

Mise en œuvre des Matériaux

- Travaux pratiques céramiques (TPC) -

Lieu: MED 3 1119

Responsables / Assistants :

- Michael STUER - michael.stuer@epfl.ch
- Nicole SHUKRY - nicole.shukry@epfl.ch
- Léo MUTSCHLER - leo.mutschler@epfl.ch

Préambule

- Chaque groupe s'organise pour venir en TP **muni de l'énoncé** du TP (papier ou numérique)
- Il faut au moins **une calculatrice** pour faire des calculs simples
- **Soyez à l'heure SVP pour assurer un bon déroulement du TP**
- Diverses **démonstrations vidéo sont à voir** suivant les liens donnés dans cet énoncé
- Pour assurer un bon déroulement du TP - **il est demandé de lire ce document et à regarder les vidéos avant de venir au TP**

Planning du TP

Sujet	temps	durée	chapitre énoncé
Démonstrations pratiques:			
Introduction (4 groupes ensemble) Démonstration des appareils vues lors de la préparation du TP en vidéo pour préparer les réponses aux questions dans l'énoncé	5	5	
Dispersion d'une poudre – évaluation de la stabilité par tests de sédimentation	25	20	4
Coulage en barbotine	45	20	5
Mesure de coulabilité de poudres granulées (masse volumique tassée et non-tassée)	60	15	7a
Pressage à sec (vidéo optionnelle)	65	5	7b
Mesures de masse volumique – méthode géométrique	85	20	8
Discussion de frittage (vidéo optionnelle)	95	10	9
Discussion générale	105	10	10
Démonstrations vidéo à regarder à domicile:			
Granulométrie (Vidéo-MB-PB) https://tube.switch.ch/videos/RrOh2A3eYK		26	1
Broyage à sec (Vidéo-PB) https://tube.switch.ch/videos/z9HgXqOFwm		11	2
Tamissage – poudre atomisée (Vidéo-PB) https://tube.switch.ch/videos/G56rN3JHEK		13	3
Granulation par atomisation (Vidéo-PB) https://tube.switch.ch/videos/iTqPmahu58		20	6

Introduction générale (Rappel succinct de quelques concepts du cours)

Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour sa densification. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mises en forme) et densifiées par un traitement thermique (le frittage). Il en découle que la plupart ont une structure polycristalline, c'est-à-dire comportant un grand nombre de microcristaux avec une structure atomique bien ordonnée (grains) reliés par des zones avec une structure atomique moins ordonnée (joints de grains)¹ comme illustré en figure 1.

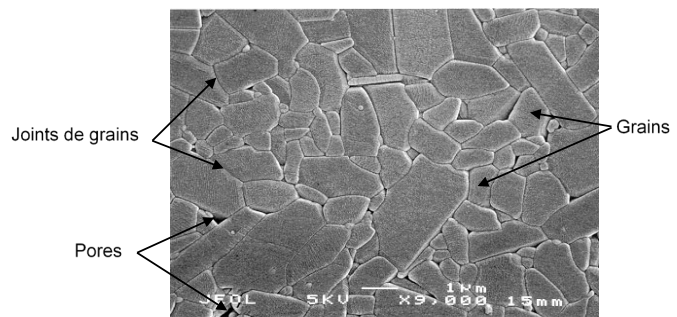


Figure 1. Microstructure typique d'une surface céramique polie et attaquée thermiquement qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores.

Le frittage consolide et densifie la poudre comprimée (corps verts/crûs) en un solide compact sous l'effet de la température. Des liaisons chimiques entre les particules sont formées et les vides/pores entre les particules sont plus ou moins supprimés. Les températures de frittage usuelles sont inférieures à la température de fusion du constituant principal. Il peut y avoir un constituant mineur qui forme une phase liquide, facilitant la diffusion de matière et donc accélérant le taux de frittage. Les propriétés d'une céramique frittée sont fortement impactées par des défauts microscopiques: les pores (frittage incomplet), agglomérats (dus à la matière première ou au procédé de mise en forme) ou des impuretés chimiques (dus à la matière première ou à une contamination dans le processus).

La mise en forme est un élément central dans la fabrication des céramiques, car chaque application nécessite une géométrie précise. Les propriétés intrinsèques des céramiques: fragilité, dureté et point de fusion élevé, ne permettent pas l'application des méthodes métallurgiques conventionnelles comme le laminage ou la coulée de fonte. Il existe deux catégories principales de mise en forme des céramiques qui sont i) le pressage à sec et ii) les méthodes humides, tels que coulage en barbotine ou coulage en bande (mise en forme d'une pâte ou dispersion de poudre).¹

Le choix de la méthode (figure 2) pour la fabrication d'un corps vert dépend de facteurs comme: propriétés, géométrie, taille, tolérances dimensionnelles, propriétés de surface, coûts et productivité. Après une voie de mise en forme humide, le corps vert (compact de poudre) doit être séché avant toute suite. Toutes les méthodes requièrent l'utilisation d'additifs (souvent organiques), tels que: *dispersants*, pour la formation d'une suspension stable, ou *liants* et *lubrifiants*, pour le compactage par pressage.¹ Ces additifs organiques doivent être éliminés lors d'une étape de déliantage avant le frittage (normalement par pyrolyse en chauffant dans l'air). Les deux étapes, *séchage* et *déliantage*, peuvent provoquer des défauts si l'élimination du liquide ou des additifs, respectivement, est trop rapide ou incomplète.

Les céramiques obtenues par frittage ne sont que rarement des matériaux en état d'équilibre thermodynamique. La structure finale du produit est étroitement liée à la structure de la matière au départ, ainsi qu'à l'historique de fabrication. Le TP mettra donc l'accent sur les principes et les phénomènes fondamentaux gouvernant la mise en forme dans la production des céramiques.

Les caractéristiques granulométriques des matières premières influencent directement le procédé d'élaboration et les propriétés du produit final.² Dans le cas des poudres céramiques de synthèse, la distribution de taille des particules obtenue en fin de réaction correspond rarement aux demandes. Les poudres sont donc souvent broyées et classifiées avant leur utilisation.¹

Lorsque la poudre possède la distribution de taille souhaitée, une méthode de mise en forme doit être choisie.

Pour les pièces simples dont les dimensions varient du millimètre jusqu'au centimètre, la méthode la plus répandue est le pressage uni-axial à froid. Elle nécessite que le moule doit être rempli d'une manière reproductible et homogène afin d'obtenir des corps verts/crus homogènes. Cela impose une poudre possédant une bonne coulabilité, c'est-à-dire une poudre granulée. Ces granules sphériques sont souvent préparés par atomisation ($\varnothing = 25-250 \mu\text{m}$).

Les pièces de formes plus grandes et plus complexes, comme un lavabo en porcelaine, seront fabriquées à l'aide de méthodes de mise en forme par voie humide.¹ Ces méthodes requièrent l'utilisation de pâtes ou de suspensions, dont la formulation impose une gestion des forces interparticulaires.

Suite à la mise en forme et le déliantage des céramiques, l'opération de frittage fait évoluer la microstructure des céramiques (figure 3)³. La densité relative passe d'environ 50% (50% porosité, i.e. les vides entre les particules) à l'état crû (corps verts) à > 99% (porosité < 1%) pour les pièces frittées.

