



**HAL**  
open science

# Élaboration par solidification dirigée et comportement mécanique de céramiques eutectiques à base d'oxydes réfractaires : rôle de la microstructure sur la fissuration et la déformation plastique à haute température

Loic Perriere

► **To cite this version:**

Loic Perriere. Élaboration par solidification dirigée et comportement mécanique de céramiques eutectiques à base d'oxydes réfractaires : rôle de la microstructure sur la fissuration et la déformation plastique à haute température. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paris-Est, 2008. Français. NNT : . tel-00348355v2

**HAL Id: tel-00348355**

**<https://theses.hal.science/tel-00348355v2>**

Submitted on 5 Mar 2010

**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.

# THESE

Présentée à

L'Université Paris 12 Créteil – Val de Marne

En vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris 12

Spécialité : Chimie et Science des Matériaux

Par

Loïc Perrière

## **Elaboration par solidification dirigée et comportement mécanique de céramiques eutectiques à base d'oxydes réfractaires. Rôle de la microstructure sur la fissuration et la déformation plastique à haute température**

Soutenance le 26 novembre 2008 devant le jury :

Ph. Colomban	LADIR – Université Paris 6	Rapporteur
J. Crampon	LSPEs – Université des Sciences et Techniques de Lille	Rapporteur
J. Castaing	Centre de recherche et restauration des musées en France	Examineur
P. Chereau	DGA	Examineur
I. Guillot	Université Paris 12 – ICMPE	Examineur
L. Mazerolles	CNRS – ICMPE	Directeur de thèse
M. Parlier	Onera	Co-encadrant



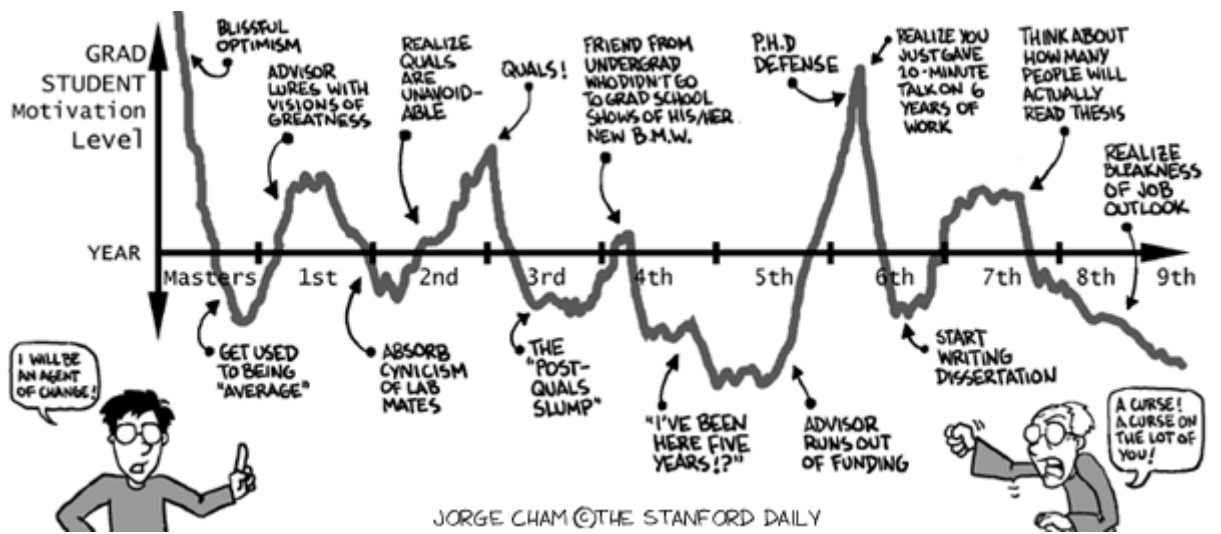




*I'm just a curbside prophet, with my hand in my pocket.*

*And I'm waiting for my rocket to come (yo).*





A condenser à trois ans pour la France...

[www.phdcomics.com](http://www.phdcomics.com)



# Remerciements

J'aurais aimé écrire mes remerciements à la manière d'Harlan Coben dans *Fade Away* (qui est, soit dit en passant, un excellent livre, comme toute la série des Myron Bolitar) : « J'ai écrit ce [manuscrit] seul, sans l'aide de personne. Si toutefois des erreurs venaient à se glisser dans les pages suivantes, le responsable est à chercher dans les personnes citées ci-dessous... ». Mais, n'assumant pas mon humour, je me tiendrais donc à quelque chose de plus classique.

Je tiens donc à remercier vivement M. Philippe Colombar pour avoir accepté la tâche de rapporteur, ainsi que pour les conversations que nous avons pu avoir sur la spectroscopie Raman.

Je tiens à adresser mes chaleureux remerciements à M. Jacques Crampon, qui m'a fait l'honneur d'accepter d'être rapporteur dans ce jury. Les nombreuses discussions que nous avons eues à propos du fluage m'auront énormément servi, et son expérience m'aura été excessivement bénéfique.

Mes remerciements vont également à M. Jacques Castaing, qui a eu l'aimable gentillesse d'accepter de prendre part à ce jury.

Merci aussi à M. Pascal Chereau d'avoir également pris part à ce jury. A travers lui, je remercie par la même occasion la DGA pour l'allocation de recherche qui m'a été attribuée pendant trois ans.

Je souhaite également adresser mes remerciements à M. Ivan Guillot, pour sa participation à ce jury, ainsi que pour le service de taxi gratuit dont j'ai pu bénéficier à plusieurs reprises pendant presque deux ans.

J'adresse également mes plus sincères remerciements à M. Léo Mazerolles, directeur de [ma] thèse de son état, pour la confiance et l'autonomie qu'il a su m'accorder, mais également pour ses encouragements et son implication de tous les instants au cours de ces trois dernières années. Qu'il soit, grâce à ces quelques lignes, assuré de mon entière gratitude.

J'exprime tous mes remerciements à M. Michel Parlier, co-encadrant de [ma] thèse de son état, qui a su m'accorder une confiance sans faille tout au long de mon passage à l'Onera. Ses encouragements et ses conseils souvent (pour ne pas dire tout le temps) précieux m'auront été d'une grande aide pour avancer dans mon travail.

Je souhaite aussi adresser le plus grand des merci à M. Roger Valle, qui m'a fait bénéficier de toute sa culture (générale et scientifique). Si le travail que j'ai pu effectuer est de cette qualité, M. Valle y est pour beaucoup, et je ne lui serais jamais assez redevable pour tout ce qu'il a fait pour moi au cours de ces trois ans. Quoi qu'il en soit, j'aurais aimé pouvoir le

prendre en défaut au moins une fois, mais à part dissenter des courants philosophiques développés au Kazakhstan pendant la deuxième moitié du 15<sup>ème</sup> siècle, et à condition de parler en islandais (ou peut-être en zimbabwéen), je ne vois pas comment j'aurais pu faire.

Pour la patience dont elle a fait preuve à mon égard, ainsi que pour son immense gentillesse, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Sylvie Lartigue, qui a réalisé les études MET présentées dans ce travail. Sa connaissance de l'alumine m'aura été plus que bénéfique.

Merci également à Gwénaél Gouadec, qui a eu la gentillesse de prendre en charge les mesures des contraintes résiduelles, et pour l'implication dont il a fait preuve à cet effet.

Merci aussi à Nicolas Carrère pour avoir réalisé les quelques calculs par éléments finis, mais surtout pour ces nombreux encouragements. Je suppose qu'ils viennent du fait qu'il sait ce qu'endure un doctorant qui doit supporter M. Valle, mais ils m'ont fait excessivement plaisir.

Je souhaite également remercier la société DJEVA (Monthey, Suisse), et sa directrice Mme Katia Djevahirdjan, qui a gracieusement accepté de nous fournir des monocristaux de saphir de grandes dimensions. Ceux-ci ont été indispensables à la bonne réalisation des essais de fluage.

Viennent ensuite un certain nombre de personnes avec qui j'ai eu grand plaisir à travailler, et que je tiens à remercier :

Tout d'abord, côté Onera (n'y voyez aucune discrimination, j'espère juste n'oublier personne en séparant les origines professionnelles), Marie-Hélène Ritti, qui aura découvert en ma compagnie les joies de la solidification eutectique ; Monique Raffestin, pour les innombrables séances de polissage et de MEB (et surtout pour être d'une patience sans faille quand M. Valle râle parce que les images ne lui plaisent pas) ; Jean-François Justin, qui s'est rendu compte avec moi que les manips de fluage, ce n'est pas vraiment drôle quand tout va bien ; Anne Mavel, pour les manips interminables de compression (et qui a aussi supporté les incessantes visites de M. Valle) ; Daniel Abbé, pour m'avoir accueilli dans son département ; et aussi Bruno Passilly, Johan Petit, Michel Bejet, Pierre Beauchène, Bertrand Laine, Jean-Claude Daux, François Lemarchand, et finalement Martine Menet.

Ensuite, côté CECM, Marie-France Trichet, elle aussi pour les nombreuses séances MEB ; Sandrine Guérin, pour les heures passées à monter et démonter la machine de fluage. Mais ses efforts n'auront pas été vains, car pour trouver quelqu'un qui remplace plus vite que notre binôme les résistances chauffantes, il va falloir s'accrocher ; Sandrine Tusseau-Nenez, pour sa gentillesse et son implication (ainsi que sa disponibilité) dès qu'on touche à la DRX, et qui m'aura prouvé que, oui, on peut conduire sur l'A86, et que, non, FullProf n'est pas si cauchemardesque que ça ; et enfin, Yannick Champion, pour tous les précieux conseils qu'il m'aura donné, les discussions sur les prop méca, et (surtout) pour le délicieux aperçu que j'ai pu avoir de sa cave, un soir de mars 2007...

A titre plus personnel, je tiens également à remercier Marc Blétry, Yvan Cotrebil, Jean-Philippe Couzinié (qui joue beaucoup au bowling sur internet, pour un maître de conf'), Farah

Karmous, Shara Mouhalem, Delphine Ragusa et Cyril Thurier pour tous les très bons moments passés en leur compagnie. Je souhaite aussi remercier mes petites camarades, heureuses thésardes du CECM, Nadia Cherdoudi, Judith Monnier, Johanna « soy capitain » Muller et Sophie Nowak, qui auront grandement contribué à rendre ces trois dernières années extrêmement agréables.

Sans vouloir entrer dans le cliché, j'aimerais également adresser à ma famille (grands-parents, oncles, tantes, cousin(e)s inclus) tous mes sincères remerciements pour le support dont ils ont fait preuve pendant ces trois dernières années, tout comme pendant les 22 qui ont précédé. En particulier, merci Papa, merci Maman (*tous les ans, faudrait qu'ca recommen-en-en-enceuh, youkaïdi-aïdi-aïda*, dit-il sur un air de Pierre Perret ...), et merci Manon (même si tu as choisi de faire de l'histoire et que tu considères mon appart comme une boîte aux lettres). Je vous aime beaucoup.

Enfin, mes derniers remerciements vont à la demoiselle, Stéphanie pour ne pas la nommer, qui partage ma vie depuis presque cinq ans maintenant (et qui par conséquent, arrive encore à me supporter depuis), et dont les incessants encouragements ainsi que le support continu m'auront fait le plus grand plaisir. Je t'aime très fort aussi.





# Table des matières

Table des matières	i
Liste des abréviations utilisées	3
Introduction	5
Chapitre 1 : Etat de l'art	9
1.1 Objectifs du chapitre	9
1.2 Elaboration de systèmes eutectiques à base d'oxydes par solidification dirigée	9
1.3 Structures des céramiques eutectiques élaborées par solidification dirigée	16
1.4 Stabilité microstructurale et chimique	25
1.5 Contraintes résiduelles	28
1.6 Comportement mécanique	29
1.7 Résistance au fluage	35
1.8 Bilan du chapitre 1 : problématique	37
Chapitre 2 : Techniques expérimentales	39
2.1 Objectifs du chapitre	39
2.2 Procédé d'élaboration au four à image	39
2.3 Caractérisation microstructurale et structurale	42
2.4 Caractérisation mécanique	44
2.5 Essais de fluage	53
2.6 Observations en microscopie électronique par transmission	63
Chapitre 3 : Elaboration des composites céramiques eutectiques	67
3.1 Objectifs du chapitre	67
3.2 Choix des compositions eutectiques	67
3.3 Caractérisation structurale, microstructurale et chimique des composites eutectiques <i>in situ</i>	75
3.4 Systèmes eutectiques retenus pour l'étude du comportement mécanique	108
3.5 Bilan du chapitre 3	110
Chapitre 4 : Rupture des composites eutectiques <i>in situ</i>	111
4.1 Objectifs du chapitre	111
4.2 Modes de propagation de fissures	112
4.3 Calcul des contraintes résiduelles	118
4.4 Détermination des contraintes résiduelles par spectroscopie Raman	131
4.5 Bilan du chapitre 4	138
Chapitre 5 : Etude expérimentale de la déformation plastique des composites <i>in situ</i>	139
5.1 Objectifs du chapitre	139

5.2 Validation de l'appareillage expérimental	140
5.3 Étude de la déformation plastique par essais de fluage des composites eutectiques <i>in situ</i> binaires	142
5.4 Réponse en fluage des composites eutectiques <i>in situ</i> ternaires	155
5.5 Bilan du Chapitre 5	166
Chapitre 6 : Interprétation du comportement en fluage des céramiques eutectiques	167
6.1 Objectifs du chapitre	167
6.2 Résumé des résultats expérimentaux	167
6.3 Analyse de la déformation des systèmes eutectiques binaires	171
6.4 Influence de la phase zircone sur le comportement en fluage des systèmes ternaires	199
6.5 Bilan du chapitre 6	202
Conclusions	203
Références bibliographiques	207
Annexe 1 : Structure cristallographique des phases eutectiques	III
Annexe 2 : Paramètres de maille de la zircone stabilisée sous sa forme cubique	VII

# Liste des abréviations utilisées

Plusieurs abréviations sont utilisées dans le présent document. Elles concernent les formules chimiques des phases considérées, et sont détaillées ci-dessous.

Formule chimique	Abréviation utilisée	Signification
$Y_3Al_5O_{12}$	YAG	Acronyme anglais pour « yttrium aluminium garnet », soit phase de structure grenat à l'yttrium et à l'aluminium.
$Er_3Al_5O_{12}$	ErAG	Acronyme anglais pour « erbium aluminium garnet », soit phase de structure grenat à l'erbium et à l'aluminium.
$Dy_3Al_5O_{12}$	DyAG	Acronyme anglais pour « dysprosium aluminium garnet », soit phase de structure grenat au dysprosium et à l'aluminium.
$YAlO_3$	YAP	Acronyme anglais pour « yttrium aluminium perovskite », soit phase de structure pérovskite à l'yttrium et à l'aluminium.
$ErAlO_3$	ErAP	Acronyme anglais pour « erbium aluminium perovskite », soit phase de structure pérovskite à l'erbium et à l'aluminium.
$DyAlO_3$	DyAP	Acronyme anglais pour « dysprosium aluminium perovskite », soit phase de structure pérovskite au dysprosium et à l'aluminium.
$GdAlO_3$	GdAP	Acronyme anglais pour « gadolinium aluminium perovskite », soit phase de structure pérovskite au gadolinium et à l'aluminium.

