

Etude expérimentale et modélisation thermomécanique du frittage de l'alumine

Experimental study and thermal mechanical modelling for alumina.

Maxence RENAUX^{1,2*}, Damien MERESSE¹, Julien PELLE¹, Celine MORIN¹, Christian COURTOIS², Christelle NIVOT², Anthony THUAULT²

¹Univ. Polytechnique Hauts-de-France, CNRS, UMR 8201 – LAMIH, 59313 Valenciennes, France

²Univ. Polytechnique Hauts-de-France, EA 2443 - LMCPA, 59600 Maubeuge, France

*maxence.renaux@uphf.fr

Résumé - Le frittage par micro-ondes permet de chauffer et de densifier les matériaux céramiques, comme l'alumine Al_2O_3 , très rapidement ($\leq 30min$). Néanmoins les phénomènes mis en jeux sont encore mal compris, et les moyens de mesures ne permettent d'accéder qu'aux températures en surface. Afin de prévoir les propriétés du matériau final, une modélisation thermique sous Matlab et une modélisation mécanique sous Abaqus sont mises en place puis couplées. Elles permettent d'avoir respectivement accès au champ de température et à l'évolution de la densité au sein de l'échantillon.

Mots-clés : Modélisation Thermomécanique ; Alumine ; Frittage ; Micro-ondes ; Densification.

Abstract - Microwave sintering allows to heat and densify ceramic materials, like alumina Al_2O_3 , very quickly ($\leq 30min$). However, the phenomena involved are still poorly understood, and the measurement techniques only allow access to the surface temperature. In order to predict the properties of the final material, thermal modelling under Matlab and mechanical modelling under Abaqus are developed and then coupled. They allow to estimate the temperature field and the evolution of the density inside the sample.

Keywords: Thermo mechanical modelling; Alumina; Sintering; Microwave; Densification.

Nomenclature

ρ_D	Masse volumique alumine dense, $kg.m^{-3}$	σ	Contrainte, Pa
$\rho_{r,i}$	Densité relative élément i	ε	Déformation
$\rho_{r,0}$	Densité relative initiale	$\dot{\varepsilon}$	Taux de déformation, s^{-1}
d	Diamètre de grain, m	η	Viscosité dynamique, Pa.s
d_0	Diamètre de grain initial, m	σ_s	Contrainte de frittage, Pa
C_p	Chaleur spécifique massique, $J.kg^{-1}.K^{-1}$	γ	Energie de surface, $J.m^{-2}$
P_v	Puissance volumique absorbée, $J.m^{-3}$	N_s	Exposant contrainte de frittage
G_{ij}	Conductance thermique $W.K^{-1}$	ξ	facteur de correction
λ	Conductivité thermique $W.m^{-1}.K^{-1}$	R	Rayon d'un grain, m
S	Surface d'échange, m^2	G_p	Module de viscosité en volume
T	Température, K	K_p	Module de viscosité en cisaillement
ε_{ray}	Emissivité de l'alumine	$\dot{\varepsilon}$	Trace du tenseur de taux de déformation
σ_{ray}	Constante Stefan-Boltzmann, $J.s^{-1}.m^{-2}.K^{-4}$	δ_{ij}	Symbole de Kronecker

1. Introduction

1.1. Contexte

Le frittage est un procédé de fabrication qui, à partir d'un matériau pulvérulent et sous l'effet de l'application d'un traitement thermique, permet d'obtenir un matériau densifié. En général, le frittage des matériaux céramiques est réalisé dans un four dit conventionnel (CV). Néanmoins, des procédés de frittages rapides, comme le micro-onde (MO), sont de plus en plus étudiés afin de réduire drastiquement les temps de traitement thermique ($\leq 30min$) et les temps de paliers. En chauffant uniquement l'échantillon et/ou son environnement proche, les rampes de chauffage par micro-ondes peuvent être très élevées (≥ 100 °C/min) et nécessitent moins d'énergie (moins de $10^6 J$ en MO contre $10^8 J$ en CV).

