wu, X. Zhang, B. Wu, W. Huang, Effects of microwave sintering on the properties of porous hydroxyapatite scaffolds, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2389–2395. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.091>.
- [115] S. Tarafder, V.K. Balla, N.M. Davies, A. Bandyopadhyay, S. Bose, Microwave-sintered 3D printed tricalcium phosphate scaffolds for bone tissue engineering, *J. Tissue Eng. Regen. Med.* 7 (2013) 631–641. <https://doi.org/10.1002/term.555>.
- [116] M. Peroglio, C. Meunier, J. Favre, J. Faucheu, C. Petit, A parametric study of conventional and high-speed microwave sintering of robocast porcelain, *Open Ceram.* 9 (2022) 100246. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100246>.
- [117] N. Khalile, C. Petit, C. Meunier, F. Valdivieso, Hybrid microwave sintering of alumina and 3 mol% Y₂O₃-stabilized zirconia in a multimode cavity – Influence of the sintering cell, *Ceram. Int.* 48 (2022) 18143–18150. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.072>.
- [118] N. Khalile, C. Meunier, C. Petit, F. Valdivieso, B. Coppola, P. Palmero, Microwave sintering of dense and lattice 3Y-TZP samples shaped by digital light processing, *Ceram. Int.* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.194>.
- [119] D. Żymelka, S. Saunier, J. Molimard, D. Goeriot, Contactless Monitoring of Shrinkage and Temperature Distribution during Hybrid Microwave Sintering, *Adv. Eng. Mater.* 13 (2011) 901–905. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adem.201000354>.
- [120] D. Zymelka, Suivi par methode optique du frittage micro-ondes d'oxydes ceramiques, Thèse de doctorat, Saint-Etienne, EMSE, 2012.
- [121] F. Zuo, Etude thermodynamique et cinétique du frittage par micro-ondes de l'alumine : influence des paramètres de la poudre, Thèse de doctorat, Saint-Etienne, EMSE, 2014.
- [122] K. Biotteau-Deheuvelds, L. Zych, L. Gremillard, J. Chevalier, Effects of Ca-, Mg- and Si-doping on microstructures of alumina–zirconia composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 2711–2721. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.011>.

- [123] D. Casellas, M.M. Nagl, L. Llanes, M. Anglada, Microstructural Coarsening of Zirconia-Toughened Alumina Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 1958–1963. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00374.x>.
- [124] D.P. Thompson, A.M. Dickins, J.S. Thorp, The dielectric properties of zirconia, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 2267–2271. <https://doi.org/10.1007/BF01117947>.

Résumé

Le frittage micro-ondes est une technique de densification rapide qui permet le chauffage des matériaux par absorption de l'onde électromagnétique puis sa conversion en chaleur. Cette technique dépend des propriétés diélectriques, électriques et magnétiques des matériaux. Pour la zircone et les composites alumine/zircone, ces propriétés varient avec le dopage de la zircone et la teneur en zircone dans les composites.

Cette thèse traite du frittage micro-ondes de la zircone et des composites, en s'intéressant aux éléments de la cellule de frittage, aux matériaux eux-mêmes et à leur architecture.

Différentes cellules de frittage ont été testées sur l'alumine et la zircone. Les résultats montrent un effet susceptible des éléments de la cellule de frittage. Puis, des essais de frittage micro-ondes, avec et sans susceptible, ont été réalisés sur les composites alumine/zircone avec différentes teneurs en zircone et différents types de zircone. Sans susceptible, l'effet du matériau est visible dans son comportement pendant le frittage (évolution des puissances micro-ondes et courbes de densification), en particulier selon que la zircone soit non dopée, yttrée ou cériée. Mais, ces différences ne se retrouvent pas dans les caractéristiques finales des matériaux frittés (densité, microstructure). Enfin, l'influence de l'architecture des pièces a été étudiée en frittant en micro-ondes des échantillons de zircone yttrée mis en forme par Digital Light Processing. Des pièces pleines et structurées ont été densifiées avec des microstructures fines. Des différences de comportement entre ces pièces ont été détectées sur les courbes d'évolution des puissances durant le frittage micro-ondes.

Abstract

Microwave sintering is a rapid densification technique that allows the heating of materials by absorbing the electromagnetic wave and then converting it into heat. This technique depends on the dielectric, electrical and magnetic properties of the materials. For zirconia and alumina/zirconia composites, these properties vary with zirconia doping and zirconia content in composites. In this thesis, the microwave sintering of zirconia and alumina/zirconia composites was studied, focusing on the effect of the sintering cell, the materials themselves and their architecture.

Different sintering cells were tested on alumina and zirconia. The results confirm a susceptor effect of the sintering cell elements. Then, microwave sintering with and without susceptor were carried out on alumina/zirconia composites with different content and types of zirconia. The effect of the material is more visible in its behavior during sintering without susceptor (evolution of microwave powers and densification curves). This effect depends on whether the zirconia is not doped, doped with yttria or with ceria. However, these differences are not visible in the final characteristics of sintered materials (density, microstructure). Finally, the influence of the architecture of samples was studied by studying the microwave sintering of yttria-doped zirconia shaped by Digital Light Processing. Solid and structured parts were successfully densified with fine microstructures. Differences in behaviour between these parts were observed on the power curves during microwave sintering.