A certains moments, ces composés sont décrits sous l'appellation générique de LnAG pour les phases grenats, ou LnAP pour les phases pérovskites. De telles appellations assimilent l'yttrium à un élément lanthanide ce qui, d'un point de vue strictement chimique, est incorrect. Toutefois, elles permettent de clarifier et raccourcir le texte, et ont donc été utilisées à cet effet.

Sous le même abus de langage, les oxydes d'yttrium, d'erbium, de dysprosium et de gadolinium sont également cités avec l'appellation générique  $Ln_2O_3$ .



# Introduction

Avec l'émergence de pays tels que la Chine ou l'Inde, la demande en énergie ne cesse d'augmenter. Afin de limiter les impacts environnementaux que cela engendre, tels que l'épuisement des ressources fossiles ou des rejets de gaz à effet de serre toujours plus importants, une évolution de nos modes de transport est indispensable. Ainsi, au niveau du transport aérien, par exemple, une évolution des turboréacteurs s'avère nécessaire. La production d'énergie à partir de gaz naturel, *via* des turbines terrestres de cogénération (production d'électricité et de chauffage), est également soumise aux mêmes problématiques. En effet, l'augmentation du prix du pétrole et l'utilisation importante, à l'échelle européenne, du gaz naturel dans la production d'électricité imposent de réduire la consommation de carburant et d'optimiser les rejets de polluants, notamment les oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  (responsables des pluies acides).

Dans le cas des turboréacteurs, les solutions à court terme consistent à optimiser la combustion, notamment au niveau de l'injection de carburant. Cependant, une évolution durable passe obligatoirement par l'augmentation de la température des gaz à l'entrée de la turbine afin d'accroître le rendement global du moteur. Pour une amélioration sensible du rendement des turboréacteurs, on estime, au minimum, à  $1700^\circ\text{C}$  la température d'entrée turbine (de l'ordre de  $1200^\circ\text{C}$  sur les générations actuelles de turboréacteurs).

Pour diminuer les émissions  $\text{NO}_x$ , l'introduction de parois chaudes dans les chambres de combustion permettrait d'en homogénéiser la température et donc de mieux contrôler la combustion. La suppression du circuit de refroidissement des aubes de turbine permettrait également d'augmenter le rendement du réacteur, puisque l'air de ce circuit est prélevé dans les étages de compression.

Les pièces soumises aux plus hautes températures dans les turboréacteurs sont les aubes de turbine qui sont constituées d'un monocristal orienté d'alliage à base de nickel. Toutefois, malgré tous les progrès réalisés au cours des cinquante dernières années, ces alliages arrivent à leur limite de fonctionnement. L'optimisation cristallographique des superalliages (afin de réduire l'impact de l'inversion de matrice  $\gamma \rightarrow \gamma'$  catastrophique pour la résistance au fluage), ainsi que l'utilisation récente d'aubes refroidies et recouvertes d'une barrière thermique, permet d'augmenter la durée de vie de ces pièces. Cependant, la température maximale de fonctionnement n'excède pas  $1050 - 1100^\circ\text{C}$ .

Ces deux problématiques nécessitent d'utiliser des matériaux plus réfractaires que les alliages à base de nickel utilisés actuellement. En terme de réfractarité, les céramiques monolithiques, oxydes ou non (de type nitrures ou carbures), peuvent prétendre à être utilisées à haute température. Néanmoins, leurs propriétés mécaniques chutent rapidement au-delà de  $1300^\circ\text{C}$ , principalement à cause de phénomènes de glissement aux joints de grains. Le choix de matériaux thermostructuraux, stables à très hautes températures et présentant des propriétés

mécaniques adaptées à leur utilisation en tant qu'aubes de turbine (résistance au fluage et ténacité principalement) est donc limité.

A cet effet, l'utilisation de matériaux céramiques monocristallins pourrait ouvrir la voie à de nouvelles perspectives. En effet, même si les nitrures et les carbures ne peuvent être retenus en raison de leur température de fusion trop élevée pour préparer des monocristaux, certains oxydes monocristallins sont suffisamment réfractaires pour être utilisés à des températures supérieures à 1 500°C.

Dans ce contexte, les composés eutectiques à base d'oxydes réfractaires, élaborés par solidification dirigée, apparaissent comme une solution potentielle. En effet, ils présentent des microstructures qui restent stables jusqu'à des températures proches de leur température de fusion (souvent supérieure à 1 700°C). En outre, les phases eutectiques sont cohérentes entre elles et ne présentent aucune réactivité l'une envers l'autre. De plus, la croissance eutectique par solidification dirigée permet d'obtenir des phases eutectiques monocristallines, sans composé cristallisé ou amorphe aux interfaces. Enfin, l'association de deux phases eutectiques aux propriétés complémentaires permet d'améliorer le comportement global du système eutectique par rapport aux phases individuelles, sans prendre en compte la valeur ajoutée potentielle induite par les interfaces.

Les premiers systèmes eutectiques d'oxydes étudiés dans les années 80 présentaient des microstructures souvent très anisotropes. Leurs performances mécaniques moyennes constituaient un handicap certain pour des utilisations à haute température. Depuis la fin des années 90, des études menées sur des systèmes eutectiques préparés dans les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln représente un élément lanthanide ou l'yttrium) ont conduit à l'obtention, par solidification dirigée, de matériaux dont certaines propriétés mécaniques apparaissent prometteuses pour des applications thermomécaniques. Certaines compositions présentent ainsi des valeurs de résistance à la rupture élevées, maintenues constantes jusqu'à des températures supérieures à 1 500°C, et une très bonne tenue au fluage. Ces composites *in situ* ont la particularité de présenter des microstructures constituées d'un entrelacement tridimensionnel des deux phases eutectiques, souvent exprimée sous le terme de microstructure interconnectée.

Néanmoins, peu de travaux se sont attachés à une étude systématique de ces compositions eutectiques afin de définir les paramètres structuraux et microstructuraux pertinents responsables de ces bonnes propriétés mécaniques.

Cette étude s'est inscrite dans le prolongement des travaux initiés par N. Piquet qui, au cours de sa thèse, avait précisé les conditions d'élaboration, par solidification dirigée, de telles microstructures interconnectées et en avait déterminé les principales caractéristiques cristallographiques [Piquet, 2006]. L'extension à des systèmes ternaires (addition de  $\text{ZrO}_2$ ) avait également permis une augmentation sensible de la ténacité.

Notre travail a eu pour objectifs d'étudier les phénomènes qui interviennent lors de la rupture de ces matériaux, ou au cours de leur déformation plastique en température, afin de

comprendre le rôle spécifique de cette microstructure interconnectée sur le comportement mécanique des systèmes eutectiques préparés.

Dans ce contexte, notre démarche a consisté, dans un premier temps, à élaborer, par un procédé de fusion/solidification unique, plusieurs compositions eutectiques binaires et ternaires, puis à retenir, pour la suite de cette étude, celles qui, d'un point de vue microstructural (taille des domaines de phase, absence de défauts, homogénéité cristalline), semblaient les plus intéressantes pour de bonnes performances mécaniques. Ces résultats font l'objet du chapitre 3.

Dans un deuxième temps, le comportement à la rupture des systèmes eutectiques sélectionnés a été étudié et interprété en considérant les contraintes résiduelles présentes au sein de la microstructure (chapitre 4).

Enfin, les deux derniers chapitres sont consacrés à l'étude de la déformation plastique à haute température de ces composites *in situ*. Les résultats des expériences de fluage, réalisées en compression à charge constante, sont présentés dans le chapitre 5. Le chapitre 6 vise à corréler ces résultats avec les différents paramètres microstructuraux et à proposer un mécanisme de déformation en s'appuyant sur une étude en microscopie électronique en transmission effectuée *post mortem* sur les éprouvettes déformées.





# Chapitre 1 : Etat de l'art

## 1.1 Objectifs du chapitre

Dans ce premier chapitre, il nous a paru important de rappeler un certain nombre de points marquants concernant les céramiques eutectiques élaborées par solidification dirigée. Ainsi, quelques éléments fondamentaux relatifs à la solidification des systèmes eutectiques seront abordés, puis les principaux résultats obtenus au cours des dernières années sur les composites céramiques *in situ* seront résumés.

## 1.2 Elaboration de systèmes eutectiques à base d'oxydes par solidification dirigée

Les systèmes eutectiques préparés par solidification dirigée peuvent être définis comme des matériaux composites, obtenus *in situ*, constitués de deux phases monocristallines, et présentant une microstructure complexe et homogène qui est à l'origine de leurs propriétés. De ce fait, une grande partie des recherches menées sur ces matériaux a eu pour objectifs de comprendre les relations liant microstructure et propriétés, et maîtriser les conditions de croissance permettant d'obtenir les microstructures désirées, en vue d'applications spécifiques.

D'une manière générale, les propriétés d'un matériau composite peuvent présenter un caractère de type somme ou produit des propriétés des phases constituantes. Dans le premier cas (somme), seules la fraction volumique des phases et leur distribution spatiale modifient les propriétés qui sont, de toute façon, limitées par les propriétés intrinsèques de chacune des phases (comme par exemple, la densité, la rigidité, ou la conductivité électrique). Dans le second cas (produit), les propriétés sont modifiées par l'interaction des phases aux interfaces, et peuvent dépendre de facteurs tels que la périodicité, ou la dimension des phases (par exemple, les interférences optiques, ou la dureté). En résumé, les propriétés mécaniques ou

fonctionnelles des eutectiques préparés par solidification dirigée seront fortement dépendantes de la microstructure (morphologie, forme et dimension des phases) obtenue au cours de l'étape de solidification.

Dans ce paragraphe, après un bref panorama historique des eutectiques *in situ*, les principes qui contrôlent la croissance eutectique au cours du procédé de fusion/solidification seront décrits.

### 1.2.1 Systèmes eutectiques oxyde – oxyde

De nombreuses études ont été menées sur les composites *in situ* à base d'oxydes, à partir de la fin des années 70. Ces premiers travaux visaient à l'obtention de microstructures eutectiques régulières (fibreuse ou lamellaires), et de nombreux résultats furent obtenus dans des systèmes à base d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgAlO}_4$  ou  $\text{CaO}$ . Ces recherches, souvent à caractère fondamental, permirent de définir les conditions d'obtention des microstructures et de caractériser, jusqu'à l'échelle atomique, les interfaces [Ashbrook, 1977 ; Revcolevschi, 1988].

En vue d'applications thermomécaniques, un certain nombre d'études a concerné plus particulièrement des eutectiques à base d'alumine, le saphir présentant un excellent comportement en fluage, selon son axe c. Le système pseudo-binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  fut plus spécifiquement étudié, l'ajout d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  permettant d'ajuster la forme cristallographique de la phase zircon (cubique ou quadratique). Cependant, jusqu'à ces dix dernières années, les performances thermomécaniques des composites eutectiques *in situ* restaient modestes : ces composés présentaient des caractéristiques trop rédhibitoires (contraintes résiduelles élevées, microstructures très anisotropes) pour envisager une utilisation en tant que matériaux de structure.

Les résultats encourageants obtenus plus récemment au JUTEM<sup>1</sup> par Waku [Waku, 1997], sur le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , ont réactivé l'intérêt porté à ces matériaux. En effet, depuis ces travaux préliminaires, les composites céramiques, élaborés par solidification dirigée, préparés dans les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (où Ln représente un élément lanthanide ou l'yttrium), ont reçu une attention particulière. Ces composites *in situ*, associant un aluminat de lanthanide de structure grenat ou pérovskite (selon l'élément lanthanide utilisé) à une phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , présentent en effet des propriétés mécaniques remarquables pour des matériaux à base d'oxydes [Waku, 1998b]. D'autres travaux, visant à améliorer certaines propriétés (par exemple, la ténacité), ont été également développés, en étendant les recherches à des systèmes eutectiques ternaires [Pastor, 2001 ; Piquet, 2006].

---

<sup>1</sup> Japan Ultra-high Temperature Materials Research Center, Ube, Japon

## 1.2.2 Rappels concernant la croissance eutectique couplée

Un des aspects cruciaux dans l'étude des systèmes eutectiques est la compréhension de la croissance eutectique. Les travaux de Zener [Zener, 1946] puis Tiller [Tiller, 1958], sur des systèmes métalliques, ont permis de poser les bases de la compréhension de ce type de croissance, qui a, depuis, été largement développé dans la littérature [Kurz, 1989 ; Magnin, 1991 ; Hecht, 2004].

Ces travaux ont montré que deux types de croissance eutectique peuvent avoir lieu [Rutter, 1977] :

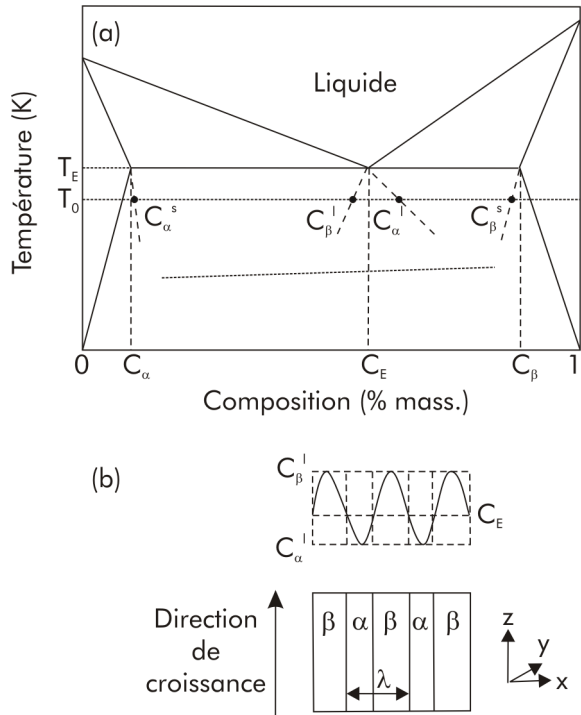
- La croissance couplée, pendant laquelle les phases eutectiques forment un front de solidification commun, plan et isotherme, qui conduit généralement à des microstructures lamellaires ou fibreuses,
- La croissance eutectique non couplée, pour laquelle les phases solides se forment indépendamment, c'est-à-dire qu'une phase croît dans le liquide avant l'autre, qui comble l'espace laissé libre. L'interface solide/liquide est dans ce cas non plane, et non isotherme.

La caractéristique principale des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  étudiés est la croissance couplée des phases eutectiques. Ce paragraphe a pour objet d'en décrire les principes majeurs.