1.2. Problématique et démarche

Les mesures de température pour le frittage par MO sont réalisées par pyrométrie laser et par caméra thermique. Seules les températures à la surface sont accessibles et il n'est pas possible de connaître les gradients thermiques au sein de l'échantillon. Or, ces gradients peuvent entraîner une hétérogénéité de taille de grain ou de densité dans le volume. Une des finalités de l'étude est de développer un outil numérique prédictif pour étudier l'évolution des propriétés microstructurales, comme la densité et la taille de grain, de l'alumine Al_2O_3 frittée par micro-ondes entre 1200°C et 1700°C en moins de 30 minutes et ainsi de contrôler ses propriétés. L'outil numérique est basé sur deux modèles qui permettent de simuler les phénomènes physiques intervenant au cours du procédé de frittage par micro-ondes. Le modèle mécanique [1], développé sous ABAQUS avec une routine sous Fortran, en milieu continu, calcule l'évolution des grandeurs physiques (contrainte de frittage, taille de grain) au cours de la densification pour un frittage conventionnel. Ce modèle sera ensuite appliqué pour le frittage par MO. Le modèle thermique, développé sous MATLAB, repose sur l'équation de diffusion de la chaleur. Celui-ci permet de calculer le champ de température au sein du matériau pendant le frittage en fonction des propriétés thermiques et des conditions aux limites, les hétérogénéités de température pouvant influencer sur les propriétés microstructurales. Les deux modèles sont ensuite couplés afin de prendre en compte les interactions thermomécaniques, puis confrontés avec les résultats expérimentaux.

2. Expérimentations

2.1. Matériau choisi

Le matériau utilisé, pour les mesures expérimentales, est l'alumine Al_2O_3 CT 3000 SG de la société Alcoa. La poudre est légèrement dopée en MgO (0,07 %) avec une taille de grain, indiquée par le fournisseur, aux alentours de $0,25 \mu m$ ($D_{50} = 0,3 \mu m$) et une surface spécifique de $5,55 m^2.g^{-1}$. La poudre est mise en forme par pressage uniaxial, sous une pression de 2 tonnes. La pastille formée est de 13 mm de diamètre et de 10 mm de hauteur.

2.2. Méthodes de frittage

Afin de confronter les résultats obtenus par modélisation aux expérimentations, deux types d'essais sont mis en place :

- essais de frittage conventionnel : les échantillons sont disposés dans un four Thermoconcept ($T_{max} = 1710^\circ C$), puis retirés au fur et à mesure de la montée en température.
- essais de frittage par micro-ondes : le micro-onde utilisé est un micro-onde de la société SAIREM (GMP 20 KSM), avec une fréquence de travail de 2,45 GHz et une cavité rectangulaire (WR340, $a = 86.36mm$ et $b = 43.18mm$) monomode résonante en mode TE_{105} , c'est à dire que seul le champ électrique peut interagir avec l'échantillon. L'émissivité du pyromètre monochromatique (Ircon, Modline 5, 350 à 2000 °C) utilisé pour mesurer la température est fixée à 0,8 pour l'alumine

[2]. L'échantillon est placé dans une boîte isolante thermique en alumine/silice fibreuses (Fiberfrax Duraboard) et entouré par un anneau en carbure de silicium (SiC). Le tout est placé dans la cavité du micro-ondes (cf. figure 1).

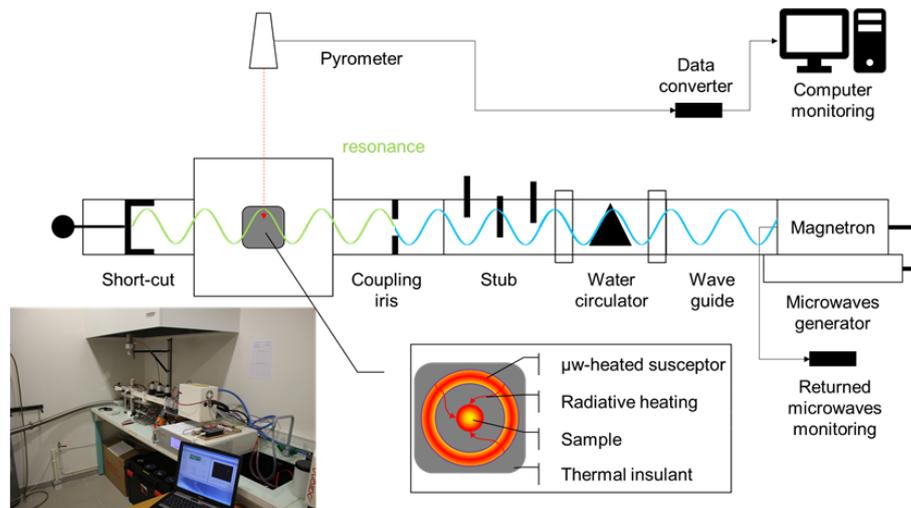


Figure 1 : Dispositif de frittage par micro-ondes utilisé pour les expérimentations, crédit : Anthony Thuault.