La microstructure impacte de manière substantielle un grand nombre des propriétés finales de la céramique. De manière générale, la porosité a un effet plus prononcé que celui d'une phase secondaire ou de la taille des grains. La porosité dégrade considérablement le module élastique, la résistance à la rupture, la dureté, la transmission optique ou encore la conductivité thermique et électrique. Les propriétés finales souhaitées dépendent de l'application finale de la pièce ainsi produite. Par exemple pour une prothèse de hanche une résistance mécanique très élevée est souhaitée, la porosité résiduelle doit être très faible. En revanche pour un catalyseur une surface spécifique

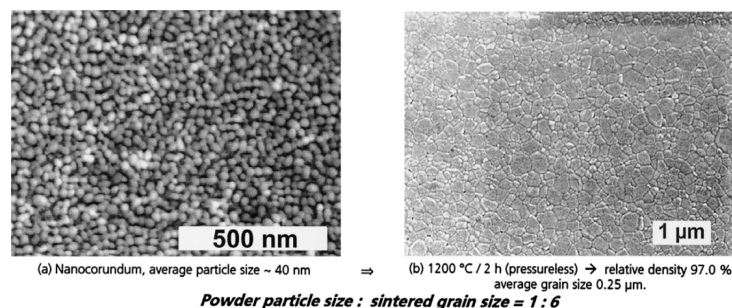


Figure 3. Poudre et microstructure frittée. Source: Krell et al.^[3]

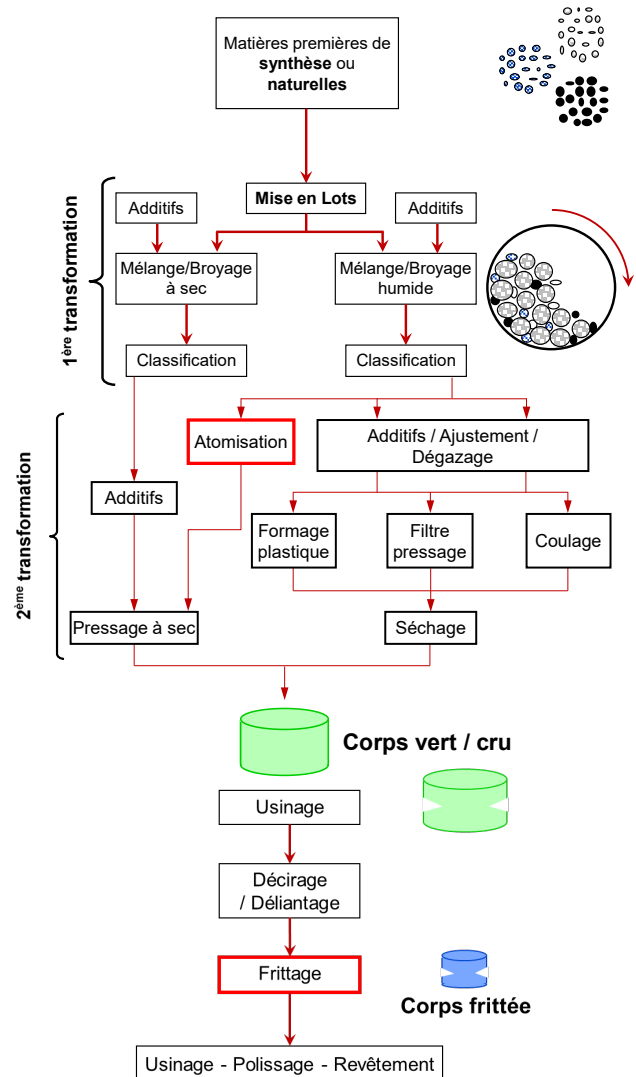


Figure 2. Organigramme qui montre les différentes étapes de la mise en œuvre des céramiques

élevée est souhaitable, la porosité après frittage doit être élevée tout en assurant une bonne cohésion de la pièce suffisante.

Au cours de ce TP, nous allons découvrir le broyage d'une poudre à sec, suivant l'évolution de la distribution de tailles des particules avant et après broyage. Ensuite, nous allons disperser (mettre en suspension) une poudre pour sa mise en forme par voie humide (coulage en barbotine) et la fabrication de granules par atomisation. La distribution de taille et la coulabilité des granules ainsi obtenus seront caractérisées avant leur mise en forme sec (pressage à sec uniaxial). Une méthode de classification de poudre répandu, le tamisage, va être démontré. Enfin, nous allons évaluer la densité relative des corps verts et frittés par la méthode géométrique, pour finir avec une discussion sur la consolidation et densification des poudres par frittage.

1. Granulométrie (Démonstration vidéo: <https://tube.switch.ch/videos/RrOh2A3eYK>)

La méthode d'analyse granulométrique utilisée dépend de la taille des particules à étudier.⁴ Pour les céramiques, quatre méthodes sont souvent utilisées: a) la diffraction de lumière ($\varnothing=100$ nm-1 mm), b) la sédimentation ($\varnothing=10$ nm-300 μ m), c) la corrélation des photons ($\varnothing=2$ nm-500 nm) et d) l'analyse d'images (toutes tailles, mais surtout pour les particules non-sphériques).

i) Distributions et diamètres moyens

Les poudres sont rarement de taille unique (ou monodisperses), tel qu'il faut considérer une distribution de taille, qui peut être représentée de manières différentes (figure 4). Selon les techniques d'analyse, les distributions sont mesurées en nombre (microscopie), masse (tamisage), volume (diffraction laser).

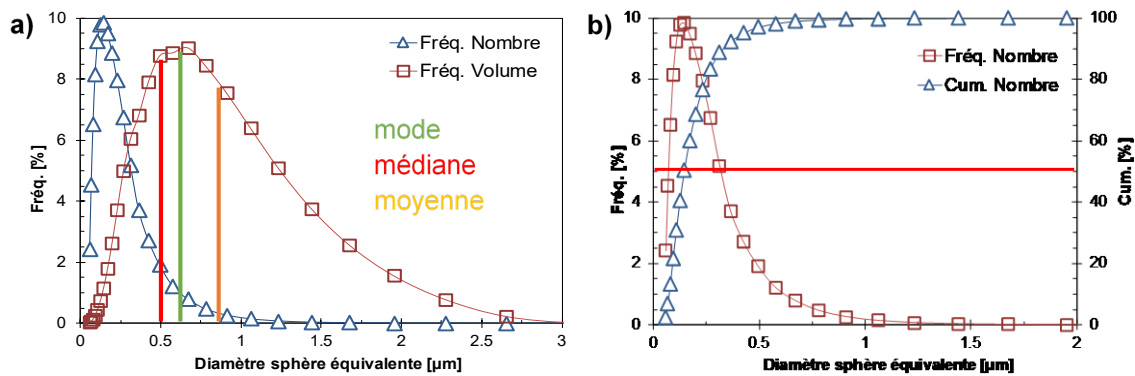


Figure 4. Exemples de (a) distributions en fréquence, (b) distribution en fréquence et cumulée.

Une distribution peut être représentée par une tendance centrale et une largeur/étalement autour de cette tendance centrale.

Parmi les tendances centrales le mode, la médiane et la moyenne sont couramment utilisés (figure 4(a)). Le *mode* est le diamètre le plus fréquent dans une distribution; il correspond au maximum de la courbe de fréquence. La *médiane* représente la valeur, où la fréquence totale des valeurs au-dessus/-dessous sont identiques (i.e. même nombre/volume/masse totale de particules au-dessous et au-dessus, respectivement) (figure 4(b)). La *moyenne* détermine le point où les moments de la distribution sont égaux. Pour une distribution normale, mode, moyenne et médiane coïncident.

L'écart-type σ , écart quadratique moyen, est une description de la largeur/étalement de la distribution autour de sa moyenne. Chaque écart-type est calculé par rapport à la tendance centrale utilisée, qui, dans le cas de la formule de l'équation 1, correspond à d_v , le diamètre moyen en volume.

$$\sigma_v = \sqrt{\frac{\sum f_i (d_i - d_v)^2}{V}}$$

Eq.1

Tableau 1. Quelques exemples de différents diamètres moyens et leur représentation mathématique.¹ i = classe des particules, N_i = nombre ou pourcentage des particules dans la classe i , S_{BET} = surface spécifique [m^2/g] et ρ = masse volumique de la poudre [g/cm^3].