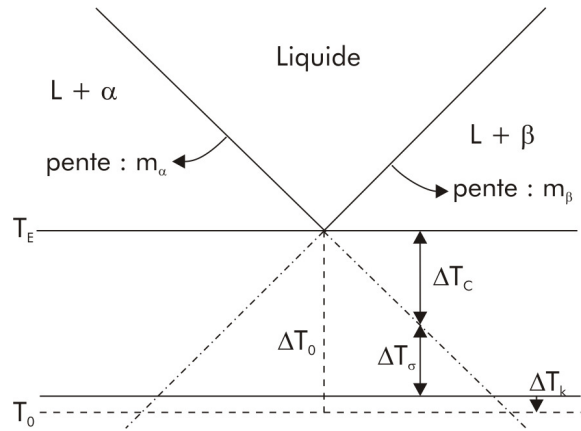
### 1.2.2.1 Principe de la croissance eutectique

La figure 1.1a schématise le processus de formation d'une microstructure d'un système eutectique binaire  $\alpha$  -  $\beta$ . Ce processus peut se résumer de la manière suivante : lorsque la température de croissance  $T_0$  est inférieure à la température eutectique  $T_E$  (situation de surfusion), la force motrice de la croissance des phases  $\alpha$  et  $\beta$  provient de la réduction d'énergie libre du liquide, de composition  $C_E$ . La cristallisation de  $\alpha$  et  $\beta$  conduit à un équilibre entre les phases solides de compositions  $C_\alpha^S$  et  $C_\beta^S$ , et la phase liquide. Pour cristalliser à leurs compositions respectives, les phases solides rejettent l'autre soluté dans le liquide. La composition du liquide, devant le front de solidification, n'est, par conséquent, plus constante (voir figure 1.1b), et sa composition varie entre  $C_\alpha^L$  et  $C_\beta^L$ .

Ces valeurs limites sont imposées par les phénomènes de diffusion de matière qui interviennent parallèlement au front de solidification (soit dans les directions  $x$  et  $y$ ). Cependant, les gradients de composition,  $\Delta C = C(z) - C_E$  (pour les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ ), diminuent de manière exponentielle selon  $z$ , ce qui conduit à l'introduction d'une couche limite  $\delta_c$ , définie à partir du coefficient de diffusion des solutés dans le liquide  $D$  et de la vitesse de croissance  $v$ , selon la relation  $\delta_c = 2D/v$ . La croissance couplée est produite par la compétition entre les flux de diffusion latéraux (selon  $x$  et  $y$ ), de grandeur caractéristique  $\lambda$ , et le flux perpendiculaire au front de croissance, de grandeur caractéristique  $\delta_c$ .



**Figure 1.1** (a) Schéma d'un diagramme d'équilibre binaire présentant un point eutectique  $C_E$  – (b) Profil de composition dans le liquide, en avant du front de solidification.



**Figure 1.2** Représentation schématique des contributions des surfusions, chimique  $\Delta T_C$ , de courbure  $\Delta T_\sigma$  et cinétique  $\Delta T_k$  sur la surfusion totale  $\Delta T_0$ .

### 1.2.2.2 Influence de la surfusion

La surfusion, définie par l'écart de température  $\Delta T_0$  entre la température eutectique  $T_E$  et la température de croissance  $T_0$ , peut se décomposer en trois termes :

$$\Delta T_0 = \Delta T_C + \Delta T_\sigma + \Delta T_k \quad (1.1)$$

où  $\Delta T_C$  est la surfusion d'origine chimique,  $\Delta T_\sigma$  la surfusion provenant de la courbure des interfaces solide/liquide et  $\Delta T_k$  la surfusion cinétique (liée à la vitesse de solidification). Cette expression est schématisée en figure 1.2.

Pour chaque phase, le terme de surfusion chimique dépend directement de l'écart à la composition selon la relation :

$$\Delta T_C = -m_i \Delta C \quad (1.2)$$

où  $m_i$  est la pente du liquidus de la phase  $i$  ( $i = \alpha$  ou  $\beta$ ). Dans le cas où les phases  $\alpha$  et  $\beta$  possèdent la même densité, le gradient de composition, et par conséquent le terme de surfusion chimique, peut s'exprimer comme une fonction périodique selon  $x$ , de période  $\lambda$  [Jackson, 1966 ; Zheng, 2000].

Le terme de surfusion lié à la courbure des phases provient de la présence de points triples, solide  $\alpha$  – solide  $\beta$  – liquide, sur le front de solidification, qui courbent l'interface solide/liquide, localement, devant chaque lamelle. Cette courbure peut être assimilée à un effet de capillarité et est inversement proportionnelle au rayon de courbure de l'interface [Jackson, 1966]. Une autre expression du terme de surfusion de courbure peut s'écrire [Llorca, 2006], pour une phase  $i$  ( $i = \alpha$  ou  $\beta$ ) :

$$\Delta T_{\sigma,i} = \frac{2\Gamma_i \sin(\theta_i)}{t_i} \quad (1.3)$$

où  $\Gamma_i$  est le coefficient de Gibbs-Thomson, et  $t_i$  l'épaisseur de la lamelle.  $\theta_i$  est l'angle au point triple qui est défini par les conditions d'équilibre

$$\gamma_\alpha \cos(\theta_\alpha) = \gamma_\beta \cos(\theta_\beta) \text{ et } \gamma_\alpha \sin(\theta_\alpha) + \gamma_\beta \sin(\theta_\beta) = \gamma_{\alpha\beta} \quad (1.4)$$

avec  $\gamma_i$  l'énergie d'interface liquide/solide de la phase  $i$  et  $\gamma_{\alpha\beta}$  l'énergie d'interface solide/solide (voir figure 1.3).

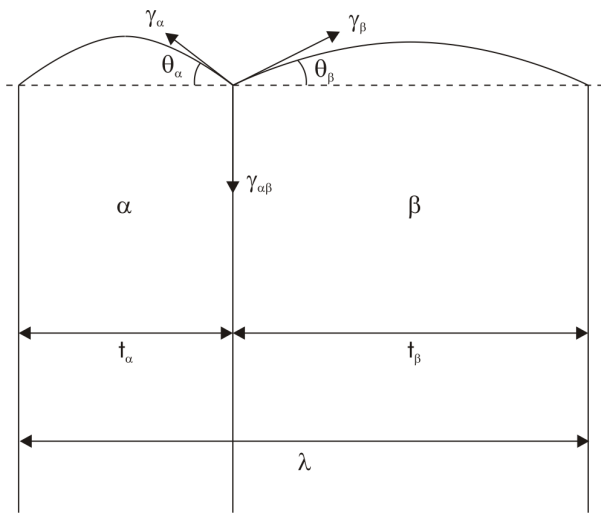
La figure 1.3 indique que le terme de surfusion dû à la courbure des interfaces liquide/solide  $\Delta T_\sigma$  provient en fait d'une augmentation de l'énergie d'interfaces du système. D'autre part, le terme de surfusion lié à la vitesse de solidification  $\Delta T_k$  est négligeable par rapport aux deux termes que nous venons de détailler. Les évolutions des termes de surfusion  $\Delta T_C$  et  $\Delta T_\sigma$  sont représentées sur la figure 1.4, dans le cas de fractions volumiques égales (soit  $t_\alpha = t_\beta$ ). Le terme de surfusion chimique  $\Delta T_C$  diminue lorsque  $\lambda$  augmente. Par contre, le terme de surfusion lié à la courbure des interfaces  $\Delta T_\sigma$  augmente avec  $\lambda$ , c'est-à-dire que pour des  $\lambda$  grands (lamelles épaisses), la diffusion contrôle la croissance, alors que pour des faibles valeurs de  $\lambda$  lamelles fines, c'est la capillarité. Les évolutions de  $\Delta T_C$  et  $\Delta T_\sigma$  engendrent une surfusion minimale,  $\Delta T_{\min}$ , pour une valeur de  $\lambda$  donnée.

D'après Zener [Zener, 1946] puis Hunt et Jackson [Hunt, 1966], la croissance eutectique intervient précisément lorsque la surfusion est minimale. Dans ces conditions, il est alors possible d'écrire :

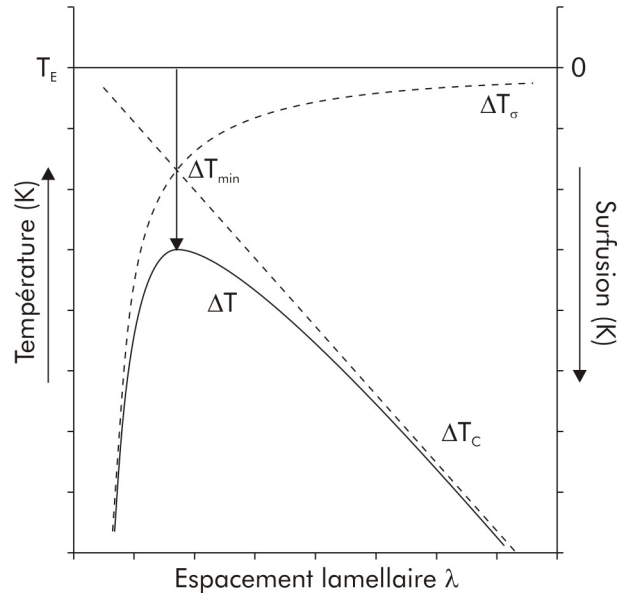
$$v \cdot \lambda^2 = k_1 \quad (1.5)$$

$$\lambda \cdot \Delta T_{\min} = k_2 \quad (1.6)$$

L'équation (1.5) relie, dans les conditions de croissance eutectique couplée, l'espacement lamellaire à la vitesse de solidification. Elle n'est cependant valable que si la longueur de diffusion dans le liquide est plus grande que l'espacement lamellaire, ce qui n'est vérifié que pour des vitesses de croissance faibles.



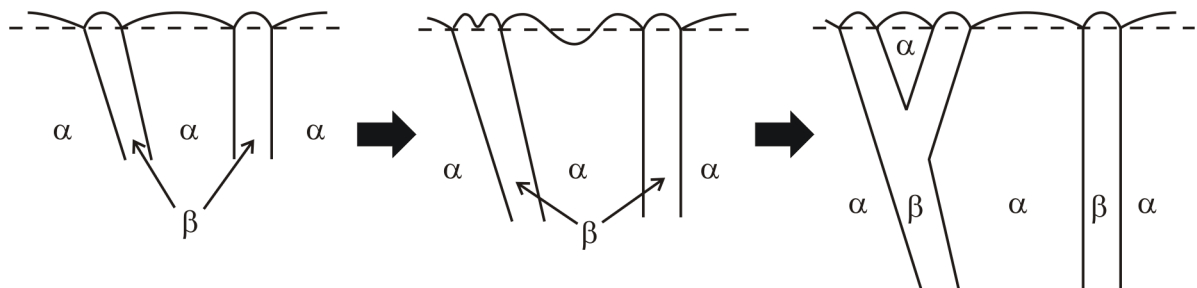
**Figure 1.3** Interfaces liquide/solide dans le cas d'un eutectique à structure lamellaire en équilibre mécanique.



**Figure 1.4** Evolution des termes de surfusion, chimique  $\Delta T_c$  et de courbure  $\Delta T_\sigma$ , en fonction de l'espacement lamellaire  $\lambda$  : la somme de ces deux contributions,  $\Delta T$ , conduit à une surfusion minimale  $\Delta T_{\min}$ .

### 1.2.2.3 Conditions nécessaires à la croissance eutectique couplée

La croissance couplée, qui intervient dans des conditions proches de celles décrites dans le paragraphe précédent, permet d'obtenir des structures eutectiques régulières. La structure peut s'adapter à des instabilités de croissance locales grâce au phénomène de « branching ». Au cours de ce phénomène, les lamelles ou les bâtonnets peuvent changer de direction de croissance, ou se regrouper, afin de rattraper les conditions de surfusion minimale (voir figure 1.5).



**Figure 1.5** Exemple de « branching » : deux lamelles de phase  $\beta$  s'éloignent, ce qui déstabilise le front de croissance devant les lamelles de phase  $\alpha$  dans un premier temps, puis devant les lamelles de phase  $\beta$ . Si le système le permet, la lamelle de phase  $\beta$ , dont le front de solidification est déstabilisé, se divise en deux pour que le système revienne à un état proche de l'équilibre, avec un front de solidification plan.

Cela permet une certain degré de liberté dans les conditions de croissance. Cependant, pour certains systèmes, le phénomène de « branching » peut être perturbé : tout d'abord, si une des phases eutectiques présente une croissance selon des directions cristallographiques très privilégiées, les changements de directions de croissance des lamelles seront difficiles. Ce phénomène, très fréquent pour les croissances d'oxydes, conduit à des instabilités du front de croissance, et donc à des espacements lamellaires irréguliers. Une autre difficulté qui entrave le phénomène de « branching » est un éventuel écart à la composition eutectique, qui peut conduire à des croissances cellulaire ou dendritique.

En pratique, trois paramètres contrôlent la croissance eutectique couplée, et par conséquent, la présence d'un front de solidification macroscopiquement plan :

- La vitesse de solidification  $v$ ,
- Le gradient thermique de solidification  $G_T$ ,
- L'écart à la composition eutectique  $\Delta C$ .

Il a été démontré expérimentalement [Peña, 2002 ; Piquet, 2006], dans le cas des systèmes eutectiques oxydes étudiés, que, pour un gradient thermique et un écart à la composition donnés, le front de croissance est plan jusqu'à une certaine vitesse de solidification critique  $v_c$ , à partir de laquelle des cellules commencent à apparaître au sein de la microstructure. Si la vitesse de solidification est encore augmentée, des dendrites de la phase majoritaire apparaissent.

Ceci revient à considérer un rapport critique gradient thermique sur vitesse de solidification : la croissance reste couplée tant que les conditions expérimentales induisent un rapport inférieur au rapport critique (voir équation 1.7).

$$\frac{G_T}{v} < \left( \frac{G_T}{v} \right)_{\text{critique}} \quad (1.7)$$

Ainsi, pour que la croissance couplée puisse avoir lieu, il faut que la vitesse de solidification soit suffisamment faible, ou que le gradient thermique de solidification soit très important.

### 1.2.3 Techniques d'élaboration

Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent, la croissance homogène des systèmes eutectiques est intimement liée à la présence d'une interface liquide/solide plane, à l'échelle microscopique et à l'échelle macroscopique. En effet, il est primordial d'éviter une surfusion chimique trop importante (qui conduit à l'obtention de dendrites) ou une déstabilisation du front de solidification (qui entraîne l'apparition d'une structure colonnaire). En pratique, ces conditions, similaires à celles requises pour l'élaboration de monocristaux, imposent de travailler avec un gradient thermique élevé dans la direction de solidification.



Les techniques d'élaboration disponibles pour la croissance eutectique peuvent être classées en deux catégories :

- Les méthodes pour lesquelles la fusion et la croissance s'effectuent dans un creuset,
- Les méthodes de tirage à partir d'un ménisque liquide.

Parmi les méthodes utilisant un creuset, la méthode Bridgman est la plus courante. Elle permet l'élaboration de lingots de dimensions assez grandes (la seule limitation est la taille du creuset). Le liquide eutectique est disposé dans un creuset de métal hautement réfractaire (molybdène, tungstène), qui est généralement chauffé par un suscepteur en graphite, lui-même chauffé par induction. La solidification dirigée s'établit lorsque le creuset est translaté en dehors de la zone chaude du four. Les gradients thermiques généralement obtenus dans les fours de type Bridgman sont inférieurs à  $10^2 \text{ K.cm}^{-1}$ , et les vitesses de solidification doivent par conséquent être assez faibles ( $< 50 \text{ mm.h}^{-1}$ ), de manière à éviter une croissance colonnaire. Ces conditions de croissance conduisent alors à des dimensions de phases plutôt grandes – voir équation (1.5).