Les échantillons frittés sont caractérisés, et les mesures expérimentales alimentent une base de données puis sont comparées avec les résultats des simulations. Afin d'avoir un suivi à la fois en temps et en température des propriétés physiques du matériau au cours du frittage, des essais interrompus sont menés. Ils consistent à porter l'échantillon à une certaine température avec une rampe contrôlée. Une fois la température cible atteinte, le chauffage est coupé, et il est possible de considérer que, compte-tenu de la rapidité du refroidissement naturel (faible inertie), les caractéristiques du matériau n'évoluent plus.

2.3. Caractérisations

Les échantillons frittés sont récupérés et la densité finale est mesurée par pesée hydrostatique. Ensuite les échantillons sont découpés puis polis. Afin de révéler les joints de grain, une attaque thermique est effectuée ($T_{attaque} = T_{frittage} - 50^{\circ}\text{C}$). Des clichés au Microscope Electronique à Balayage (MEB) sont pris pour mesurer la taille de grain par la méthode des interceptes.

3. Modélisation thermomécanique

3.1. Modélisation thermique

En dessous de 800°C , l'alumine absorbe très peu les micro-ondes. Un anneau en carbure de silicium (SiC) est donc disposé autour. Le SiC absorbe, puis chauffe l'échantillon de manière radiative. Après cette température seuil, l'alumine absorbe légèrement les MO. Ce mode de chauffage est appelé hybride. L'absorption des MO par l'alumine est tellement faible qu'elle peut être considérée comme nulle. La configuration ainsi que les échanges thermiques mis en jeu sont récapitulés sur la figure 2 : conduction au sein de l'échantillon, convection entre l'échantillon et le SiC et au-dessus de l'échantillon, rayonnement entre l'échantillon et le SiC, production de chaleur grâce à l'absorption des micro-ondes.

Le modèle thermique est développé sous MATLAB par méthode nodale. Le logiciel a été choisi afin d'intégrer des lois de comportements personnalisées. Dans notre approche, le problème est considéré comme axisymétrique par rapport à l'axe z. L'échantillon est alors représenté par une tranche de largeur R et de hauteur H. Sur cette tranche, l'axe r est découpé en M nœuds espacés de dr , et l'axe z est découpé

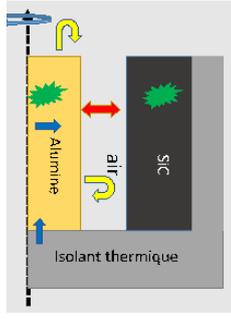


Figure 2 : Types d'échanges thermiques sur l'échantillon

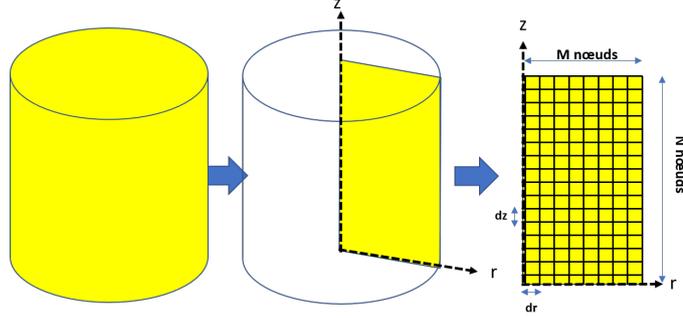


Figure 3 : Discrétisation de l'échantillon à partir d'une tranche

en N nœuds espacés de dz (cf. figure 3). L'équation de diffusion de la chaleur sur chaque maille est utilisée :

$$\iiint \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} dV = \iiint P_v dV - \oint \vec{\varphi} \cdot \vec{n} dS \quad (1)$$