Diamètre	Définition
Nombre - longueur	$d_{nl} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$
Nombre - volume	$d_{nv} = \sqrt[3]{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^3 N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}}$
Volume - moment (Poids - moment)	$d_{vm} = d_{4,3} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^4 N_i}{\sum_{i=1}^n d_i^3 N_i}$
Surface spécifique	$d_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} (\mu m)$

où f_i est la fréquence des particules (en volume), V est le volume total pour tous les intervalles du diamètre. Une autre mesure de la largeur d'une distribution est l'étendue (e.g. span en anglais) basée sur les diamètres de percentile 10, 50 (= médiane) et 90:

$$SPAN = \frac{D_{v90} - D_{v10}}{D_{v50}} \quad \text{Eq. 2}$$

Les distributions peuvent être bien représentées par des expressions mathématiques qui décrivent l'ensemble de la distribution à partir de deux paramètres; la tendance centrale (la moyenne, ou la médiane) et la largeur de la distribution (l'écart-type ou l'étendue (e.g. span en anglais)).¹

ii) Méthode - diffraction par laser

La diffraction par laser (figure 5) permet de mesurer des poudres allant de 3000 μm à environ 0.1 μm à sec ou en suspension. Les limitations principales apparaissent lorsqu'il est nécessaire d'analyser des particules non-sphériques et lorsque les propriétés optiques des matériaux ne sont pas disponibles. Le diffractogramme consiste en une superposition des images de diffraction de chaque taille de particules présente dans la poudre analysée. Pour son analyse, une distribution de taille initiale est "estimée" pour en calculer un diffractogramme théorique. Les différences entre les diffractogrammes ("réel" et "estimé") sont ensuite minimisées suivant la méthode des moindres carrés pour ajuster la distribution de taille initiale "estimée". Le résidu final après cette opération d'ajustement donne une indication sur la validité du modèle utilisé pour représenter les données. La distribution en volume qui en découle par calcul sert de base pour tout autre information qui en est déduite supposant une forme sphérique des particules.

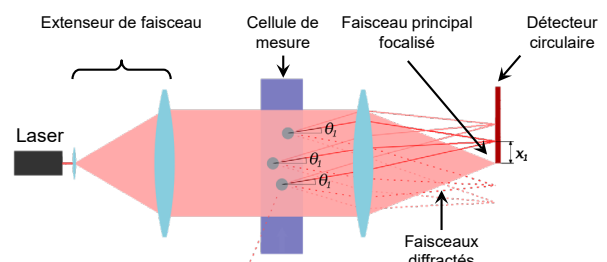


Figure 5. Représentation schématique de la méthode de diffraction au laser

La méthode est très populaire à cause de sa grande rapidité, l'analyse ne prend que quelques minutes. Les résultats sont précis et reproductibles, surtout pour des particules sphériques et des diamètres $> 1 \mu\text{m}$.^{4,5} Des complications/limitations de ce type de mesure apparaissent lorsque: (a) les particules analysées sont $< 1 \mu\text{m}$ (nécessite la théorie de Mie), (b) on est en présence de particules non-sphériques, et/ou (c) la différence entre l'indice de réfraction du liquide dispersant et la poudre est faible (p.ex. polymères).

Dans ce TP nous allons découvrir la méthode la plus polyvalente et répandue: la diffusion de lumière statique connue sous le nom de diffraction laser.

Travail demandé/à suivre

Démonstration d'une mesure de distribution de tailles de particules d'une poudre d'alumine avant et après le broyage ([vidéo](#)). Analyser les résultats obtenus dans la section sur le broyage dans ce TP pour remplir le tableau ci-dessous.

Les poudres analysées sont dispersées dans une solution d'acide polyacrylique (PAA) 0.01 %mas à pH \approx 10 (R=1.5) avant désagglomération par traitement par sonde ultrasonique (UH) pendant 10-15 minutes sous agitation par un agitateur magnétique (voir section 4 pour plus de détails).

Résultats (à remplir)

Poudre	D _{v50}	Span	D _(4,3)	% < 1 μ m
Alumine (MARTOXID ZS-203) non-broyée				
Alumine broyée pendant 2 hrs				
Alumine broyée pendant 8 hrs				

Discussion

Commentaires

2. Broyage des poudres céramiques

Le broyage peut se faire par voie sèche ou par voie humide. Au niveau du laboratoire, il se réalise généralement par lot. A l'échelle industrielle, il sera automatisé sur des équipements en continu, couplés à des équipements de classification et de recyclage des matériaux trop grossiers (figure 6). La classification peut se faire à l'aide de tamis, de centrifugeuses, de cyclones ou de classificateurs à air.¹

Malgré son importance industrielle (consomme ~6% de l'énergie électrique mondiale), le broyage est encore mal compris. L'amélioration de sa modélisation, prédiction et efficacité est donc d'un grand intérêt. Le bilan de population des particules utilisé par Randolph et Larson, parmi d'autres modèles, convient à la modélisation du broyage.^{1, 6}

Dans le domaine des céramiques, on distingue entre trois catégories de réduction de taille en fonction de l'intervalle de taille: le concassage (m jusqu'au mm), le broyage (mm jusqu'au μm) et le broyage fin (1 μm jusqu'à 0.1 μm). Un inconvénient majeur du broyage est la contamination des poudres broyées due à l'usure des corps broyant (billes, pots, paliers). Le matériau utilisé dans la fabrication des corps broyant est donc choisi en fonction des poudres à broyer, de sa dureté mais aussi en fonction de l'effet de contamination sur l'échantillon à broyer.

Au cours de ce TP, les principes de broyage seront définis et discutés et la classification traitée en pratique. Une poudre sera broyée en utilisant un broyeur typique: un broyeur à billes (boulets).

2.1. Broyage (Démonstration vidéo: <https://tube.switch.ch/videos/z9HgXqOFwm>)

Cette partie a pour objectif de présenter les règles nécessaires à une bonne pratique du broyage en jarre de poudres céramiques à l'aide de billes. Les règles proposées ci-dessous permettent de maximiser l'efficacité du procédé de broyage à billes (temps et consommation d'énergie minimales) avec un minimum d'usure des outils et donc une contamination minimale de la poudre broyée.⁷

i) Principes de fonctionnement

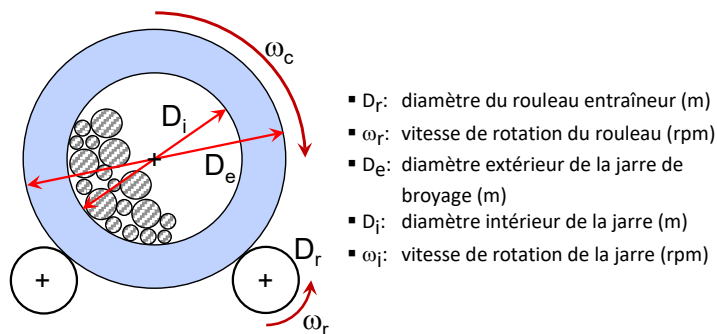


Figure 7. Schéma broyeur à rouleaux

Le broyage à billes consiste à charger une jarre avec l'échantillon à broyer et les billes avant de la faire tourner autour de son axe à une certaine vitesse. La rotation de la jarre s'effectue généralement à l'aide d'une machine à rouleaux (figure 7). L'échantillon peut se broyer sous forme sèche ou dispersion (souvent contenant des dispersants et/ou anti-moussants).

Paramètres du procédé

- le volume de la jarre
- les diamètres intérieur et extérieur de la jarre
- le volume total de billes de broyage
- le(s) diamètre(s) des billes de broyage
- le volume de matière à broyer
- la vitesse de rotation de la jarre
- la durée du broyage

ii) Vitesse de rotation

Pour une jarre de diamètre intérieur D_i , il existe une *vitesse de rotation critique* au-delà de laquelle le contenu du récipient reste accolé à la paroi sous l'effet de l'accélération centrifuge. Cette vitesse critique ω_c [rpm] est donnée par l'équation 3:

$$\omega_c = \frac{42.3}{\sqrt{D_i}} \quad \text{Eq. 3}$$

Afin d'optimiser le broyage, il est recommandé d'utiliser une vitesse de rotation d'environ 60-65% de la vitesse critique, qu'on appelle la *vitesse de rotation nominale*, ω_n . Pour une jarre de diamètre intérieur D_i , elle s'écrit selon l'équation 4.

$$\omega_n = 0.6 * \omega_c = \frac{25.4}{\sqrt{D_i}} \quad \text{Eq. 4}$$

iii) Choix des billes de broyage

Afin de minimiser la contamination, il faut choisir une jarre et des billes fabriquées dans un matériau tenace et dur. L'alumine et la zircone stabilisée (nettement plus chère) sont couramment utilisées pour la jarre et les billes.