La méthode Czochralski est assez similaire à la méthode Bridgman, à la différence que le composé eutectique est tiré à partir du mélange liquide.

Des gradients thermiques beaucoup plus importants, accompagnés de vitesses de solidification plus rapides, sont atteints pour des méthodes de zone fondue. En effet, pour ces techniques d'élaboration, qui ne font intervenir qu'un faible volume de liquide, des gradients thermiques de l'ordre de  $10^3$  à  $10^4 \text{ K.cm}^{-1}$  sont obtenus selon la méthode de chauffage (chauffage laser, par concentration de rayonnements ou par induction HF) [Peña, 2002]. Il en résulte des microstructures beaucoup plus fines – voir équation (1.5) – que celles obtenues avec la méthode Bridgman, par exemple [Sayir, 2000 ; Argon, 2001 ; Farmer, 2002].

Les relations, rappelées dans le paragraphe 1.2.2, entre les paramètres de croissance et la taille de la microstructure imposent des limites à la croissance eutectique. Le fait que les techniques d'élaboration ne permettent pas les mêmes conditions de croissance ajoute à ces limites une forte dépendance de la taille de la microstructure, ainsi que de sa morphologie, en fonction de la technique choisie.

### **1.3 Structures des céramiques eutectiques élaborées par solidification dirigée**

Les solides eutectiques préparés par solidification dirigée ont la particularité de posséder une microstructure fine, avec des interfaces propres, c'est-à-dire sans couche intermédiaire vitreuse (interphase), et des phases en relation d'épitaxie. Selon les conditions d'élaboration mises en œuvre, une grande variété de morphologies de microstructure, qui contrôle les propriétés des matériaux sera également accessible.

L'objet de ce paragraphe est ainsi de rappeler brièvement les travaux qui ont porté sur la caractérisation structurale des céramiques eutectiques élaborées par solidification dirigée à partir des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  (-  $\text{ZrO}_2$ ), avec principalement  $\text{Ln} = \text{Y}$ . Les résultats relatifs à la caractérisation microstructurale ainsi que ceux concernant la cristallographie de ces matériaux y seront donc présentés.

### 1.3.1 Microstructures des composites eutectiques élaborés par solidification dirigée

#### 1.3.1.1 Les différents types de microstructures eutectiques

Chacune des phases eutectiques croît avec ses propres caractéristiques thermodynamiques. En pratique, cela se traduit par l'adoption d'une croissance facettée (certaines directions cristallographiques sont privilégiées pendant la croissance cristalline) ou non facettée (pas de direction de croissance privilégiée) [Kurz, 1989]. Hunt et Jackson [Hunt, 1966] ont proposé un critère pour prédire la structure des composés eutectiques, en se basant sur une classification empirique des cristaux monophasés selon leur mode de croissance, en fonction du paramètre de rugosité de surface  $\alpha$ . Ce paramètre  $\alpha$  peut s'écrire de la manière suivante :

$$\alpha = \xi \frac{\Delta S_f}{R} \quad (1.8)$$

où  $\xi$  est un facteur cristallographique sans dimension, proche de 1,  $\Delta S_f$  l'entropie de fusion du cristal considéré et  $R$  la constante des gaz parfaits.

Si  $\alpha$  est supérieur à 2, l'interface liquide/solide est plane, et le cristal présentera un mode de croissance facettée. Par contre, si  $\alpha$  est inférieur à 2, l'interface liquide/solide est beaucoup plus rugueuse, et la croissance sera non facettée.

Hunt et Jackson ont postulé que la morphologie de la microstructure eutectique dépendait de l'entropie de fusion des phases eutectiques. Ils ont ainsi proposé une classification qui permet de prédire la microstructure de solides eutectiques binaires selon le type de croissance adopté par chaque phase eutectique :

- Si les deux phases présentent un paramètre  $\alpha$  inférieur à 2 (croissance non facettée pour les deux phases), la croissance eutectique sera couplée, et la structure eutectique sera fibreuse ou lamellaire,
- Si une des deux phases seulement présente un paramètre  $\alpha$  inférieur à 2 (croissance facettée / croissance non facettée), la structure eutectique sera irrégulière, mais la croissance eutectique toujours couplée,

- Enfin, si les deux phases présentent un paramètre  $\alpha$  supérieur à 2 (croissance facettée pour les deux phases), les deux phases cristallisent indépendamment l'une de l'autre, ce qui induit une croissance eutectique qui n'est plus couplée.

Ce dernier type de croissance est commun pour les matériaux non métalliques, car ils possèdent généralement des entropies de fusion élevées. Toutefois, la classification de Hunt et Jackson ne s'applique pas forcément à tous les systèmes eutectiques céramiques [Stubican, 1981]. Viechnicki et Schmid ont par exemple réussi à obtenir, pour le système eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , des microstructures colonnaires en utilisant un four Bridgman [Viechnicki, 1969].

### 1.3.1.2 Morphologies des microstructures des céramiques eutectiques élaborées à partir des systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$

Même si le paramètre  $\alpha$  – voir équation (1.8) – n'est pas connu pour la majorité des phases étudiées dans ce travail, les matériaux oxydes montrent, généralement, une forte tendance à la croissance cristalline facettée, due à leur entropie de fusion très élevée (voir tableau 1.1).

La tendance d'une phase donnée à développer des facettes peut être établie expérimentalement en observant, pour des compositions hors eutectique, la morphologie des domaines de phase primaires [Farmer, 2002].

Des facettes sont toujours observées dans le cas de l'alumine et des aluminates de terres rares, indiquant ainsi que ces phases possèdent des entropies de fusion élevées. Cette tendance à produire des facettes indique que pour des compositions eutectiques, des structures irrégulières seront obtenues.

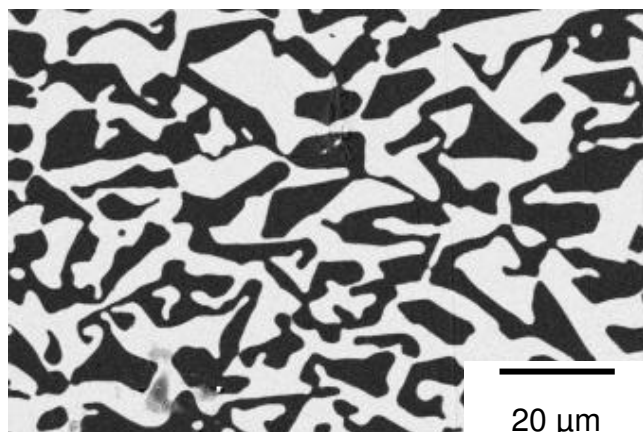
Composé	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{MgO}$	$\text{NiO}$	$\text{CoO}$	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
$\Delta H_{\text{fusion}}/RT_{\text{fusion}}$	5,75	3,55	3,01	2,94	3,15	9,82	36,08

**Tableau 1.1** Valeurs d'entropies de fusion de quelques matériaux oxydes [Fabrichnaya, 2001 ; Llorca, 2006].

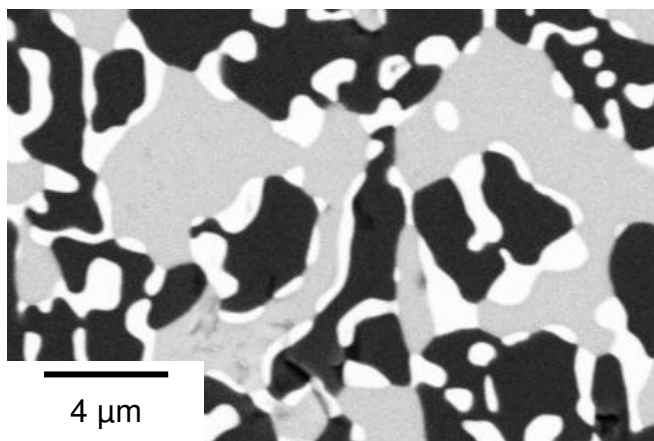
L'exemple le plus frappant de microstructure irrégulière concerne le composite eutectique élaboré par solidification dirigée associant une phase alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à un aluminat d'yttrium  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG). Ce composite *in situ*, dont une micrographie est représentée figure 1.6, présente une microstructure constituée d'un réseau tridimensionnel, isotrope et interconnecté.

L'extension aux systèmes eutectiques ternaires par ajout de zirconne permet d'affiner les domaines de phases, comme l'indique la figure 1.7. Malgré l'affinement constaté de la microstructure, les phases alumine et grenat ou pérovskite gardent leur caractère interconnecté. La phase zirconne se présente en effet sous la forme d'une fine dispersion de

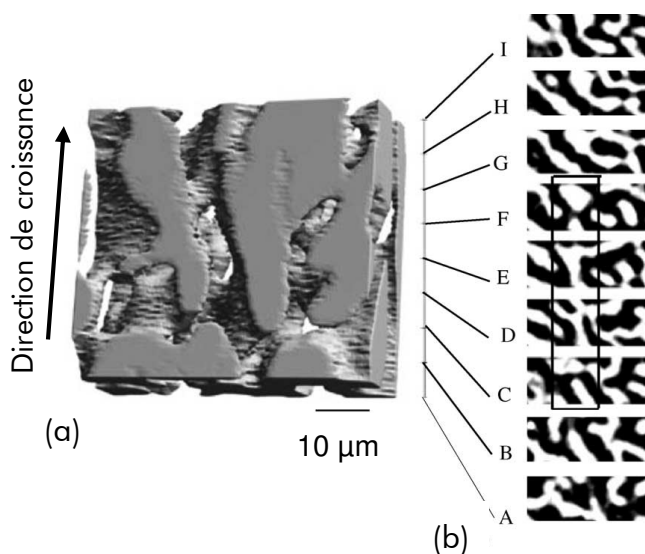
nodules, localisés essentiellement aux interfaces entre les deux autres phases. Les interfaces entre les phases eutectiques présentent de grands domaines facettés.



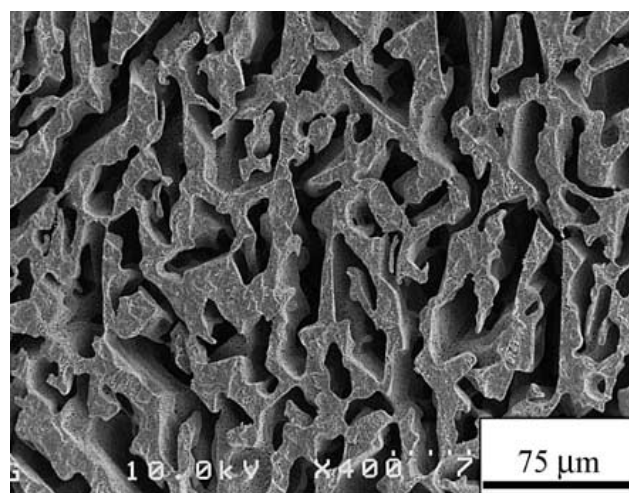
**Figure 1.6** Microstructure typique d'un composite *in situ* de composition eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  élaboré par solidification dirigée (Four à image - vitesse de solidification :  $5 \text{ mm.h}^{-1}$ ) [Piquet, 2006]<sup>2</sup>.



**Figure 1.7** Microstructure typique d'un composite *in situ* de composition eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{ZrO}_2$  élaboré par solidification dirigée (Four Bridgman - vitesse de solidification :  $14 \text{ mm.h}^{-1}$ ) [Piquet, 2006]<sup>3</sup>.



**Figure 1.8** (a) Image 3D de la microstructure du composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$  obtenue par tomographie X – (b) Séquence de coupes perpendiculaires à la direction de croissance<sup>4</sup> [Yasuda, 2005].



**Figure 1.9** Micrographie MEB de la morphologie des domaines de phases YAG dans le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$  [Nakagawa, 2005].

<sup>2</sup> La phase alumine apparaît en noir.

<sup>3</sup> La phase alumine apparaît en noir, et la zircone en blanc.

<sup>4</sup> L'alumine apparaît en blanc.

Plusieurs études récentes ont démontré le caractère continu et tridimensionnel de cette microstructure. Yasuda *et al.* [Yasuda, 2005] ont, par exemple, utilisé la tomographie des Rayons X à haute résolution pour montrer la continuité des domaines de chaque phase (voir figure 1.8). Nakagawa *et al.* [Nakagawa, 2005] ont, eux, observé le squelette de la phase YAG (voir figure 1.9), après avoir éliminé la phase alumine par un recuit à haute température en présence de graphite. De tels recuits effectués sous air, à des températures supérieures à 1500°C, permettent la formation d'oxycarbures d'aluminium très volatils [Folomeikin, 2006a ; Folomeikin, 2006b]. Néanmoins, la modélisation de la génération de ce type de microstructures n'a, pour l'instant, été que très peu étudiée [Kaiden, 2002]. Les travaux de Kaiden *et al.*, qui reposent sur un modèle basé sur une représentation cellulaire du matériau solidifié, reproduisent assez bien les microstructures observées pour certains systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln représentant un élément lanthanide ou l'yttrium).

Pour plusieurs systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ , la solidification dirigée conduit à l'obtention de microstructures interconnectées associant une phase alumine à un aluminate de terre rare, comme celle présentée figure 1.6. Ces différents systèmes présentent tous une microstructure constituée d'un réseau interconnecté des deux phases. Quelques différences au niveau des dimensions des domaines de phases, ainsi qu'au niveau de la morphologie des interfaces, existent néanmoins d'un composite *in situ* à l'autre [Waku, 1997 ; Piquet, 2006]. En particulier, pour l'élément Y, les domaines de phases montrent des dimensions trois à cinq fois plus importantes que pour les autres systèmes.

### 1.3.1.3 Influence des conditions d'élaboration sur la microstructure

La relation (1.5) indique que, pour un gradient thermique dans la direction de solidification donné, la modification de la vitesse de solidification va influencer, dans un premier temps, la taille de la microstructure. Si la modification de la vitesse entraîne un éloignement des conditions de croissance couplée (voir figure 1.4), la morphologie de la microstructure peut également évoluer.

Cet effet a été mis en évidence par Piquet [Piquet, 2005 ; Piquet, 2006], pour les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  élaborés à l'aide d'un four à image. Un léger affinement de la microstructure pour des vitesses de solidification inférieures à 20  $\text{mm.h}^{-1}$  a été observé. Puis, au-delà de 30  $\text{mm.h}^{-1}$ , le mode de croissance change, en passant à une croissance colonnaire. Les microstructures obtenues avec ces vitesses d'élaboration restent assez grossières (voir figure 1.6). Le gradient thermique limite donc l'utilisation de ce moyen d'élaboration à des vitesses de solidification assez faibles. Pour élaborer des céramiques eutectiques présentant une microstructure plus fine, l'utilisation de méthodes disposant de gradients thermiques plus élevés se révèle nécessaire. Plusieurs études ont ainsi porté sur l'élaboration de composites céramiques *in situ* dont la fusion a été réalisée par chauffage laser [Calderon-Moreno, 2004a ; Calderon-Moreno, 2004b ; Calderon-Moreno, 2005]. Ce mode de chauffage offre l'accès, comme indiqué au paragraphe 1.2.3, à des gradients thermiques très élevés dans la direction de solidification, tout en conservant une croissance couplée des phases eutectiques. Dans de

telles conditions, des microstructures beaucoup plus fines que celle présentée figure 1.6 sont accessibles pour les mêmes systèmes de départ. Certains travaux ont ainsi montré la possibilité de conserver une croissance couplée pour des vitesses de solidification de l'ordre de plusieurs centimètres par heure [Peña, 2006].