En discrétisant l'équation 1 entre un nœud i et ses voisins j et en utilisant une méthode nodale, l'équation suivante est obtenue :

$$\rho_i \cdot C_{p,i} \cdot V_i \frac{T_i^{l+1} - T_i^l}{\Delta t} = P_{v,i} \cdot V_i + \sum G_{ij} \cdot (T_j^{l+1} - T_i^{l+1}) \cdot S_{ij} + \sum G_{CL} \cdot (T_{CL}^{l+1} - T_i^{l+1}) \cdot S_{CL,i} \quad (2)$$

où l'indice l correspond au temps, G_{ij} aux conductances thermiques, les termes G_{CL} correspondent aux coefficients pour les échanges aux conditions limites (convection et rayonnement). La puissance dissipée par micro-ondes $P_{v,i}$ s'exprime en fonction des propriétés diélectriques du matériau, de la fréquence de travail et de la température. Au vue des faibles caractéristiques diélectriques de l'alumine[3] et également par rapport au SiC, il est possible de considérer que la puissance absorbée par l'alumine est nulle.

Pour l'alumine Les différents paramètres physiques sont calculés de la manière suivante pour l'alumine :

$$\rho_i = \rho_{r,i} \cdot \rho_D \quad (3)$$

où $\rho_{r,i}$ correspond à la densité relative de l'élément i qui est calculé par le modèle mécanique. ρ_D correspond à la masse volumique de l'alumine dense (4000 kg.m^{-3}). Pour tenir compte des changements de propriétés dans la large gamme de température pour l'alumine [4], les équations suivantes sont utilisées entre 300 K et 2000 K :

$$C_{p,i}(T_i^l) = 1,126 \cdot 10^3 + 1,256 \cdot 10^{-1} T_i^l - \frac{3,47 \cdot 10^7}{T_i^2} \quad (\text{avec } T \text{ en K}) \quad (4)$$

$$\lambda_i(\rho_{r,i}, T_i^l) = (5,5 + 34,5 e^{-3,3 \cdot 10^{-3}(T_i^l - 273)}) \frac{\rho_{r,i}}{1 + 8(1 - \rho_{r,i})^2} \quad (\text{avec } T \text{ en K}) \quad (5)$$

Les différents flux sont calculés de la manière suivante sur la face latérale :

$$\varphi_{i,convection}^l = h_{convection} (T_{air}^l - T_i^l) S_{i,ext} \quad (6)$$

où $h_{convection}$ est calculé à partir du nombre de Nusselt et des configurations [5] (convection naturelle pour un fluide dans un espace annulaire et pour un disque horizontal). Les calculs ont montré que la valeur maximale du coefficient est de $20 \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

$$\varphi_{rayonnement}^l = \varepsilon_{ray} \cdot \sigma_{ray} \cdot (T_{SiC}^l - T_i^l) \cdot S_{i,ext} \quad \text{avec } \sigma_{ray} = 5,76 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4} \quad (7)$$

Ensuite, après prise en compte des différents flux (convection, rayonnement), le calcul par méthode nodale est effectué avec une résolution implicite, et il est alors possible d'obtenir la température T^{l+1} au pas de temps suivant qui sera utilisée pour l'itération thermique suivante et dans la modélisation mécanique.

3.2. Modélisation mécanique

Au cours du frittage, la densité du matériau évolue à partir de sa densité verte, conditionnée par sa mise en forme, jusqu'à sa densité finale qui varie en fonction du temps de chauffe, de la température de chauffe et du temps de palier. Estimer l'évolution de la densité locale du matériau permet de contrôler ses propriétés et de mieux prévoir ses applications futures.

Afin de comprendre les phénomènes de densification, un modèle à base physique développé par Olevsky [6] est utilisé pour le frittage en conventionnel. L'évolution de la densité du matériau est liée aux variations de dimensions qui sont elles-mêmes liées aux déformations et aux contraintes dans le matériau. Le comportement de l'échantillon est considéré comme viscoplastique, avec une loi de comportement analogue à celle d'un amortisseur [1] dont l'expression est la suivante :

$$\sigma_{ij} = 2.\eta.(\varphi\dot{\varepsilon}'_{ij} + \psi\dot{\varepsilon}\delta_{ij}) + \sigma_s.\delta_{ij} \quad (8)$$