Le diamètre moyen des billes de broyage doit être adapté à la dimension des particules à broyer. Plus les particules sont fines, plus le diamètre des billes à utiliser sera petit. Pour une poudre céramique courante, l'efficacité du broyage est optimale lorsqu'on utilise un mélange de billes de trois diamètres différents (2.5, 5 et 10 mm). Le rapport des diamètres des billes est de 1:2:4. Le volume total de billes (vides compris) représentera environ 50-60% du volume intérieur de la jarre. Les billes de tailles différentes sont réparties selon les proportions suivantes (en % massiques): 25 %mas de petites, 50 %mas de moyennes et 25 %mas de grosses.

iv) Volume de matière à broyer

Afin de limiter l'usure des billes, la charge à broyer doit recouvrir totalement la charge de billes. En général, elle représentera donc un volume correspondant à environ 25% du volume de la jarre. Si la charge à broyer est une poudre sèche, le volume des billes peut être ajusté après quelques minutes de broyage ou vibration.

iv) Temps de broyage et usure

Un broyage par lot typique s'effectue pendant 2-8 heures. La jarre et les billes peuvent être nettoyées et pesées avant et après le broyage afin de déterminer le taux de perte et donc le taux d'usure au cours du broyage.

Travail demandé

Calculez la vitesse critique et nominale. Discutez les effets du broyage sur la distribution de taille. Est-elle bonne pour la production d'une céramique d'alumine de haute qualité possédant de très bonnes propriétés mécaniques (% de particules $< 1 \mu\text{m}$)? Comment peut-on améliorer la qualité du produit de broyage?

Résultats et discussion

$$\omega_c =$$

$$\omega_n = 0.60 * \omega_c =$$

1. Effet du broyage sur la distribution de taille?

2. % de particules $< 1 \mu\text{m}$ après 2 h =**3. % de particules $< 1 \mu\text{m}$ après 8 h =****4. Poudre de haute qualité (99% des particules $< 1 \mu\text{m}$) ou non ?**

5. Comment peut-on améliorer la qualité du produit de broyage, c'est-à-dire augmenter le pourcentage de particules $< 1 \mu\text{m}$?

Commentaires

3. Classification (Démonstration vidéo: <https://tube.switch.ch/videos/G56rN3JHEK>)

La classification s'effectue généralement par la taille des particules, mais elle peut également se faire selon leur densité, forme, propriétés électriques, magnétiques ou de surface. Habituellement, la classification des particules se fait dans un fluide porteur liquide ou gazeux qui doit être retiré de la poudre par la suite. Se servant de la pesanteur, la traînée, la force centrifuge ou de collisions, les équipements de classification couvrent généralement une plage de tailles entre 1000 et 0,1 μm . Les deux types de classificateurs les plus utilisés sont le tamisage et le classificateur à air.¹

Les opérations de tamisage sont simples, mais des erreurs d'utilisation, préjudiciables à la qualité du produit tamisé, sont fréquentes. Par exemple, il peut y avoir colmatage des mailles par des particules ou encore déformation des filets (treillis, toiles) du tamis, faussant ainsi les dimensions des ouvertures, surtout pour les mailles fines. On peut caractériser la classification avec les paramètres tels que la sélectivité, le recouvrement et le rendement.^{1,2}

Dans ce TP, nous étudierons le tamisage qui reste une technique de classification principale. À sec, il permet un tri granulométrique pour des particules/granules $\geq 25\text{-}30\text{ }\mu\text{m}$, et $\geq 5\text{ }\mu\text{m}$ par voie humide. La séparation des particules se fait selon leur taille, à l'aide de grilles, de tôles perforées ou de toiles généralement métalliques (tamis). Le tamisage sera utilisé pour classer une poudre céramique atomisée.

3.1. Énoncé classification par tamisage

Une poudre atomisée avec une distribution de taille de 35 à 180 μm était tamisée en deux fractions. Les distributions de taille des deux fractions tamisées < 50 et $> 50\text{ }\mu\text{m}$ étaient mesurées par diffraction laser pour avoir une idée qualitative de l'efficacité de la classification (figure 8).

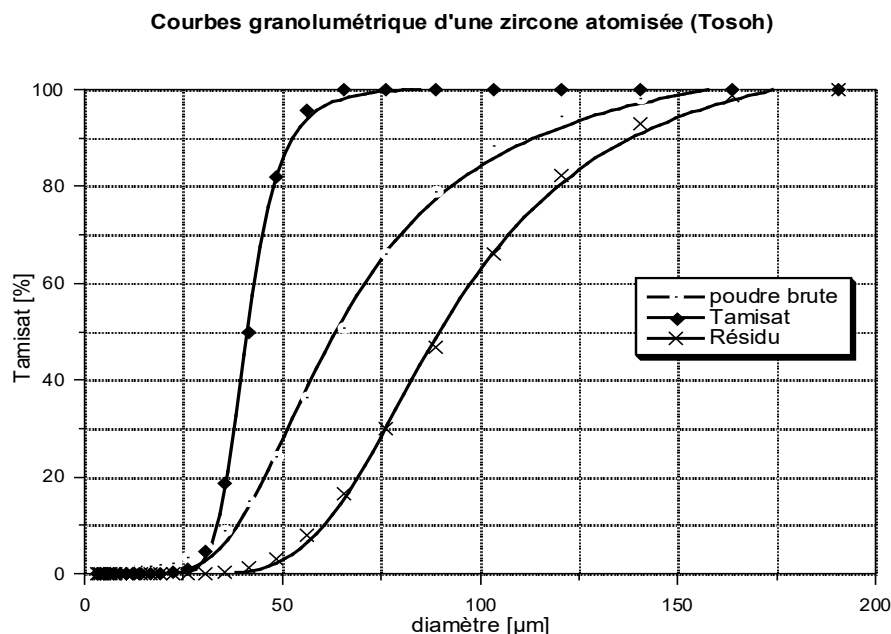


Figure 8. Les distributions de taille d'une poudre de zircone (atomisée) avant et après tamisage avec un tamis de 50 μm .

4. Dispersion

L'une des étapes les plus importantes lors d'une transformation par voie humide est la mise en suspension d'une poudre. Les particules doivent être dispersées individuellement (sans agglomérats) et stabilisées contre la réagglomération (i.e. stabilité colloïdale). Les poudres sont généralement fournies sous forme de poudres sèches avec quasi toujours présence de particules primaires agglomérées. La cohésion des agglomérats provient de différentes liaisons ou forces entre les particules: forces de van der Waals, humidité adsorbée (forces capillaires), forces électrostatiques et liaisons chimiques. Quand les « agglomérats » d'une poudre sont liés par des liaisons chimiques, on parle d'agglomérats durs ou « agrégats ». Pour casser des agrégats, un traitement par ultrasons ne suffit pas et un broyage s'impose.

Pour disperser une poudre, il faut généralement: a) mouiller la poudre b) briser les agglomérats et c) stabiliser la suspension. Cela impose des choix adéquats pour a) le liquide, b) la méthode et durée de traitement mécanique (p.ex. ultrasons ou broyage) et c) souvent l'agent de dispersion.

La stabilité d'une suspension dépend de la somme des forces agissant entre les particules, par exemple: a) les forces électrostatiques (répulsives entre particules de même signe de charge), b) les forces stériques associées avec un dispersant ou polymère adsorbé (normalement répulsives) et c) les forces de van der Waals (attractives) (figure 9 (a)). Les *forces électrostatiques* sont dues à des charges de surface provoquées par l'adsorption d'espèces ioniques (ions ou surfactants ioniques) (figure 9 (b)). Elles sont proportionnelles au carré du rayon des particules. Les *forces dites stériques* sont dues à la présence de polymères ou de polyélectrolytes adsorbés à la surface empêchant un rapprochement des particules (figure 9 (c)). Les *forces de van der Waals* sont le résultat d'une interaction entre des dipôles instantanés, induits par des fluctuations de la distribution des charges. Elles agissent sur de très courtes distances et sont proportionnelles au rayon de la particule. En général, plus la taille des particules est grande plus la stabilité augmente.