Toutefois, si le chauffage laser permet un gradient thermique élevé dans la direction de solidification, et donc l'obtention de microstructures affinées, il induit également des gradients thermiques élevés dans le plan du front de solidification. Ainsi, les échantillons élaborés par cette méthode sont obligatoirement de très faible diamètre (au maximum 1,5 mm) [Su, 2007 ; Su, 2008a ; Su, 2008b].

Très récemment, Harada *et al.* [Harada, 2008] ont pu obtenir des microstructures similaires à celles provenant d'une élaboration par fusion laser, mais en utilisant un procédé d'élaboration différent. Ce procédé consiste à élaborer un verre à la composition eutectique désirée par fusion, puis trempe. Le matériau amorphe ainsi obtenu est alors broyé puis fritté par SPS (Spark Plasma Sintering). Dans ce cas, le caractère monocristallin de la microstructure est perdu, à l'échelle de l'échantillon, mais une structure interconnectée submicronique apparaît au sein des grains.

### 1.3.2 Cristallographie des composites *in situ*

Un aspect important des céramiques à base d'oxydes élaborées par solidification dirigée concerne leur cristallographie. En effet, les phases eutectiques monocristallines cristallisent préférentiellement selon des directions cristallographiques bien définies. Ces directions ne correspondent pas forcément aux directions de croissance facile de chaque phase considérée séparément, mais s'adaptent pour vérifier des conditions d'énergie interfaciale minimale. La stabilité des composés eutectiques, ainsi que la majorité de leurs propriétés physiques, dépendent des propriétés interfaciales. Ainsi, la caractérisation des interfaces (à la fois structurale et chimique) et la détermination des relations d'orientation entre les phases eutectiques oxydes se révélaient nécessaires.

#### 1.3.2.1 Directions de croissance et relations d'orientation

Les relations cristallographiques entre les phases eutectiques sont définies par deux critères :

- Le plan d'interface, défini par les plans  $(h_1k_1l_1)_\alpha$  et  $(h_1k_1l_1)_\beta$  qui lui sont parallèles,
- La direction de croissance définie par les directions  $[h_2k_2l_2]_\alpha$  et  $[h_2k_2l_2]_\beta$ .

Ces informations peuvent être obtenues par microscopie électronique par transmission (MET), en effectuant des clichés de diffraction en sélection d'aire au niveau des interfaces. Des observations effectuées sur des lames minces découpées perpendiculairement à la direction de croissance permettent d'obtenir à la fois les directions de croissance de chacune

des phases, et, par superposition des réseaux réciproques, les directions cristallographiques communes aux deux structures cristallines.

Les relations d'orientation des eutectiques oxydes suivent les règles générales qui ont été établies pour différents systèmes céramiques [Stubican, 1981 ; Revcolevschi, 1988 ; Mazerolles, 2005 ; Llorca, 2006] : l'interface se caractérise par une minimisation de l'énergie interfaciale (paramètres cristallins et orientations des réseaux des phases eutectiques) et l'équilibre des charges ioniques (pour atteindre la neutralité de l'interface). D'après ces études, les principes suivants ont été dégagés :

- Les directions de croissance eutectique correspondent à des directions cristallographiques bien définies, et sont liées aux relations d'orientation entre les phases (qui sont uniques dans la majorité des cas),
- Des réseaux parfaitement alignés produisent des interfaces planes : les interfaces correspondent généralement à des arrangements denses,
- Le mode de croissance est généralement imposé par la phase majoritaire.

Cependant, il est possible de rencontrer des écarts de quelques degrés par rapport à des directions cristallographiques simples [Sakata, 2005]. Ces écarts peuvent être causés soit par des contraintes liées à un meilleur accord des structures, d'un point de vue énergétique, soit à des variations locales des conditions de croissance [Waku, 1998d].

Quelques exemples de ces relations d'orientation sont donnés pour différents systèmes dans le tableau 1.2. Y figurent, notamment, des relations concernant les microstructures tridimensionnelles de certains systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Les règles générales énoncées précédemment sont bien vérifiées dans le cas des microstructures fibreuses ou lamellaires. Pour les microstructures interconnectées, la direction de croissance préférentielle de l'alumine, observée pour nos échantillons, est  $[01\bar{1}0]$ , et la direction de la seconde phase est probablement imposée par les relations d'orientation aux interfaces. Les résultats obtenus sur l'eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  confirment cette hypothèse, puisque la direction de croissance de la phase grenat est différente de celle de l'eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, alors que les directions de croissance et les relations d'orientation des phases alumine et zircon correspondent, elles, à celles observées dans le système binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$ .

Système eutectique	Morphologie <sup>5</sup>	Directions de croissance	Relations d'orientation	Référence
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub>	fib.	$[01\bar{1}0]_A // [001]_Z$	$(2\bar{1}\bar{1}0)_A // (100)_Z$	[Mazerolles, 1986]
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - MgO	fib.	$[111]_{MgO} // [111]_M$	–	[Stubican, 1981]
MgO - ZrO <sub>2</sub>	fib.	$[\bar{1}\bar{1}0]_M // [\bar{1}\bar{1}0]_Z$	$(111)_M // (111)_Z$	[Echigoya, 1985]
CaZrO <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub>	lam.	$[110]_Z // [011]_C$	$(\bar{1}\bar{1}0)_Z // (100)_C$	[Mazerolles, 2005]
NiO - ZrO <sub>2</sub>	lam.	$[100]_Z // \approx [\bar{1}\bar{1}0]_N$	$(002)_Z // (111)_N$	[Revcolevski, 1993]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG	int.	$[\bar{1}\bar{1}00]_A // [\bar{1}\bar{1}11]_Y$	$(0001)_A // (\bar{1}\bar{1}2)_Y$	[Frazer, 2001]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP	int.	$[01\bar{1}0]_A // [0\bar{1}0]_G$	$[2\bar{1}\bar{1}0]_A // [112]_G$	[Mazerolles, 2005]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG - ZrO <sub>2</sub>	int.	$[10\bar{1}0]_A // [001]_Y$ $[10\bar{1}0]_A // [001]_Z$	$(0001)_A // (100)_Z$ $(0001)_A // (100)_Y$	[Piquet, 2006]

**Tableau 1.2** Cristallographie de quelques céramiques eutectiques élaborées par solidification dirigée.

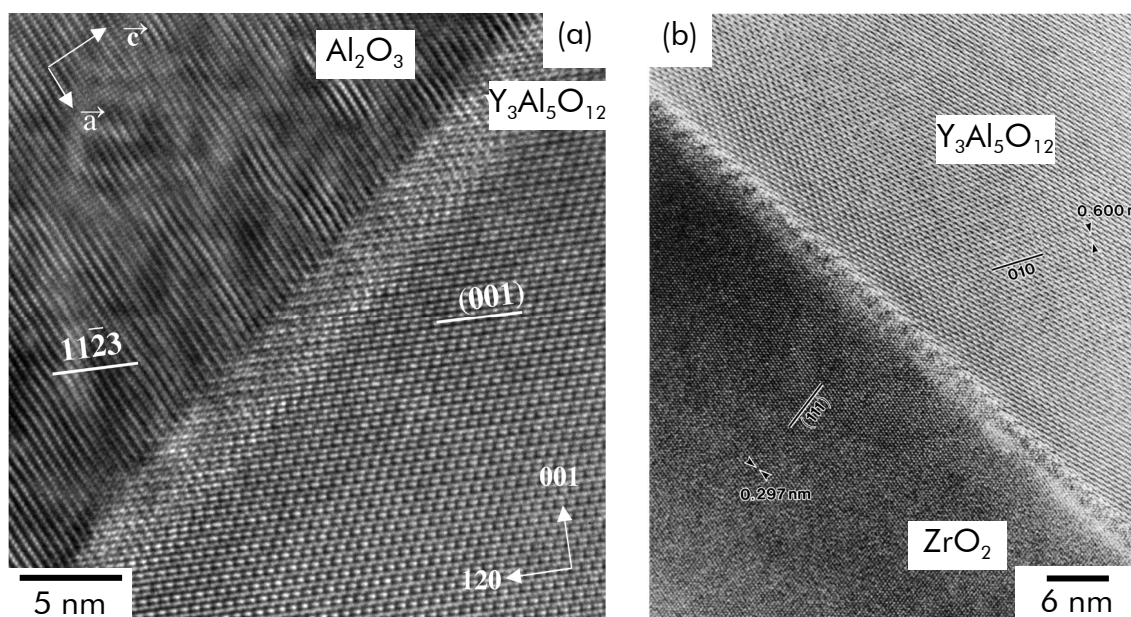
Les études en diffraction électronique permettent de déterminer les relations d'épitaxie entre les phases à partir de l'analyse des réseaux réciproques. L'observation du réseau direct au niveau des interfaces permet de visualiser la manière dont s'accordent les phases eutectiques, et de déceler, éventuellement, des phases secondaires cristallisées ou vitreuses [Waku, 1998b ; Waku, 2001 ; Waku, 2002 ; Mazerolles, 2005 ; Waku, 2005 ; Piquet, 2006]. Le moyen principalement utilisé pour obtenir ces informations est la microscopie électronique par transmission à haute résolution (METHR), qui permet l'observation directe des structures atomiques. Des exemples d'images d'interfaces observées à haute résolution sont présentées en figure 1.10.

Ces observations des interfaces en microscopie électronique par transmission à haute résolution [Piquet, 2005 ; Piquet, 2006] ont permis de vérifier deux points importants :

- Les phases eutectiques sont en relation d'épitaxie, et l'accommodation des réseaux cristallins est réalisée par des défauts d'interfaces, répartis de manière périodique le long des interfaces,
- Aucune phase intermédiaire (interphase), susceptible de dégrader les propriétés mécaniques à haute température, n'a été détectée aux interfaces entre phases.

<sup>5</sup> Morphologies de la microstructure : fib. : fibres ; lam. : lamelles ; int. : interconnectée.





**Figure 1.10** Images MET haute résolution réalisées sur des composites *in situ* à base d'oxydes :  
 (a) interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  (système binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ ) [Piquet, 2006] – (b) interface  
 $\text{YAG}/\text{ZrO}_2$  (système ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ ) [Waku, 2002].

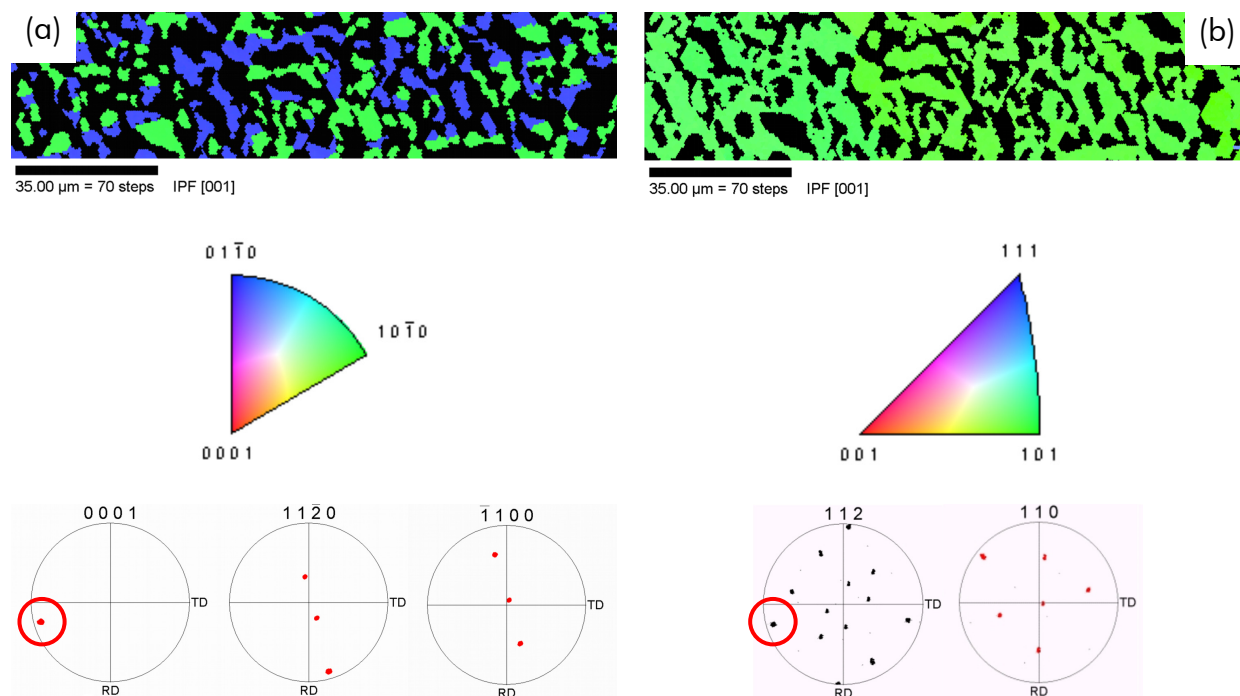
### 1.3.2.2 Homogénéité cristalline

Les études MET par diffraction électronique sur lames minces donnent une information cristallographique locale. La technique EBSD (Electron BackScattered Diffraction) permet également de réaliser, sur des échantillons massifs, des cartographies des orientations cristallines, sur plusieurs  $\text{mm}^2$ . Dans le cas d'un matériau polycristallin, une texture éventuelle peut ainsi être mise en évidence, ainsi que des désorientations entre grains adjacents. Ces études EBSD, réalisées sur les composites *in situ* élaborés au laboratoire, ont permis de vérifier le caractère monocristallin de chaque phase [Piquet, 2005 ; Piquet, 2006]. Un exemple de cartographie d'orientations est représenté en figure 1.11.

Pour établir ces cartographies d'orientations, ou figures de pôles inverses, le triangle stéréographique est référencé à des codes de couleurs. Il est alors possible de visualiser d'éventuelles hétérogénéités d'orientation, et, donc, des grains différents séparés par un joint de grains.

Dans l'exemple présenté, pour la phase YAG, la seule couleur observée indique une orientation cristalline unique proche de la direction  $[110]$ , d'après la couleur qui lui est associée dans le triangle stéréographique (voir figure 1.11b). Dans le cas de la phase alumine (figure 1.11a), les deux couleurs visibles indiquent deux directions de croissance  $[10\bar{1}0]$  et  $[01\bar{1}0]$ . Les domaines de phase alumine sont en relation de macles, et les deux directions de croissance observées pour cette phase sont, d'un point de vue cristallographique, équivalentes. Le maillage de l'alumine a également été mis en évidence par Frazer *et al.* [Frazer, 2001]. Les

cartographies d'orientation réalisées montrent que l'orientation des phases eutectiques est conservée sur de grandes surfaces.



**Figure 1.11** Cartographies d'orientations, triangles stéréographiques associés et figures de pôles de chaque phase, réalisées sur le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG : (a) cas de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – (b) cas de la phase YAG [Piquet, 2006].