Dans l'équation 8, les termes η , φ , ψ et σ_s représentent respectivement la viscosité dynamique, le module normalisé de viscosité en cisaillement, le module normalisé de viscosité en volume, puis la contrainte de frittage. Une routine (nommée UMAT) est codée sous Fortran pour intégrer ces modifications dans ABAQUS. Une fois discrétisée [7] et en utilisant des corrélations [8] données pour G_p et K_p , l'équation 8 devient :

$$\sigma = 2G_p\dot{\varepsilon} + (K_p - \frac{2}{3}G_p)\dot{\varepsilon}\mathbf{I} + \sigma_s.\mathbf{I} \quad (9)$$

$$\eta(T) = C_1.T.exp(\frac{C_2}{T})d^3 \quad (10)$$

$$d^m = d_0^m + \beta.T \text{ (avec T en K, } m=1/0.37, \text{)} \quad (11)$$

Les termes C_1 ($7,82.10^{15}$ SI) et C_2 ($3,23.10^4 K^{-1}$) de l'équation 10 sont tirées de données de la littérature [8] et tiennent compte des énergies d'activation des mécanismes de frittage (diffusion aux joints de grain) et de la diffusion des éléments [8].

$$G_p(\rho_r, T) = \eta\varphi = \eta.\rho_r^{2n-1} \quad (12)$$

$$K_p(\rho_r, T) = \eta\psi = 3.f_s^2.\eta.\rho_r^{2n-1} \text{ avec } f_s(\rho) = \frac{1}{2,5\sqrt{1-\rho_r}} \quad (13)$$

$$\sigma_s = \frac{2\gamma}{\xi R} \rho_r^{N_s} \left[\frac{\rho_r(1-\rho_0)}{\rho_0(1-\rho_r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (14)$$

A partir de l'équation 9, il est possible de remonter au taux de déformation, au changement de volume représenté par $\dot{\varepsilon}$ et d'estimer la densité relative du matériau au cours du frittage.

$$\rho_r(\varepsilon) = \rho_0.exp(\dot{\varepsilon}) = \rho_{r,0}.exp(-\varepsilon_{kk}) = \rho_{r,0}.exp(-\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22} - \varepsilon_{33}) \quad (15)$$

Cette modélisation permet alors d'obtenir l'évolution de la densité relative locale et de la taille de grain notamment en fonction du temps et de la température.

3.3. Couplage thermo-mécanique

Pour le couplage thermomécanique, schématisé sur la figure 4, la routine sous Matlab contrôle l'ensemble du processus. Les grandeurs sont initialisées, puis le champ de température est calculé au pas de temps suivant, puis intégré dans ABAQUS pour obtenir la densité relative au même instant. Pour la boucle suivante, les changements de températures et de densités sont prises en considération pour les grandeurs λ_i , ρ_i , V_i et S_i . La simulation s'arrête à la fin du chauffage.