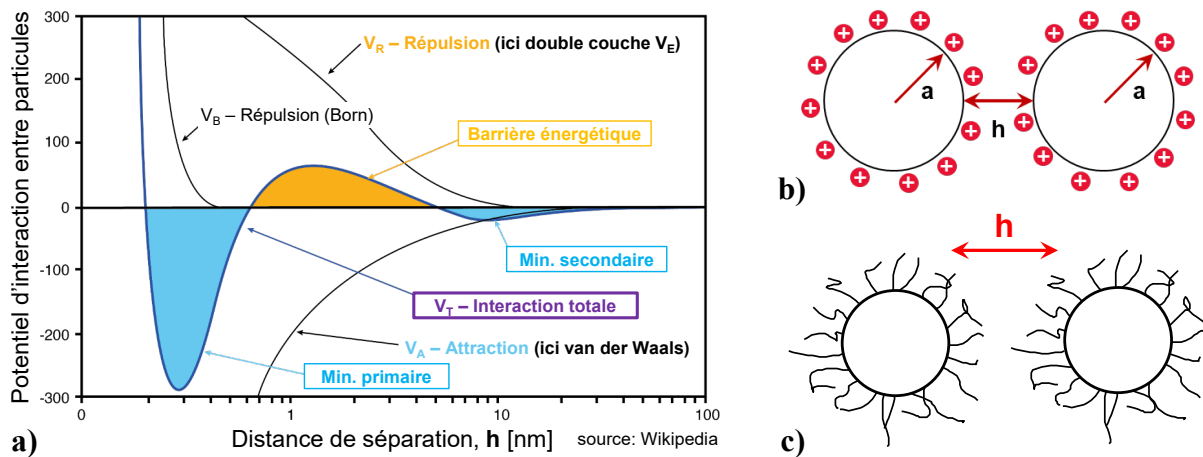


Figure 9. Représentation schématique (a) Interaction entre particules céramiques (p.ex. alumine) dispersées dans l'eau à pH 4 environ (forces stériques non-représentées) (b) répulsions électrostatiques entre particules chargées de même signe (c) répulsions stériques suite à l'adsorption de polymères. h : distance entre surface des particules

Une méthode simple pour caractériser la stabilité d'une suspension est la mesure du volume de sédimentation. Le volume de sédimentation est inversement proportionnel à la qualité (stabilité) de la suspension. En effet, les suspensions stables sédimentent lentement formant ainsi, une couche dense, au contraire des particules agglomérées qui forment une structure ouverte de faible densité. Dans ce TP, on va mesurer les volumes/hauteurs de sédimentation de suspensions de différentes compositions et de poudres d'alumine on compare ces résultats entre eux. Plus le volume (ou hauteur) de sédimentation est petit, plus la suspension investiguée est stable contre l'agglomération.

Travail demandé*Déstabilisation et restabilisation d'une suspension d'alumine (Al_2O_3)*

Préparez 2-4 essais par groupe: Une d'alumine (AA04, $D_{v50} = 550$ nm, $SSA = 4.2$ m²/g) est dispersée dans l'eau pure. Du NaOH est ajouté pour augmenter le pH.

Démarche à suivre:

- ~2 g de poudre sont mélangés avec 10 ml d'eau pure dans une éprouvette (25 ml)
- Couvrez l'éprouvette et agitez fortement pendant au moins 5 secondes
- Ouvrez l'éprouvette et ajoutez avec une pipette goutte par goutte du NaOH pour augmenter le pH. Au besoin refermez et agitez à la main fortement.
- Décrivez les observations.

Discussion

Volume de sédimentation d'une poudre d'alumine (Al_2O_3)

La même poudre d'alumine (AA04, $D_{v50} = 550$ nm, $SSA = 4.2$ m²/g) a été dispersée dans 3 liquides différents: 1) eau pure, 2) une solution de 0.5 %mas et 3) une solution de 0.3 %mas d'acide polyacrylique (PAA) et ammoniacale avec un rapport $NH_3/PAA=1.5$. Le pH est donné par le rapport NH_3/PAA étant d'environ pH = 10 dans ce cas. Suivant un traitement aux bains ultrasons, les suspensions ont été laissées au repos à la verticale pendant des jours.

Démarche à suivre:

- Lecture des volumes de sédimentation d'un essai précédent, comme la sédimentation prend généralement plusieurs jours, et discussion de l'effet du PAA sur la stabilité colloïdale.

Résultats

Liquide dispersant	Hauteur de sédimentation [cm]	Jugement de la stabilité
H ₂ O – pure-1		
0.3 %mas de PAA		
0.5 %mas de PAA		
H ₂ O – pure-2		

Discussion

5. Coulage en barbotine

Le coulage en barbotine est la méthode de mise en forme préférée pour des corps de forme complexe et de grande taille (p.ex. lavabo, toilettes...). Pour cette méthode, il est important qu'on ait des suspensions stables avec une charge solide (fraction de poudre) élevée pour former des corps verts avec une homogénéité et densité maximale pour faciliter l'étape de séchage. Le liquide de la suspension (barbotine) est retiré par effet capillaire d'un moule poreux (souvent plâtre de Paris). Les particules de céramique sont entraînées et s'empilent sur le moule pour former une couche compacte de plus en plus épaisse avec le temps. L'évolution de l'épaisseur de cette couche suit une loi parabolique. En conséquence, les épaisseurs des pièces formées par coulage en barbotine sont limitées aux alentours du cm.

Travail demandé

Coulage en barbotine d'une série d'échantillons d'alumine (Al_2O_3)

Selon les résultats du test de sédimentation, le seuil de liquidité avec une solution de PAA à 0.5%mas (R=1.5) est: **0.825 (g/g)**.

- a) Pesez séparément 10 g d'alumine poudre AA04 ainsi que le poids correspondant de PAA à 0.5 %mas ($X + 0.75g \text{ (g/g)} = 9.0 \text{ g}$).
- b) Ajoutez la poudre dans le liquide sous agitation (magnétique) avant de boucher le gobelet, et d'agiter le gobelet bouché sur le vibreur REAX-2000 pendant 30 s
- c) Posez le gobelet pendant 5 min dans un bain ultrasonique.
- d) Préparez les dispositifs de moulage (socles de plâtre, rondelles de membrane filtrante avec une maille de $0.45 \mu m$ et moules en caoutchouc de silicone) selon les indications données par les assistants.
- e) Pour chaque série de spécimen, coulez successivement les barbotines dans les alvéoles distinctes d'un moule. Couvrir le moule à l'aide d'un verre de montre. Normalement il est possible de démouler délicatement les spécimens après un temps d'attente d'environ 2-6 hrs.
- f) Démoulez délicatement les corps crus d'un TP précédent qui serviront pour l'estimation de la masse volumique des corps cru par la méthode géométrique dans la section 8.

Commentaires

6. Atomisation (Démonstration vidéo: <https://tube.switch.ch/videos/iTqPmahu58>)

L'atomisation transforme une suspension en une poudre granulée par pulvérisation d'une suspension à travers une buse dans un milieu chaud et séchant.⁸ Les gouttelettes, dont la taille varie entre 25 et 250 µm selon le dispositif utilisé, prennent rapidement une forme sphérique en raison de leur tension superficielle. Leur grande surface permet l'évaporation rapide de la phase liquide au contact du gaz chaud pour donner des granules secs. Les caractéristiques de ces granules (dont leur taille) peuvent être influencées par les conditions d'atomisation comme la température, le flux de gaz, le flux de suspension ou le débit de la suspension.⁸

L'atomisation permet de préserver, par exemple, un mélange homogène d'un mix de poudres différentes. Elle permet également l'ajout d'additives organiques (liants (p.ex. PVA), plastifiants (p.ex. PEG) et lubrifiants (p.ex. acide oléique)) nécessaires pour la mise en forme par pressage à sec. Les *liants* servent à assurer une résistance mécanique suffisante lors de la manipulation et l'usinage des corps verts. Les *plastifiants* facilitent la déformation des granules pendant le pressage à sec. Les *lubrifiants* facilitent la déformation et le réarrangement des granules pendant le pressage et diminuent les frottements avec les parois du moule.

Dans ce TP, nous allons atomiser une poudre avec des additifs organiques choisis pour un pressage à sec de corps verts céramiques.