D'autre part, les figures de pôles mettent en évidence l'alignement, à quelques degrés près, de la direction de croissance (centre du cercle stéréo) avec les axes  $[110]$  de la phase YAG, et  $[\bar{1}100]$  de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Par ailleurs, la superposition de pôles  $(0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  et  $(1\bar{1}2)_{\text{YAG}}$  (cercles rouge sur la figure 1.11) indique une seconde relation d'orientation entre les deux phases. Cette étude EBSD confirme les directions de croissance et les relations d'orientation déterminées par microscopie électronique en transmission (voir tableau 1.2).

Les analyses EBSD effectuées sur d'autres eutectiques, préparés à partir des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , ont conduit à des résultats similaires, démontrant ainsi leur homogénéité cristalline [Piquet, 2006]. Ces résultats prouvent que les conditions d'élaboration sont bien contrôlées, et permettent d'obtenir des barreaux dont l'orientation cristallographique est reproductible.

## 1.4 Stabilité microstructurale et chimique

Les matériaux à base d'oxydes présentent une stabilité thermique très intéressante, surtout au contact d'atmosphères oxydantes. Le développement des céramiques eutectiques à base d'oxydes élaborées par solidification dirigée a été guidé, en partie, par le besoin en

matériaux pouvant résister à des températures très élevées (supérieures à 1 500°C) pendant des temps longs (plusieurs centaines d'heures) [Hirano, 2005]. En effet, la plupart des matériaux céramiques couramment utilisés ne peuvent résister à des températures élevées, que ce soit à cause de problèmes d'oxydation ou d'une ruine des propriétés mécaniques. Par exemple, des monocristaux d'alumine ou de zircone quadratique voient leurs propriétés mécaniques chuter rapidement avec la température, en raison, respectivement, de phénomènes de rupture sous-critique (rupture à une contrainte inférieure à celle définie par le facteur d'intensité de contrainte critique  $K_{Ic}$ , intrinsèque au matériau) et de corrosion sous contrainte, intervenant dès 600°C sous air [Newcomb, 1993 ; Ridruejo, 2005]. La stabilité thermique de la microstructure des composites *in situ* préparés dans les systèmes  $Al_2O_3 - Ln_2O_3$  a donc fait l'objet de plusieurs études, dont les principaux résultats sont synthétisés dans ce paragraphe.

#### 1.4.1 Stabilité thermique de la microstructure

En règle générale, les microstructures eutectiques subissent peu de phénomènes de grossissement lors de recuits prolongés à haute température [Ardell, 1999]. Dans certains cas, des modèles ont été développés pour expliquer le grossissement des microstructures eutectiques lamellaires ou fibreuses, notamment par l'apparition de bulbes sur les bâtonnets [Llorca, 2006]. Pour les microstructures interconnectées qui nous concernent, peu de phénomènes de grossissement ont été mis en évidence.

Piquet a étudié la stabilité de la microstructure de certains composites *in situ*  $Al_2O_3 - Ln_2O_3$  en cyclage thermique entre 300°C et 1 500°C [Piquet, 2006]. Ses conclusions indiquent une faible évolution microstructurale après plusieurs cycles thermiques.

D'autres travaux ont montré l'excellente stabilité de la microstructure à des températures proches de la température eutectique : aucun grossissement de la microstructure n'a été détecté après des recuits de plusieurs centaines d'heures, sous air, et à 1 700°C, pour les composites *in situ*  $Al_2O_3 - YAG$  et  $Al_2O_3 - GdAP$  [Waku, 1998c ; Waku, 1998b ; Nakagawa, 2005]. Des travaux complémentaires ont montré que ce système eutectique ne montre pas de variation de masse ou de volume après des recuits de 20 h à 1 800°C sous argon, ou air sec (à titre de comparaison, la température du point eutectique entre les phases  $Al_2O_3$  et YAG est de l'ordre de 1 820°C [Levin, 1975]). Ces résultats s'accordent avec l'étude de Mah *et al.* [Mah, 1997b], qui a montré la stabilité des composés issus du diagramme pseudo-binaire  $Al_2O_3 - YAG$  en atmosphère oxydante, entre 1 500°C et 1 650°C.

Ces résultats sont à comparer avec ceux obtenus par Peña *et al.* [Peña, 2002] sur le système  $Al_2O_3 - ZrO_2$ , présentant une microstructure fibreuse, et dont la microstructure subit un grossissement beaucoup plus marqué.

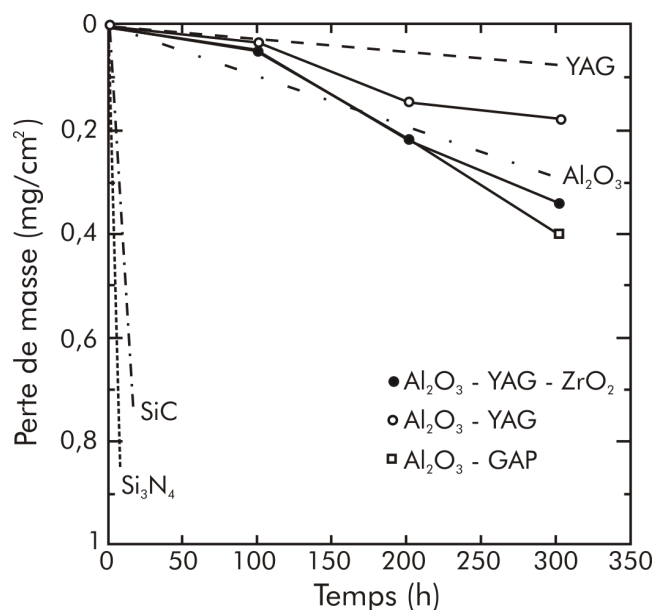
Les composites *in situ* préparés à partir des systèmes  $Al_2O_3 - Ln_2O_3$  montrent une bonne résistance au grossissement microstructural global. Quelques études ont toutefois signalé des traces de grossissement de la microstructure localisées à la surface de fibres du système eutectique  $Al_2O_3 - YAG$  [Farmer, 1995 ; Yang, 1996 ; Matson, 1999].

### 1.4.2 Résistance à la corrosion

A haute température, la vapeur d'eau peut constituer une espèce corrosive néfaste. L'effet de l'humidité sur la stabilité à haute température de plusieurs eutectiques  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  a donc été étudié [Bahlawane, 2000 ; Otsuka, 2005b ; Otsuka, 2005a]. Quelques résultats de perte de masse, à  $1\,500^\circ\text{C}$ , sous atmosphère d'argon humide (pression partielle de vapeur d'eau :  $0,15\text{ MPa}$ , pression totale :  $0,6\text{ MPa}$ ) sont représentés en figure 1.12. La perte de masse des composites *in situ* à base d'oxydes, même si elle s'accélère au fur et à mesure, reste toutefois négligeable par rapport à celle des céramiques à base de silicium, soumises à des conditions similaires ( $1\,500^\circ\text{C}$ , pression partielle de vapeur d'eau :  $33\text{ kPa}$ ). La perte de masse de ces céramiques eutectiques peut être expliquée par la décomposition, à haute température, de la phase alumine en hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gazeux [Tai, 1999 ; Opila, 2004].

Pour les trois céramiques eutectiques étudiées, la corrosion à haute température par la vapeur d'eau se traduit, au niveau de la microstructure, par une évolution localisée des interfaces entre les phases eutectiques. Par contre, ces évolutions de microstructure ne semblent pas affecter la résistance mécanique de ces matériaux [Bahlawane, 2000].

La résistance à la corrosion des composites *in situ* par d'autres espèces que la vapeur d'eau n'a pas été très étudiée. Mah *et al.* [Mah, 1997b] montrent cependant que les aluminates d'yttrium se corrodent rapidement à  $1500^\circ\text{C}$  sous air en présence de  $\text{CO}$ , ainsi que sous vide, au voisinage de carbure de silicium massif. Cette étude doit toutefois être nuancée, au vu des résultats obtenus par Otsuka *et al.* [Otsuka, 2003 ; Otsuka, 2005a]. En effet, ces études ont montré que le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$  est stable à  $1500^\circ\text{C}$ , en présence de gaz de combustion, ou de poussière d'oxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_5$ .



**Figure 1.12** Perte de masse de plusieurs composites *in situ* au cours du temps à  $1\,500^\circ\text{C}$ , sous atmosphère d'argon humide. Des résultats obtenus sur du SiC et du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , dans des conditions similaires, ont été reportés sur le graphique [Llorca, 2006].

## 1.5 Contraintes résiduelles

### 1.5.1 Origine des contraintes internes

Les céramiques eutectiques à base d'oxydes élaborées par solidification dirigée sont, par définition, préparées à partir de l'état fondu. La réaction eutectique, qui s'effectue à très haute température, conduit à la nucléation de deux ou trois phases eutectiques, présentant des coefficients de dilatation thermique parfois très différents. La différence de comportement à la dilatation thermique induit des contraintes internes d'origine thermique lorsque le matériau eutectique refroidit. Ces contraintes thermiques ne peuvent pas, au cours du refroidissement, être relaxées, car la déformation plastique des céramiques oxydes reste limitée. Ainsi, dans les systèmes eutectiques à base d'oxydes, les niveaux de contraintes internes peuvent être très élevés. La nature fortement anisotrope, d'un point de vue cristallographique, de la microstructure introduit une difficulté supplémentaire. En effet, les coefficients de dilatation peuvent être très différents selon la direction cristallographique pour une même structure (par exemple,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La rigidité des interfaces qui présentent une excellente cohésion (voir tableau 1.2), offre généralement peu de possibilités pour accommoder ces différences.

Par ailleurs, le niveau des contraintes internes ne dépend pas seulement des coefficients de dilatation thermique des phases eutectiques, mais également de paramètres microstructuraux, tels que la morphologie de la microstructure eutectique, ou encore du développement de mécanismes de relaxation de ces contraintes. L'amplitude des contraintes internes peut également dépendre de transformations de phases, comme c'est le cas pour les eutectiques contenant une phase zircon non stabilisée. En effet, la phase  $\text{ZrO}_2$  subit une transformation martensitique aux alentours de  $900^\circ\text{C}$  (variété tétragonale  $\leftrightarrow$  variété monoclinique), qui est associée à une augmentation de volume de 4,7% [Harlan, 2002].

### 1.5.2 Techniques de détermination des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles dans les céramiques eutectiques ont été mesurées par des méthodes faisant intervenir la diffraction des rayons X [Dickey, 1997 ; Dickey, 1999], la diffraction de neutrons [Brewer, 2003], ainsi que des méthodes piézo-spectroscopiques [Pardo, 2000 ; Harlan, 2002 ; Merino, 2002 ; Orera, 2002 ; Llorca, 2004 ; Gouadec, 2005].

Les méthodes de diffraction des rayons X et des neutrons se basent sur les modifications, engendrées par la présence des contraintes résiduelles, des distances réticulaires des réseaux cristallins de chaque phase. En rapportant les distances inter-planaires mesurées sur les composites eutectiques à celles des phases individuelles non soumises à une contrainte interne, il est possible, grâce aux tenseurs de raideur des phases, de remonter à une estimation des contraintes internes. Néanmoins, l'erreur sur les mesures de distances inter-réticulaires conduit souvent à des déterminations imprécises. Les méthodes basées sur

l'effet piézo-spectroscopique (défini par le déplacement de certaines bandes spectroscopiques – raies d'émission ou Raman – induit par la présence de contraintes) sont plus précises, car elles permettent un calcul direct de la contrainte. Ainsi, la fluorescence des impuretés de chrome présentes dans la structure corindon a été largement étudiée afin de déterminer le niveau de contraintes dans des monocristaux d'alumine [He, 1995]. Cette méthode a été appliquée à la mesure de contraintes internes dans les composites *in situ* préparés dans les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ , et a été utilisée au cours de cette étude.

### 1.5.3 Estimation des contraintes résiduelles dans les céramiques eutectiques élaborées par solidification dirigée

L'état de contraintes résiduelles, pour les composites eutectiques *in situ*, constitue une donnée importante, ces matériaux étant composés de phases intrinsèquement fragiles. Les contraintes vont affecter les propriétés mécaniques, surtout à température ambiante. Plusieurs travaux ont été consacrés à la détermination des contraintes résiduelles au sein des céramiques eutectiques à base d'oxydes élaborées par solidification dirigée.

Les résultats récents, obtenus pour les eutectiques  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ , montrent un niveau de contraintes globalement plus faible (de l'ordre de la centaine de MPa, en valeur absolue) que d'autres céramiques eutectiques élaborées par solidification dirigée [Dickey, 1999 ; Gouadec, 2005]. Les systèmes eutectiques  $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{c})\text{ZrO}_2$  [Harlan, 2002 ; Merino, 2002] et  $\text{NiO} - (\text{c})\text{ZrO}_2$  [Dickey, 1997] présentent des niveaux de contraintes résiduelles beaucoup plus élevés, voisins du GPa dans chaque phase, en valeur absolue.

## 1.6 Comportement mécanique

Les propriétés mécaniques des composites *in situ* sont fortement dépendantes à la fois des propriétés intrinsèques de chacune des phases (liaisons fortes iono-covalentes entre les atomes), des interfaces, qui assurent une forte cohésion entre les phases, et de la nature de la microstructure (isotrope ou anisotrope). Les liaisons iono-covalentes conduisent à des matériaux durs et fragiles présentant des constantes d'élasticité élevées, ainsi qu'une température de fusion haute. De plus, la déformation plastique de tels matériaux ne peut intervenir qu'à des températures élevées, et par des mécanismes très différents de ceux rencontrés dans les matériaux polycristallins, du fait de la quasi-impossibilité de glissement aux joints.

Les céramiques eutectiques élaborées par solidification dirigée à partir des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  possèdent des orientations cristallographiques bien définies et ne présentent pas, ou très peu, de joints de grains (voir paragraphe 1.3.2), ce qui leur confère, à haute température, des propriétés mécaniques similaires à celles d'un monocristal. De plus, la faible dimension des domaines de phases limite la taille des défauts critiques qui contrôlent la

résistance à la rupture de ces matériaux. Enfin, la présence de nombreuses interfaces, sans phase intermédiaire, et le niveau de contraintes résiduelles peuvent améliorer la ténacité de ces matériaux. Les propriétés mécaniques des eutectiques préparés dans les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ , qui nous intéressent dans ce mémoire, ont fait l'objet d'un certain nombre d'études, au cours de ces dernières années, et leurs résultats sont résumés dans les paragraphes ci-dessous. Il est cependant important de préciser les conditions expérimentales, les composites eutectiques ayant été testés sous forme de fibres, ou bien d'éprouvettes massives.

### 1.6.1 Modules d'élasticité

Les données expérimentales concernant les modules d'élasticité des céramiques eutectiques élaborées par solidification dirigée sont peu nombreuses, du fait de la faible disponibilité d'échantillons de grande dimension pour réaliser les mesures, et d'une rigidité élevée qui nécessite des techniques non-standard pour mesurer la déformation. Seules quelques études ont donné lieu à la mesure de modules d'Young.