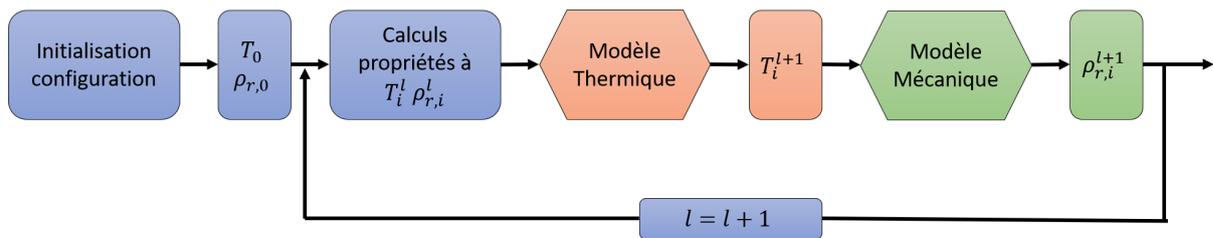


Figure 4 : Schéma du processus du couplage thermomécanique

4. Résultats

4.1. Comparaison avec la modélisation mécanique

Les mesures de densité et de taille de grain après les frittages CV et MO sont rassemblées sur les figures 5 et 6. Les calculs sont lancés à partir d'une densité relative initial $\rho_{r,0} = 0,56$ et avec une taille de grain initiale $d_0 = 250\mu m$, de $20^\circ C$ jusque $1600^\circ C$. Dans un premier temps, les résultats de la modélisation mécanique seule sont comparés avec les essais en conventionnel avec la rampe de $5^\circ C/min$ (figure 7) pendant 19500 secondes. La rampe est suffisamment lente pour considérer que la température est homogène dans l'échantillon. Les simulations montrent que la corrélation prise pour la viscosité (équation 10) ne permet pas de bien traduire le comportement du matériau. Le dopage en MgO de l'alumine modifie les mécanismes de frittage [9], ainsi un coefficient correctif est appliqué sur les constantes $C_1 (= 5,26.10^{16} SI)$ et $C_2 (= 4,29.10^4 K^{-1})$. De plus, l'expression de l'évolution de la taille de grain dans la formule 11 est remplacée par une loi empirique polynomiale (cf. figure 6) en fonction de la densité et non plus en fonction de la température. Cette observation avait déjà été faite pour des poudres d'alumine submicroniques [10] où la taille de grain n'est plus dépendante du cycle thermique mais de la densité.

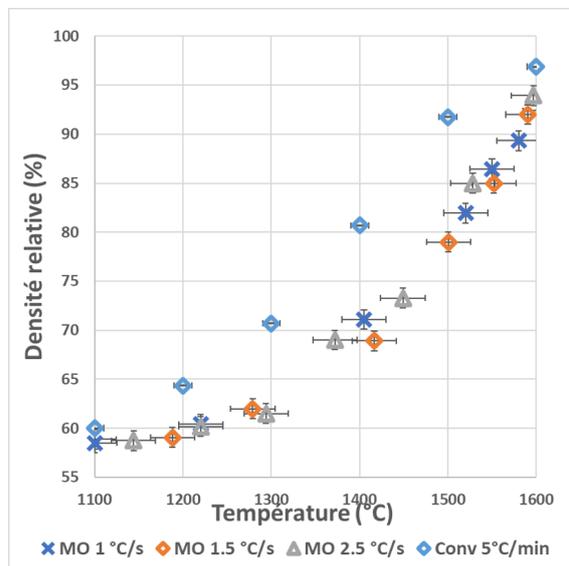


Figure 5 : Mesures de la densité en conventionnel (CV) et en micro-ondes (MO) en fonction de la température

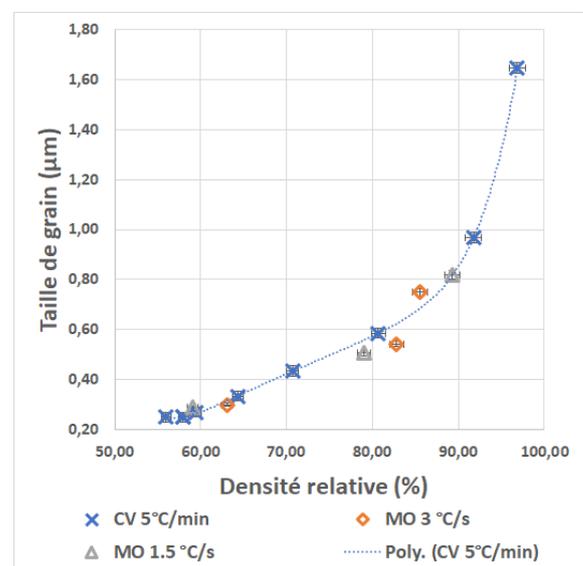


Figure 6 : Mesures expérimentales de la taille de grain à partir des clichés MEB en fonction de la densité relative

Les résultats de la figure 7 montrent que le modèle modifié du chauffage conventionnel permet de bien suivre l'évolution de la densité relative de l'alumine en fonction du temps et de la température avec une erreur relative moyenne de 1,5%. Pour les essais micro-ondes (cf. figure 8), il existe un biais entre les mesures expérimentales ($\geq 10\%$) et la modélisation. Celui-ci s'intensifie avec l'augmentation de la rampe. La différence pourrait s'expliquer avec un effet du champ électrique dans la cavité du micro-onde.

Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature [11] mais n'est pas pris en compte dans le modèle de densification actuel.