Travail demandé

Nous allons atomiser une poudre d'alumine (AA04, $D_{v10}=240$ nm, $D_{v50}=550$ nm, $D_{v90}=1180$ nm, $\text{span}=1.7$) mise en suspension avec différents types et quantités d'additifs tels que dispersants, liants et plastifiants. Après, la coulabilité de notre poudre atomisée sera comparée avec une poudre commerciale atomisée. Pour cela nous allons comparer les mesures de taille, densité apparente et tassée, ainsi que leur rapport de Hausner, qui décrit la coulabilité des granules.

i) Préparation de la suspension pour atomisation.

La suspension a été préparée de la façon suivante: 80 g de poudre (Al_2O_3) est ajouté à 45 g d'une solution de 0.005M HNO_3 et mélangé avec un agitateur magnétique pendant 5 min pour bien mouiller la poudre. Ensuite, la suspension est traitée 5 min à la corne à ultrasons (140 W, 20 KHz) pour casser les agglomérats (toujours avec agitation). Puis 15g d'une solution de 1.5 %mas d'acide polyvinyle dans l'eau, 10g d'une solution de 2 %mas de polyéthylène glycol (PEG, $M_w=3350$) sont ajoutés avant 5 min de traitement à la corne à ultrasons supplémentaires (140 W, 20 KHz). Enfin, la suspension est passée au bain ultrasons (couverte avec du Parafilm) après avoir ajouté une goutte d'octanol pour dégazer.

ii) Mise en route de l'atomiseur (Figure 10(a))

Les paramètres pour le débit de l'eau de refroidissement (environ 1L/min), le flux de gaz (environ

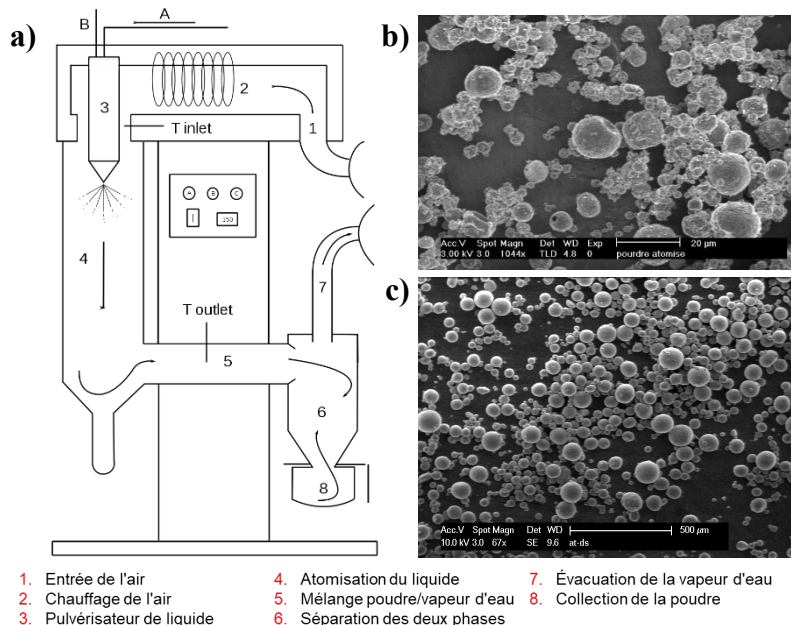


Figure 10. (a) Représentation schématique d'un atomiseur typique (b) micrographie d'une poudre d'alumine (AA04) atomisée dans l'atomiseur du laboratoire (ce TP) (c) micrographie de poudre d'alumine atomisée commerciale.

500 sur le débitmètre), la température ($\sim 220^{\circ}\text{C}$ à l'entrée et $\sim 120^{\circ}\text{C}$ à la sortie), l'aspirateur (maximum) sont à régler sur l'appareil. Le pré-chauffage prend environ 15 minutes. Pendant ce temps, la suspension à atomiser est traitée aux ultrasons. Avant de passer la suspension, vérifier que l'atomiseur fonctionne correctement en passant 10 ml d'eau à l'aide de la pompe péristaltique de l'atomiseur. À la fin, le chauffage et la pompe sont arrêtés et l'atomiseur est refroidi (~ 30 min) avant nettoyage.

Commentaires

[illegible]

7. Coulabilité et pressage à sec

a) Coulabilité

L'atomisation améliore la coulabilité des poudres, caractéristique importante pour l'automatisation des procédés de mise en forme comme le pressage à sec (très courant en industrie). Il est souvent difficile à définir et mesurer la coulabilité, car elle dépend de plusieurs facteurs comme la taille, la nature des particules (céramique ou métallique), la forme de l'appareil utilisé, et l'humidité de la poudre.⁹ Parmi les méthodes de mesure courantes on retrouve: l'angle de repos, l'angle de glissement, l'angle de spatule et le temps d'écoulement libre.⁹

Coulabilité	Rapport Hausner
Excellente (coule librement)	1.00-1.11
Très bien (coule librement)	1.12-1.18
Bien	1.19-1.25
Acceptable	1.26-1.34
Mauvaise (cohésive)	1.35-1.45
Très mauvaise (très cohésive)	1.46-1.59
Ne coule quasi pas	>1.60

Figure 11. Coulabilité observée fonction du rapport de Hausner

Le rapport entre la densité (ou masse volumique) tassée et non-tassée (apparente, coulée) d'une poudre est appelé le rapport de Hausner (figure 11). Plus il est petit, plus la poudre coule bien. Ce rapport est intéressant pour la caractérisation des poudres pour plusieurs raisons: il est sensible à la coulabilité, à la compactibilité, à la friction ainsi qu'aux formes et tailles des particules (ou granules). Il diminue en principe quand la taille des particules (ou granules) augmente, car la force de gravitation augmente comparée aux forces de friction et interparticulaires. De plus, il est presque indépendant de l'humidité, même si les deux densités dépendent beaucoup de l'humidité.

Lors de ce TP, la coulabilité de la poudre atomisée précédemment est comparée à la poudre atomisée commerciale en se servant du rapport de Hausner.

Travail demandé

Mesures de masse volumique non-tassée et tassée

Les mesures sont faites à l'aide d'un cylindre gradué. On pèse d'abord le cylindre vide. Ensuite, on remplit le cylindre avec 40 ml de poudre à l'aide d'un entonnoir et on mesure le poids de la poudre non-tassée. Ensuite, on couvre le cylindre avec un Parafilm avant de le tasser 50 fois à la main et de mesurer le volume tassé de la poudre. Le test est effectué deux fois pour chaque type de poudre (un essai pour chaque étudiant du groupe). Les mesures servent ensuite pour faire les calculs nécessaires à remplir le tableau ci-dessous.

	Masse	Volume non-tassé	Volume tassé	Masse volumique non-tassée	Masse volumique tassée	Rapport de Hausner
TP essai 1						
TP essai 2						
Moyenne						
Commerciale essai 1						
Commerciale essai 2						
Moyenne						

Quelle poudre a la meilleure coulabilité?

Pourquoi ? (voir distributions de taille dans la figure 10 (b) et (c))

Commentaires

b) Pressage à sec (Démonstration vidéo: https://www.youtube.com/watch?v=WuxRkt_ics0)

On distingue entre deux techniques de pressage à sec différentes:

- Pressage uniaxial: la pression est appliquée dans une direction au moyen d'un piston.
- Pressage isostatique: la pression est appliquée dans toutes les directions au moyen d'un fluide.

La qualité du compactage influe non seulement sur la maniabilité des corps verts, mais aussi sur leur comportement au frittage et la qualité des pièces finies, car les défauts de compactage ne sont pas corrigés lors du frittage. En plus des additifs organiques, la coulabilité de la poudre est donc une caractéristique très importante pour le pressage à sec automatique.

Une fois que le moule est rempli, la pression est appliquée et la poudre est compactée adoptant la géométrie du moule. Pour la densification fonction de la pression appliquée on distingue entre trois étapes: I) le réarrangement, II) la déformation des granules et III) la densification ou rupture des granules (figure 12).

Le réarrangement des granules a généralement lieu à des pressions appliquées ≤ 0.5 -1 MPa. Ensuite, la déformation plastique des granules élimine la majorité de la porosité inter-granulaire. Lors de la dernière étape (>250 MPa) le restant de la porosité inter-granulaire est supprimé via la densification et rupture des granules. Bien que ces étapes peuvent se dérouler en parallèle, les granules à composition optimisée, semblent plutôt suivre la séquence décrite ci-dessus.