Les résultats, obtenus par mesure de la fréquence de résonance de barreaux excités en flexion, proposés par Pastor *et al.* [Pastor, 2001] sont résumés dans le tableau 1.3. Ces mesures sont en bon accord avec les modules calculés, par les mêmes auteurs, à partir d'un modèle auto-cohérent, pour le système  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ . Compte tenu des valeurs des modules des phases constituantes, le module de ces composites *in situ* suit globalement une loi des mélanges, peu modifiée par la nature de la microstructure.

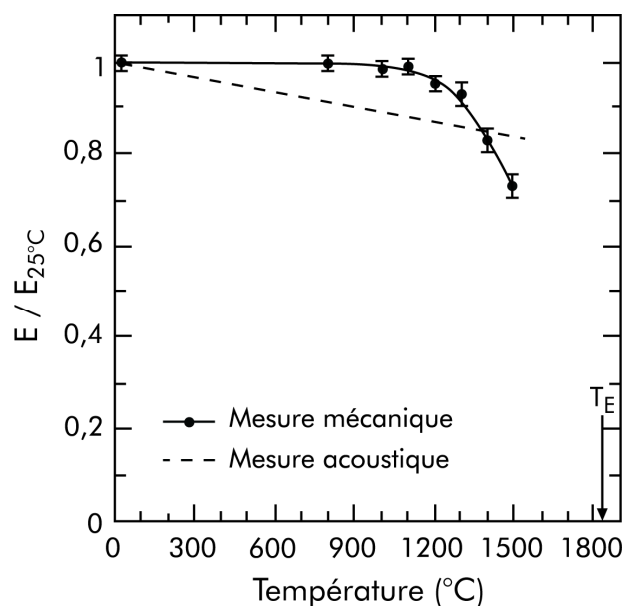
Système eutectique	Module théorique	Mesure expérimentale	Référence
$\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{c})\text{ZrO}_2$	370 GPa	$343 \pm 7$ GPa	[Pastor, 2001]
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$	340 GPa	$340 \pm 3$ GPa	[Llorca, 2006]

**Tableau 1.3** Valeurs expérimentales, à température ambiante, des modules d'Young des composites *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{c})\text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ , comparées à des estimations calculées à partir d'un modèle auto-cohérent.

L'évolution, avec la température, du module d'Young du système eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$  a également été étudiée, et les résultats sont présentés en figure 1.13. Pastor et Llorca (travaux non publiés, cités dans [Llorca, 2006]) ont mesuré ces modules d'élasticité à partir du déplacement de la traverse pendant le déchargement lors d'essais de flexion 3 points, réalisés sur des barreaux parallélépipédiques. Les résultats ont montré la constance du module d'Young de ce système jusqu'à des températures proches de  $1300^\circ\text{C}$ . Ochiai *et al.* ont observé [Ochiai, 2001b], par la méthode de l'écho d'ondes supersoniques pulsées (supersonic wave pulse echo method), une décroissance linéaire du module d'Young en fonction de la température, selon la loi :

$$E_{AY} = 345 - 0,0361 \cdot T \quad (1.8)$$

où  $E_{AY}$  est le module d'Young du composite *in situ*, exprimé en GPa, et  $T$  la température, exprimée en K.



**Figure 1.13** Evolution du module d'Young du composite *in situ*  $Al_2O_3$  - YAG en fonction de la température [Ochiai, 2001b ; Llorca, 2006]. La température eutectique,  $T_E$ , est indiquée à titre de comparaison.

Bien que ces deux études ne montrent pas le même type de dépendance vis-à-vis de la température, on peut considérer que les valeurs mesurées du module d'Young restent d'un ordre de grandeur comparable et sont également très proches à haute température (voir figure 1.13).

## 1.6.2 Résistance à la rupture

### 1.6.2.1 À température ambiante

Les données concernant la résistance à la rupture des céramiques de composition eutectique élaborées par solidification dirigée sont plus nombreuses. Les valeurs de contrainte à la rupture déterminées, au cours d'essais de flexion, sur quelques composites *in situ*, préparés dans les systèmes  $Al_2O_3$  -  $Ln_2O_3$  (-  $ZrO_2$ ), sont rassemblées dans le tableau 1.4.



Système eutectique	$\sigma_{\text{rupture}}$ (MPa)	Référence
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG	310 à 390	[Waku, 1996 ; Waku, 2001]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ErAG	350 à 430	[Waku, 2001]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP	~ 690	[Waku, 1997]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG - ZrO <sub>2</sub>	~ 640	[Waku, 2002]

**Tableau 1.4** Valeurs des contraintes à la rupture, mesurées en flexion 3 points, de plusieurs composites *in situ* préparés dans les systèmes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (- ZrO<sub>2</sub>) : élaboration au four Bridgman, à 5 mm.h<sup>-1</sup>.

Les valeurs du tableau 1.4 indiquent que :

- Le composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG, qui présente la taille de microstructure la plus large, possède une résistance à la rupture plus faible que le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG, qui associe les mêmes formes cristallographiques, mais dont la taille des domaines de phases est plus petite (voir paragraphe 1.3.1). La taille de la microstructure a donc un léger effet sur la résistance à la rupture.
- Le système eutectique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GAP, associant une phase alumine à une phase pérovskite, et dont la taille des domaines de phases est similaire au système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG, possède également une résistance à la rupture accrue.
- L'ajout d'une troisième phase zirconne permet également une augmentation notable de la contrainte à la rupture par rapport au système binaire correspondant (dans le tableau 1.4, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG - ZrO<sub>2</sub>). Si la phase de zirconne a un effet sur le niveau de contraintes résiduelles, l'ajout de cette phase permet également de diminuer sensiblement la taille moyenne des domaines de phases (voir paragraphe 1.3.1).

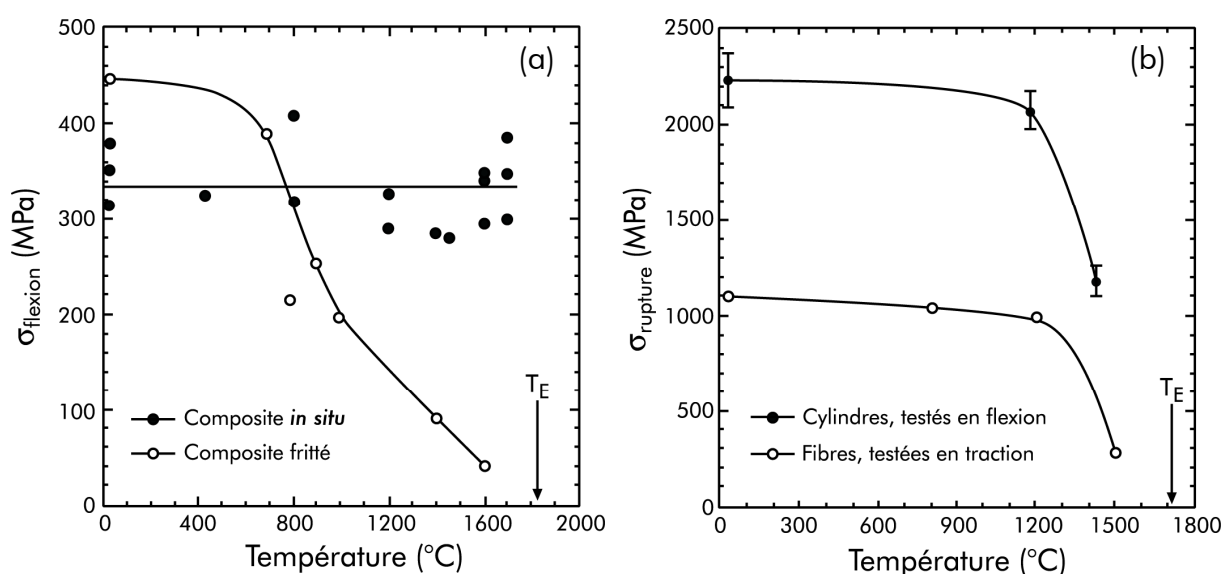
Les dimensions de la microstructure eutectique apparaissent donc être un paramètre important dans la maîtrise de la contrainte à la rupture. Au vu des phases qui constituent les composites *in situ*, ce résultat semble logique. En effet, les céramiques eutectiques élaborées par solidification dirigée sont constituées de phases intrinsèquement fragiles, dont les propriétés mécaniques sont dépendantes de la taille de défaut critique. Les composites *in situ* suivent le même type de comportement et plusieurs études ont montré que la rupture de ces matériaux, à température ambiante, est initiée sur un défaut critique [Farmer, 1995 ; Yang, 1996 ; Pastor, 2005]. Cependant, la taille des domaines de phase limite la taille du défaut critique. Par conséquent, plus la microstructure sera fine, plus le défaut critique sera petit, et donc, plus la contrainte à la rupture sera élevée. Les résultats rassemblés dans le tableau 1.4 illustrent bien cette relation entre la taille des domaines de phases et la contrainte à la rupture.

De plus, plusieurs séries de mesures de la contrainte à la rupture du composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG élaboré à différentes vitesses de solidification (et donc, avec des tailles de microstructures différentes, voir équation (1.5)), montrent que celle-ci augmente lorsque la

taille des domaines de phases diminue (c'est-à-dire lorsque la vitesse de solidification augmente) [Matson, 1999 ; Waku, 2001 ; Pastor, 2005].

### 1.6.2.2 À haute température

L'évolution, en fonction de la température, de la contrainte à la rupture des céramiques eutectiques élaborées par solidification dirigée a également fait l'objet de plusieurs études. Celles-ci ont permis de mettre en évidence un atout majeur d'eutectiques préparés dans les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  (-  $\text{ZrO}_2$ ), par rapport aux autres matériaux céramiques préparés traditionnellement (notamment par frittage) : le maintien de la résistance à la rupture vis-à-vis de la température, comme l'indique la figure 1.14.



**Figure 1.14** Contrainte à la rupture à haute température des composites eutectiques (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$  élaboré par solidification dirigée<sup>6</sup> et frittage [Waku, 2000a], (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$  massif<sup>7</sup> [Peña, 2006], ou sous forme de fibre<sup>8</sup> [Lee, 2001]. Les températures eutectiques sont notées  $T_E$ .

Contrairement aux céramiques frittées, dont la résistance à la rupture chute lorsque la température augmente, les composites *in situ* présentent une valeur de  $\sigma_{\text{rupture}}$  à peu près constante jusqu'à des températures proches de la température de fusion (voir figure 1.14a). L'absence de joints de grains, ainsi que celle de phase intermédiaire aux interfaces, sont les principales raisons avancées par les auteurs de ces études pour expliquer la différence de comportement des composites *in situ*, par rapport aux céramiques préparées de manière traditionnelle. Ces résultats montrent également que les composites *in situ* évitent certains des inconvénients de leurs phases constituantes. En effet, l'alumine  $\alpha$  ou la zircone cubique

<sup>6</sup> Elaboration au four Bridgman, à  $5 \text{ mm.h}^{-1}$ .

<sup>7</sup> Elaboration par fusion de zone, avec chauffage laser, à  $300 \text{ mm.h}^{-1}$ .

<sup>8</sup> Elaboration par micro-tirage à partir d'un bain liquide, à  $900 \text{ mm.h}^{-1}$ .

subissent une réduction importante de leur résistance à la rupture pour des températures de l'ordre de 1 000°C, en raison de phénomènes de fissuration sous-critique ou de corrosion sous contrainte [Newcomb, 1993 ; Ridruejo, 2005].

Des résultats similaires ont été obtenus sur d'autres systèmes eutectiques, notamment le système eutectique ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ , sous forme massive ou sous forme de fibre (voir Figure 1.14b). Dans le cas de ce système, bien que les valeurs absolues de résistance à la rupture soient différentes (elles sont liées à la morphologie des éprouvettes, ainsi qu'au type de mesure effectué), la contrainte à la rupture reste quasiment constante jusqu'à des températures de l'ordre de 1200°C. La dégradation de la résistance à la rupture du système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  intervient plus tôt que pour le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG. Comme dans le cas des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$ , cette dégradation est attribuée à la relaxation des contraintes résiduelles à haute température, ainsi qu'à la déformation plastique des domaines de zircone [Peña, 2002].

### 1.6.3 Ténacité

Les céramiques sont des matériaux fragiles, souvent caractérisées par une ténacité très faible, qui limite leur champ d'application en tant que matériaux de structures. Le renforcement des céramiques est un domaine de recherche très développé, qui concerne surtout l'amélioration de la résistance à la propagation de fissures au sein de ces matériaux. Plusieurs stratégies ont été étudiées, comme le renforcement par des fibres ou des particules, ou encore l'emploi de matériaux multicouches. Ces voies ont toutes en commun de multiplier les obstacles à la fissuration. Les composites *in situ* présentent une microstructure laissant penser qu'un renforcement, par rapport à des matériaux monocristallins, est envisageable. En effet, la grande quantité d'interfaces et la présence de contraintes résiduelles au sein de la microstructure de ces matériaux sont des facteurs permettant une augmentation de la ténacité.

Les valeurs de ténacité rapportées dans ces différents travaux reflètent une certaine dispersion, pour un système eutectique donné, mais d'une manière générale, les céramiques eutectiques binaires n'offrent qu'un léger renforcement par rapport aux monocristaux. Les études de Larrea *et al.* et de Pastor *et al.* indiquent, en effet, une ténacité de l'ordre de 2 à 2,5  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  pour le système eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG [Larrea, 2005 ; Pastor, 2005]. Or, il a été rapporté, pour des monocristaux de saphir, une ténacité comprise entre 2 et 3  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  [Iwasa, 1981 ; Iwasa, 1984], selon l'orientation cristallographique. Des monocristaux de YAG ont, par ailleurs, montré une ténacité comprise entre 1 et 2  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  [Mah, 1993 ; Blumenthal, 1997 ; Mah, 1997a].

Ochiai *et al.* [Ochiai, 2001a] ont, d'autre part, mesuré la ténacité du composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG jusqu'à 1750°C, et ont montré que la valeur de la ténacité à température ambiante était maintenue jusqu'à 1500°C. Au-delà de cette température, la ténacité augmente, ce qui est certainement lié à un émoussement de la pointe de fissure, dû à la déformation plastique qui a lieu à ces températures. Ce comportement est intéressant, notamment par

rapport à celui du corindon, dont la ténacité décroît très rapidement avec la température [Hirano, 2005].