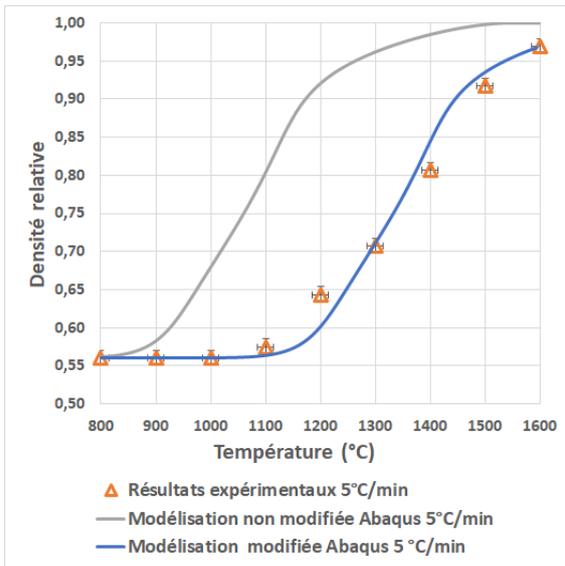


Figure 7 : Comparaison des résultats modélisés et expérimentaux en conventionnel

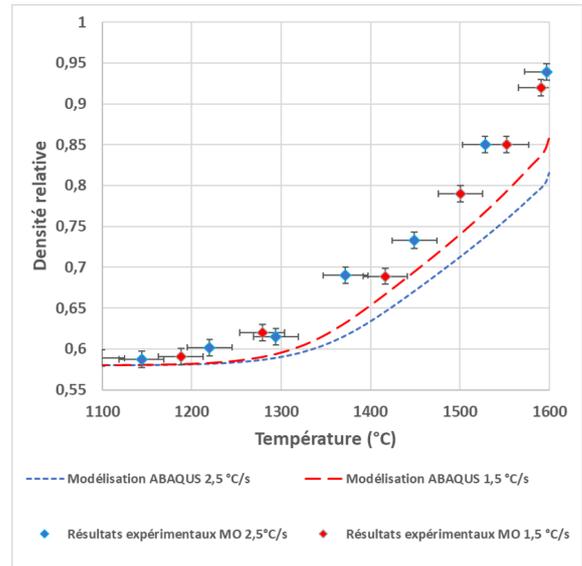


Figure 8 : Comparaison des résultats modélisés et expérimentaux par micro-ondes

4.2. Résultats du couplage

Une simulation avec un couplage thermomécanique est effectuée pour un frittage MO entre 20°C et 1650°C avec une rampe de 2,5 °C/s, pendant 650 secondes, avec une face inférieure isolée, des échanges par convection avec $h_{lat} = 20 \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ et $h_{sup} = 5 \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ et des échanges par rayonnement avec $\epsilon_{ray} = 0.8$ sur les faces latérales et supérieures. Les figures 9 et 10 représentent les résultats obtenus. Les résultats montrent qu'il existe un léger gradient thermique ($\Delta T_{max} = 40 \text{ °C}$). Ce gradient thermique impacte les propriétés microstructurales, le profil de densité obtenu est réparti de la même manière que le profil de température. Il existe une différence de densité d'environ 5% entre le cœur et la paroi de l'échantillon. Du point de vue expérimental, aucune hétérogénéité de densité ou de taille de grain n'a été décelée après observations MEB. Néanmoins, les gradients thermiques pourraient s'accroître avec un échantillon de dimension plus importante. De plus, aux vues des évolutions de la densité en fonction de la température, des profils linéaires pourraient être établis selon les domaines. Néanmoins, des informations comme l'évolution locale de la densité seraient perdues.