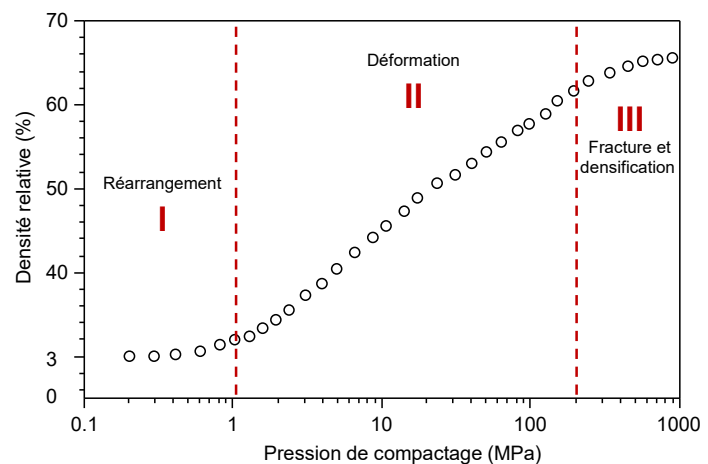


Figure 12. Densité relative par rapport à la densité de compactage pour une pulvérisation de poudre d'Alumine séchée, montrant les trois régions de compactage.

8. Masse volumique et porosité

Plusieurs paramètres permettent de caractériser la porosité :

- Type: on distingue entre porosité ouverte et fermée. Dans le premier cas, les pores communiquent avec l'extérieur du matériau et peuvent donc être théoriquement remplis avec un fluide. Dans le second cas, les pores sont isolés dans le matériau.
- Taille des pores: Caractéristique importante qui impacte le frittage et les propriétés finales.
- Forme des pores: Les pores ouverts sont généralement fins et allongés, de forme irrégulière. Les pores fermés sont plutôt sphériques.
- Distribution de la porosité: Surtout lors de la réalisation de couches/films, la porosité n'est pas toujours homogène sur l'épaisseur.

Des exemples d'évolution du rapport entre porosité ouverte et fermée en fonction de la densité relative sont montrés en Fig.13(a). Avec l'augmentation de la densité relative, la porosité ouverte est successivement remplacée par de la porosité fermée. Une surface de rupture d'une alumine (Fig.13(b)) illustre différentes formes de pores: plate (1-4), allongée (4 et 7), forme complexe (5-6). Pour maximiser la porosité pour une application donnée (p.ex. filtration), on peut mousser une suspension lors de la mise en forme (Fig.13(c)).

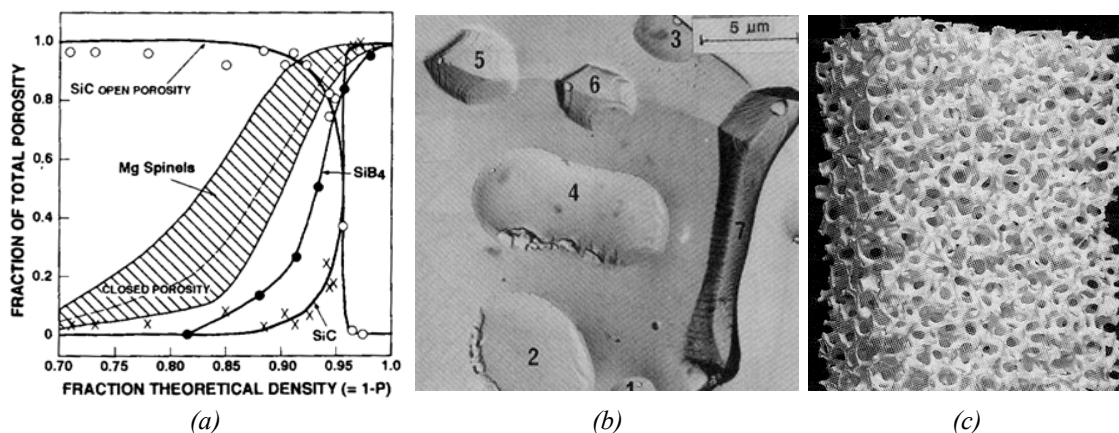


Figure 13. Illustration de porosité: (a) évolution des porosités ouverte et fermées pour différents spinelles, SiC et SiB4 (b) différentes formes de pores and (c) mousse céramique à très grande porosité.

Méthode géométrique pour l'estimation de la masse volumique

La méthode la plus simple pour estimer la masse volumique d'un corps (vert ou fritté) est la méthode géométrique. Pour des géométries simples (p.ex. cylindre, cube,...) il est facile de calculer le volume de l'échantillon, v , en mesurant les dimensions du corps (en cm). Mesurant le poids, m , à l'aide d'une balance de précision adéquate (en gr), la masse volumique, ρ , s'obtient selon l'équation 12:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad \text{Eq. 12}$$

Dans ce TP, les pièces ont une forme cylindrique, tel que le volume, V_{cyl} , est donné par

$$V_{cyl} = \pi r^2 h \quad \text{Eq. 13}$$

Avec r , le rayon (cm) et h la hauteur (cm) du cylindre

Travail demandé

Mesurez les dimensions des échantillons et pesez les échantillons, pour calculer le volume et la masse volumique, respectivement. Sachant que la masse volumique théorique de l'alumine est 3.987 g/cm^3 , calculez ensuite le densité relative en % des échantillons.

Échantillon	Rayon [cm]	Hauteur [cm]	Volume [cm ³]	Poids [g]	Masse volumique [g/cm ³]	Densité relative [%]
Corps cru 1 (pressé à sec)						
Corps cru 2 (coulé)						
Corps fritté 1						
Corps fritté 2						

Discutez les différences de densité relatives observées entre les 4 échantillons

Commentaires

9. Frittage

À l'échelle macroscopique, la force motrice pour le frittage est la réduction d'énergie libre des interfaces du système, remplaçant d'une part les interfaces solide-gaz (surface) par des joints de grains via la densification et réduisant d'autre part la superficie de joints de grains (interface solide-solide) dans le volume par la croissance des grains.

Selon mécanisme de densification, on distingue entre 2 types de frittage:

- *Frittage en phase solide:*
Tous les constituants restent à l'état solide tout au long du frittage. La densification se fait par un changement de forme des grains. Le transport de matière se produit par diffusion volumique et aux joints de grains pour une densification.
- *Frittage en phase liquide:*
Formation d'un liquide visqueux (généralement un eutectique à bas point de fusion) qui remplit une partie des espaces poreux du corps cru initial (p.ex. porcelaines). La densification se produit principalement par mise en solution et re-précipitation du solide permettant un transport de matière rapide.
- *Frittage réactif (pas vu au cours!):*
Deux ou plusieurs constituants entrent en réaction pendant le frittage. La densification se fait par formation d'un nouveau composé.

Lors du frittage, la densification peut être accélérée par l'application d'une contrainte externe, tels que pendant le pressage à chaud uniaxial ou isostatique. Par ailleurs, il existe une variété de techniques de frittage qui permettent d'influencer la microstructure de la pièce finale, jouant sur des facteurs comme les vitesses de chauffage et de refroidissement. Un exemple est le frittage par champ électrique pulsé (SPS=Spark Plasma Sintering) permettant des vitesses de chauffage et de refroidissement très élevées sous pression uniaxial. Le SPS permet d'atteindre une densité presque théorique en un laps de temps relativement court (5-10 minutes) tout en minimisant la croissance des grains.¹⁰

À l'échelle microstructurale, les forces motrices pour le frittage et donc le transport de matière sont les gradients de pression et de concentration de défauts ponctuels (p. ex.: lacunes) liées à des différences de rayon de courbure dans la microstructure. La relation entre la pression et le rayon de courbure peut être illustrée remplaçant un joint de grains par une membrane élastique: elle peut s'étirer et se courber sous l'influence d'une pression. Une membrane plane n'exerce aucune pression sur aucun de ses deux côtés (réciproquement, elle ne se courbe pas non plus s'il n'y a pas de différence de pression entre ses deux côtés). Par contre, une membrane courbée exerce une surpression de son côté convexe (réciproquement, elle se courbe s'il y a une différence de pression entre ses deux côtés). On retiendra que la pression exercée par une surface est inversement proportionnelle à son rayon de courbure (Loi de Laplace).¹

Pour illustrer, observons deux grains sphériques en contact pendant le frittage (figure 14).¹¹ On voit qu'au niveau des grains le rayon de courbure $D^*/2$ est positif, tandis qu'au niveau du pont de raccordement entre les grains le rayon de courbure $d/2$ est négatif. Suivant la loi de Laplace, la

différence de pression P (normalisée par la pression externe nominale P_0) est proportionnelle à l'inverse des rayons de courbure des zones considérées (équ. 14):

$$\frac{\Delta P}{P_0} \propto D^{*-1} + d^{-1} \quad (\text{Eq. 14})$$

C'est cet écart de pression qui provoque des différences de concentration de défauts ponctuels à l'origine du transport de matière vers le pont de raccordement et donc le frittage.