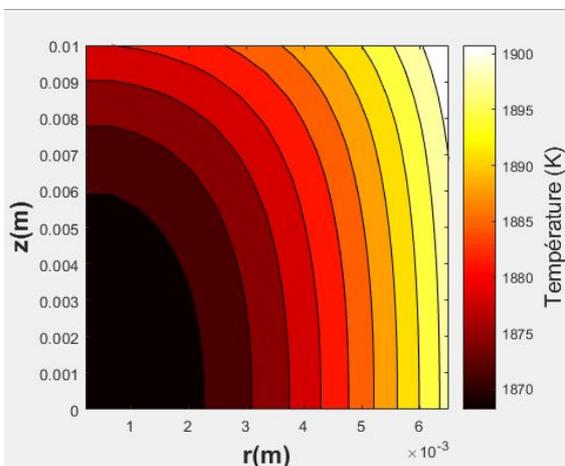


Figure 9 : Champ de température sur une tranche, essai MO 2,5°C/s après 650 s

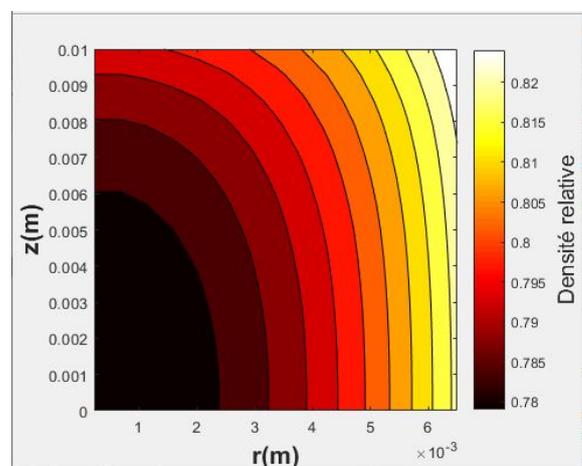


Figure 10 : Profil de densité sur une tranche, essai MO 2,5°C/s après 650 s

5. Conclusion

Les modélisations mécanique et thermique permettent respectivement d'estimer le champ de température au sein de l'échantillon et l'évolution de sa densité. Le modèle mécanique seul permet de donner une première estimation de l'évolution de la densité en négligeant l'hétérogénéité du champ de température. Le couplage permet de mettre en évidence des gradients de température et de densité dans l'échantillon. Leur estimation est intéressante dans la perspective de fabrication de pièces plus complexes et de plus grandes dimensions (applications structurales ou remblais). Il reste à quantifier l'influence du champ électromagnétique sur le frittage pendant le chauffage par micro-ondes et à adapter les lois de densification.

Références

- [1] C. Van Nguyen, S. Sistla, S. Van Kempen, N. Giang, A. Bezold, C. Broeckmann, and F. Lange. A comparative study of different sintering models for Al_2O_3 . *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124(4) :301–312, 2016.
- [2] R. Morrell. *Handbook of properties of technical and engineering ceramics. Part 1 : An introduction for the engineer and designer*. H.M.S.O, 1985.
- [3] J. Croquesel, D. Bouvard, J. Chaix, C. Carry, and S. Saunier. Development of an instrumented and automated single mode cavity for ceramic microwave sintering : Application to an alpha pure alumina powder. *Materials & Design*, 88 :98–105, 2015.
- [4] L. Gremillard, K. Biotteau-Deheuvelds, P. Clement, M. Perron, P. Duvauchelle, S. Meille, and J. Chevalier. Modeling and in-situ evaluation of thermal gradients during sintering of large ceramic balls. *Ceramics International*, 43(9) :7338–7345, 2017.
- [5] J. PADET. Convection thermique et massique Nombre de Nusselt : partie 1. *Techniques de l'ingénieur Transferts thermiques*, (be8206), 2005.
- [6] E. Olevsky and D. Dudina. *Field-Assisted Sintering : Science and Applications*. Springer International Publishing, 2018.
- [7] N. Cox. Modeling shape distortion of 3-D printed aluminium oxide parts during sintering. Technical report, University of Pittsburgh, 2018.
- [8] K. Shinagawa. Micromechanical modelling of viscous sintering and a constitutive equation with sintering stress. *Computational Materials Science*, 13(4) :276–285, 1999.
- [9] F. Zuo, S. Saunier, S. Marinel, P. Chanin-Lambert, N. Peillon, and D. Goeuriot. Investigation of the mechanism(s) controlling microwave sintering of alpha-alumina : Influence of the powder parameters on the grain growth, thermodynamics and densification kinetics. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(3) :959–970, 2015.
- [10] J. Croquesel, D. Bouvard, J. Chaix, C. Carry, S. Saunier, and S. Marinel. Direct microwave sintering of pure alumina in a single mode cavity : Grain size and phase transformation effects. *Acta Materialia*, 116(Supplement C) :53–62, 2016.
- [11] K. Rybakov, E. Olevsky, and E. Krikun. Microwave Sintering : Fundamentals and Modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(4) :1003–1020, 2013.

Remerciements

Les auteurs souhaitent exprimer leur gratitude à la Communauté d'Agglomération Maubeuge Val de Sambre et à l'Université Polytechnique Hauts-de-France pour le financement des travaux de thèse de Maxence Renaux.