Si la source de matière est une interface solide-gaz (surface), le transport de matière ne fait que bouger la porosité apportant une consolidation de la matière. Si la source de matière est un joint de grain ou un défaut ponctuel intra-granulaire, il y a en plus densification de la matière (figure 15).

Pour la croissance des grains, la force motrice majeure est la diminution de l'énergie des joints de grains. En effet, les grains plus grands que d'autres ont un rayon de courbure plus grand et un rapport interface/volume plus petit. Par conséquent, ils ont une énergie plus petite, causant leur croissance aux dépens des grains plus petits (Loi de Laplace¹).

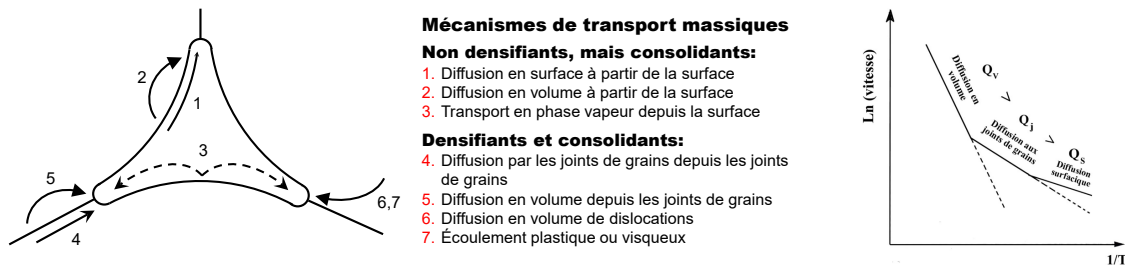


Figure 15. Mécanismes de frittage et dépendance du mécanisme dominant en fonction de la température.¹

Mécanismes du frittage naturel

Il existe différents mécanismes de frittage, ou en d'autres mots, différents modes de transport de matière depuis les sources (surfaces, joints de grains, défauts) vers les puits (ponts de raccordement) (figure 15). À chaque mode de transport est associé un coefficient de diffusion D dépendant de la température:¹

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{kT}} \quad (\text{Eq. 15})$$

où Q est l'énergie d'activation du mode de transport considéré (mesuré expérimentalement).

Comme la structure cristalline est perturbée aux interfaces des grains (surfaces, joints de grains), les énergies d'activation de la diffusion Q sont pour la plupart des solides plus petites aux interfaces comparés au volume (bulk) tel que $Q_{\text{surf}} < Q_{\text{joint}} < Q_{\text{volume}}$ (voir tableau 2).¹²⁻¹⁴

Tableau 2. Energies d'activation pour les différents modes de diffusion pour α -alumine et ZnO.

Q [kJ/mol]	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ^[12]	ZnO ^[13-14]
Q_{surf}	399 ± 122	~ 158
Q_{joints}	464 ± 49	282 ± 46
Q_{volume}	616 ± 102	376 ± 68

Pour la densification, il y a souvent un mode de diffusion qui domine, tel que la vitesse de densification $\dot{\rho}$ fonction de la température est gouvernée par l'énergie d'activation Q du mode de diffusion dominant. Chaque mode ayant une énergie d'activation différente, il est possible de déterminer le mécanisme de diffusion dominant mesurant l'évolution de la masse volumique sous différentes conditions (p. ex. différentes vitesses de chauffage) à l'aide d'un dilatomètre. Un dilatomètre permet de suivre les changements dimensionnelles d'un échantillon fonction de la température.

En plus du transport de matière par diffusion, des contraintes peuvent se développer (surtout au début du frittage ou sous pression externe) qui provoquent un réarrangement des grains aidant la densification.

Le mécanisme principal responsable pour la croissance des grains est le mouvement des joints de grains (en direction normale au joint) par réarrangement local des atomes. Comme aux joints de grains il y a la même phase/matière des deux côtés de l'interface, aucun transport de matière est nécessaire pour leur mouvement: il "suffit" que les atomes formant le joint de grains côté grain rétrécissant adaptent leur position pour se conformer avec l'orientation cristallographique du grain croissant. Cependant la situation change en présence de pores aux joints de grains. Comme l'énergie des pores est plus petite aux joints qu'à l'intérieur des grains, ils déplacent généralement avec les joints, exerçant une force de trainée: Leur mouvement est contrôlé par la diffusion de surface le rendant bien plus lent que le mouvement des joints de grains par réarrangement des atomes.

Travail demandé

Regardez la video: <https://www.youtube.com/watch?v=9DopxIV4Css>

Quelle est la force motrice macroscopique pour le frittage ?

Quel est le changement du diamètre entre une pièce crue et frittée ? (voir résultats de section 8 pour le corps 2)

Bibliographie

1. Haussonne, J.-M., J.L. Barton, P. Bowen and C.P. Carry, *Élaboration et fabrication des céramiques*, in *Céramiques et verres*. 2005, EPFL Press. p. 47-364.
2. Reed, J.S., *Principles of Ceramics Processing*. 2nd ed. 1995: Wiley-Interscience. 688.
3. Krell, A., P. Blank, H.W. Ma, T. Hutzler and M. Nebelung, *Processing of high-density submicrometer Al₂O₃ for new applications*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(4): p. 546-553. doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03339.x
4. Bowen, P., *Particle size distribution measurement from millimeters to nanometers, and from rods to platelets*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2002. **23**(5): p. 631-662. doi: 10.1081/Dis-120015368
5. Aimable, A. and P. Bowen, *Nanopowder metrology and nanoparticle size measurement: Towards the development and testing of protocols*. Processing and Application of Ceramics, 2010. **4**(3): p. 157-166. doi: 10.2298/pac1003157a
6. Randolph, A.D. and M.A. Larson, *Theory of Particulate Processes*. 1971: Academic Press. 369.
7. Docktor, T., P. Weymouth and T. Barson, *Proper Techniques for the Ball-Milling of Ceramic Glazes*. American Ceramic Society Bulletin, 1994. **73**(1): p. 54-58. doi:
8. Lukasiewicz, S.J., *Spray-Drying Ceramic Powders*. Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(4): p. 617-624. doi: DOI 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06184.x
9. Svarovsky, L., *Powder Testing Guide: Methods of measuring the physical properties of bulk powders*. 1987, London: Springer. 159.
10. Stuer, M., Z. Zhao, U. Aschauer and P. Bowen, *Transparent polycrystalline alumina using spark plasma sintering: Effect of Mg, Y and La doping*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(6): p. 1335-1343. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.12.001
11. Wang, Y.U., *Computer modeling and simulation of solid-state sintering: A phase field approach*. Acta Materialia, 2006. **54**(4): p. 953-961. doi: 10.1016/j.actamat.2005.10.032
12. Dörre, E. and H. Hübner, *Alumina: Processing, Properties, and Applications*. Materials Research and Engineering. 1984: Springer 330.
13. Ewsuk, K.G., D.T. Ellerby and C.B. DiAntonio, *Analysis of nanocrystalline and microcrystalline ZnO sintering using master sintering curves*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(6): p. 2003-2009. doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.00990.x
14. Fan, H.J., M. Knez, R. Scholz, D. Hesse, K. Nielsch, M. Zacharias and U. Gosele, *Influence of surface diffusion on the formation of hollow nanostructures induced by the Kirkendall effect: The basic concept*. Nano Letters, 2007. **7**(4): p. 993-997. doi: 10.1021/nl070026p