## 1.7 Résistance au fluage

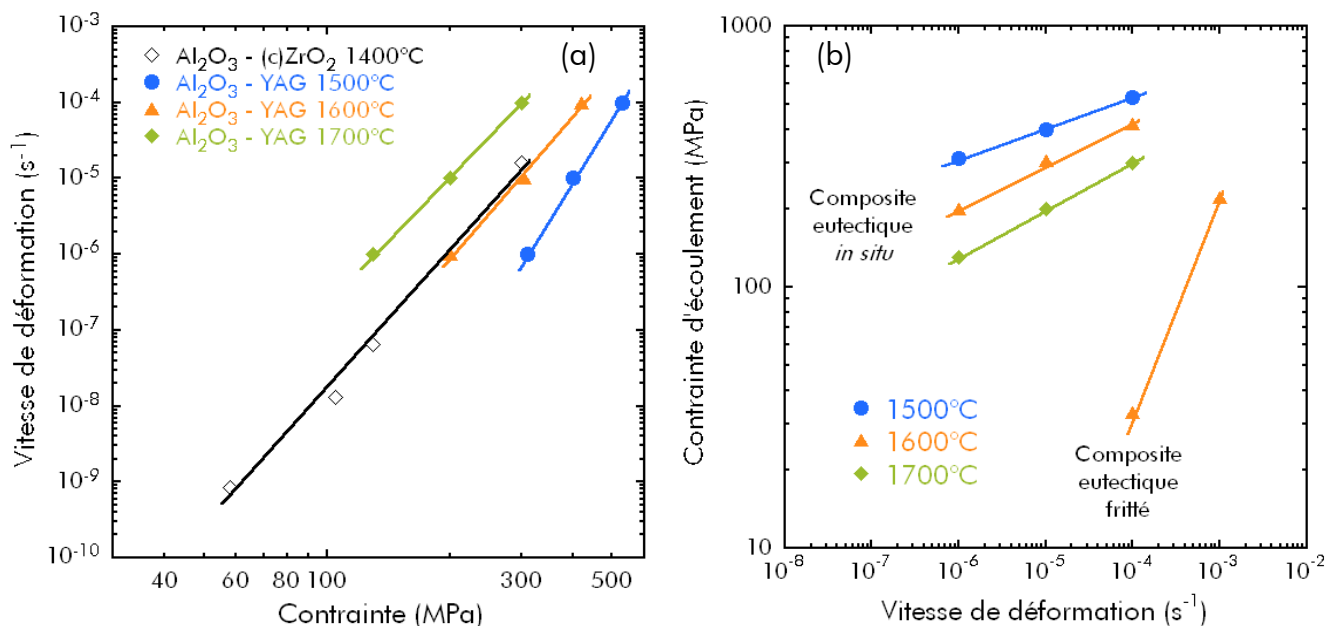
Les études de comportement en fluage des céramiques eutectiques élaborées par solidification dirigée n'ont porté essentiellement que sur deux systèmes :  $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{c})\text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ .

Les vitesses de déformation du composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{c})\text{ZrO}_2$  sont comprises entre celles mesurées pour des monocristaux de zircone [Sayir, 2000] et pour des monocristaux d'alumine orientés selon leur axe  $\bar{c}$  [Corman, 1991]. Le comportement de ce système eutectique est *a priori* contrôlé par celui de la phase alumine, alors que le rôle des domaines de zircone dans la déformation plastique globale du composite *in situ*, semble minime [Yi, 2005 ; Yi, 2006].

Les vitesses de déformation du système  $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{c})\text{ZrO}_2$  en régime stationnaire ont été mesurées entre 1200 et 1500°C, pour des contraintes comprises entre 60 et 300 MPa. Leur évolution suit une loi puissance, de type Norton, avec un exposant de sensibilité à la contrainte,  $n$ , compris entre 4 et 6, et une énergie d'activation de l'ordre de 300  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [Sayir, 2000 ; Yi, 2005]. Ces résultats sont compatibles avec des mécanismes de déformation par montée des dislocations (contrôlée par l'autodiffusion des atomes d'oxygène) appartenant au système de glissement pyramidal de la phase alumine.

La résistance au fluage du composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$  est meilleure que celle du système  $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{c})\text{ZrO}_2$  (voir figure 1.15a), notamment à cause de sa microstructure, constituée d'un entrelacement des deux phases monocristallines. Celle-ci impose en effet des conditions d'iso-déformation, puisque les glissements aux joints de phase sont *a priori* interdits par les relations d'orientation entre les phases. Les cristaux de structure grenat, très présents dans la croûte terrestre, font partie des oxydes les plus résistants au fluage [Corman, 1993 ; Voegele, 1998]. Cette particularité permet aux systèmes eutectiques à base de grenat, comme le composite eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ , de présenter des vitesses de déformation inférieures à celles de la majorité des matériaux oxydes.

Les vitesses de déformation, mesurées en compression, dans le cas du composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$  sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur à celles de matériaux de même composition, mais préparés par frittage et donc polycristallins [Waku, 1998a ; Waku, 2000a], comme l'indique la figure 1.15b. Des observations en microscopie électronique par transmission ont indiqué que la déformation des matériaux frittés intervient aux joints de grains (par des phénomènes de glissement et de rotation), plutôt que par mouvements de dislocations, comme c'est le cas pour le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ . De plus, les vitesses de déformation affichées par le système  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$  se situent entre celles des monocristaux de YAG et d'alumine orientée selon l'axe  $\bar{c}$ .



**Figure 1.15** (a) Vitesses de déformation des composites *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG [Waku, 1998a] et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - (c)ZrO<sub>2</sub> [Sayir, 2000] élaborés par solidification dirigée – (b) Contraintes d'écoulement viscoplastique, en fonction de la vitesse de déformation imposée, du système eutectique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG élaboré par solidification dirigée ou frittage [Waku, 1998a].

Enfin, les travaux de Harada *et al.* [Harada, 2003 ; Harada, 2005] ont porté sur l'influence de la vapeur d'eau (principale espèce corrosive à haute température) sur le comportement en fluage des composites *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GAP. Ces études ont montré une augmentation de la vitesse de déformation de ces systèmes eutectiques avec la quantité de vapeur d'eau présente dans l'atmosphère de test. La présence de vapeur d'eau induit, de plus, une diminution nette de l'énergie d'activation ( $\sim 600 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), alors que les valeurs d'exposants de sensibilité à la contrainte restent sensiblement les mêmes.

## 1.8 Bilan du chapitre 1 : problématique

Ce bilan bibliographique des travaux qui ont été menés sur les céramiques eutectiques élaborées par solidification dirigée, à partir des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ , met en évidence un certain nombre de points.

Depuis une quinzaine d'années, un nombre important d'études a été réalisé pour caractériser la structure des composites *in situ*, et comprendre les relations existant entre les paramètres régulant leur croissance cristalline et leur structure (microstructure et cristallographie).

La caractérisation mécanique a également fait l'objet de plusieurs travaux, dont il ressort deux aspects essentiels. D'une part, ces composites présentent une microstructure constituée d'un réseau interconnecté de deux phases monocristallines. Celle-ci est responsable des bonnes propriétés mécaniques, qui restent quasiment constantes jusqu'à des températures très élevées, supérieures à  $1500^\circ\text{C}$ . D'autre part, l'extension à des systèmes ternaires par l'ajout d'une troisième phase de zircon permet une augmentation non négligeable de la ténacité et de la résistance à la rupture à température ambiante. Enfin, la caractérisation mécanique à haute température du système  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$  a montré une résistance au fluage supérieure à celle des autres matériaux céramiques.

Toutefois, la caractérisation du comportement en fluage des composites *in situ* reste encore incomplète, notamment au niveau de l'identification des mécanismes de déformation. De plus, l'influence de la phase zircon sur l'amélioration de certaines propriétés mécaniques est encore mal comprise. Dans ce contexte, les objectifs de ce travail, dont les résultats seront développés dans ce mémoire, consisteront à :

- En premier lieu, élaborer plusieurs composites *in situ* dans les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  (-  $\text{ZrO}_2$ ), et sélectionner les plus prometteurs, à partir de critères microstructuraux (chapitre 3),
- Comprendre l'influence de la zircon sur les propriétés mécaniques à température ambiante, notamment la résistance à la fissuration (chapitre 4).
- Enfin, évaluer la résistance au fluage des composites *in situ* sélectionnés, par des essais mécaniques à très haute température, et identifier les mécanismes de déformation intervenant dans la déformation plastique à haute température (chapitres 5 et 6).



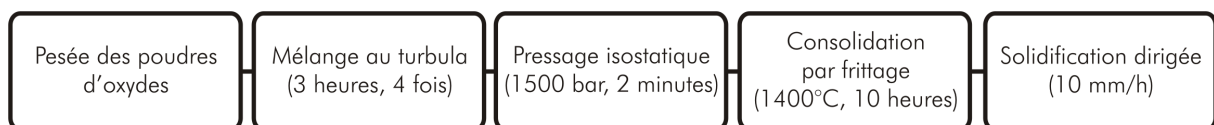
# Chapitre 2 : Techniques expérimentales

## 2.1 Objectifs du chapitre

Au cours de ce second chapitre, les techniques expérimentales qui ont été utilisées lors de ce travail seront présentées. Le procédé d'élaboration des barreaux eutectiques, ainsi que des techniques de caractérisation structurale qui ont été utilisées, seront tout d'abord exposés. Les dispositifs expérimentaux relatifs à la caractérisation mécanique à température ambiante seront également détaillés. Enfin, l'appareil de fluage, et les protocoles expérimentaux qui lui sont liés, seront décrits.

## 2.2 Procédé d'élaboration au four à image

Les céramiques eutectiques étudiées dans ce travail ont été élaborées par solidification dirigée. Cependant, avant de procéder à la solidification dirigée, des étapes préliminaires ont été nécessaires. Le procédé d'élaboration complet peut être schématisé de la manière suivante :



**Figure 2.1** Procédé d'élaboration des barreaux eutectiques.



### 2.2.2 Mélange des poudres

La première étape intervenant au cours du procédé d'élaboration est la préparation des mélanges de poudres d'oxydes dans des proportions correspondant aux compositions eutectiques souhaitées. Les poudres d'alumine ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Baikowski Chimie, France), d'oxyde d'yttrium, d'oxyde d'erbium, d'oxyde de gadolinium et d'oxyde de dysprosium (oxydes de terres rares : Rhodia – Rhône Poulenc, France) utilisées, sont de qualité 4N (pureté : 99,99%). La poudre de zircon (Th. Goldschmidt Industriechemikalien, Allemagne) présente une pureté de 99,9%. La pesée de ces poudres a été effectuée à l'aide d'une balance dont la précision est de  $5 \cdot 10^{-2}$  g.

Les poudres, introduites dans des jarres en polypropylène, ont ensuite été mélangées dans un Turbula, pendant dix à douze heures, afin d'homogénéiser la répartition des différents oxydes dans les mélanges de composition eutectique. Afin de faciliter le mélange, quelques billes d'acier ont été ajoutées dans les jarres. Ce mélange au Turbula était généralement effectué en plusieurs étapes de trois heures. Ces pauses dans le mélange nous ont permis d'éviter que les poudres s'agglomèrent trop dans la jarre, et ainsi d'éviter une pollution des poudres, qui aurait pu être induite par des chocs trop énergiques entre les billes et les agglomérats de poudre.

### 2.2.3 Mise en forme des préformes

Ensuite, les mélanges de poudres ont été pressés, afin d'obtenir des barreaux cylindriques crus. Le pressage a été effectué au moyen d'une presse isostatique (ACB – Gec Alstom, France). Afin d'obtenir des barreaux crus assez denses, les mélanges de poudres, contenus dans des enveloppes de latex, ont subi une pression isostatique de 1500 bars pendant deux minutes.

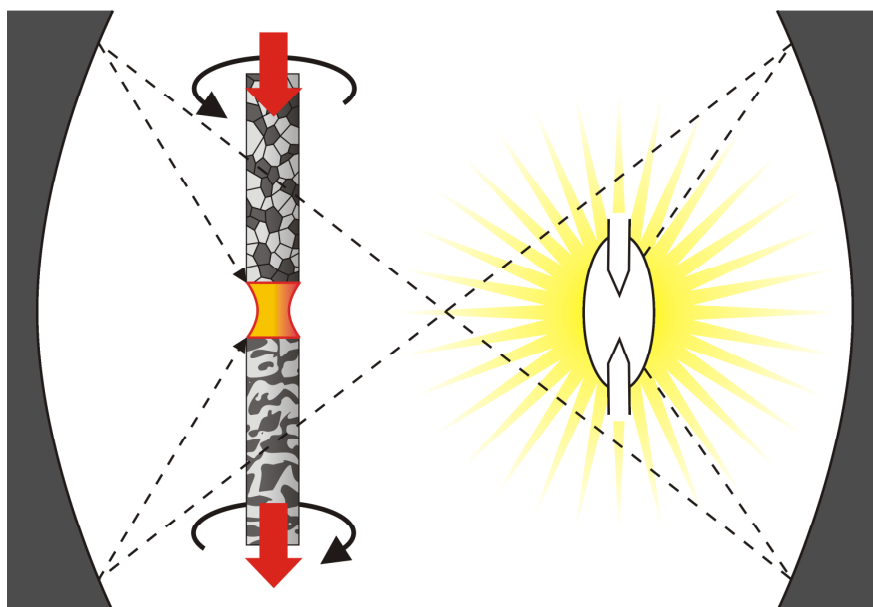
Pour consolider ces barreaux crus, ceux-ci ont également été frittés. Le cycle thermique permettant le frittage des barreaux a consisté à chauffer les barreaux crus avec une vitesse de chauffe de  $300^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ , jusqu'à une température de  $1400^{\circ}\text{C}$ , maintenue pendant 10 heures. Le refroidissement a également été effectué à  $300^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ . Après l'étape de frittage, les barreaux peuvent atteindre un diamètre de l'ordre de 8 mm, et une longueur maximale de 8 cm.

### 2.2.4 Fusion au four à image

Une fois toutes les étapes de préparation des barreaux de composition eutectique effectuées, la solidification dirigée des barreaux eutectiques a pu être réalisée au moyen d'un four à concentration de rayonnements [Revcolevschi, 1970], schématisé sur la figure 2.2.

Ce procédé d'élaboration consiste à concentrer en un point la lumière issue d'une lampe à arc. Cette concentration de rayonnement permet une élévation locale de la température, qui

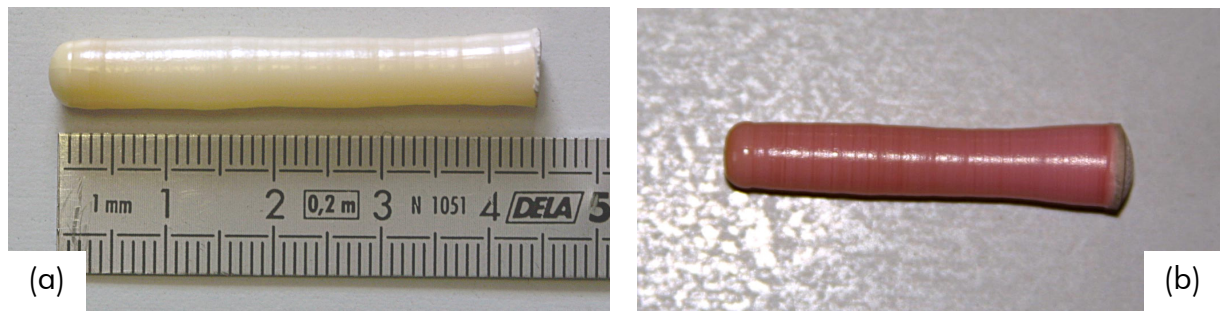
permet de fondre la matière au niveau du point de concentration. Le principe de ce four est donc, grâce à deux miroirs ellipsoïdaux fixes, de concentrer la lumière issue de la lampe (ampoule au xénon, de puissance 6 kW), au foyer d'un des deux miroirs. Deux barreaux de matière sont placés au dessus et au dessous du foyer. Ces deux barreaux sont également mis en rotation autour de leur axe commun, en sens inverse, afin d'homogénéiser leur température, ainsi que pour stabiliser la zone fondue, une fois que celle-ci est établie.



**Figure 2.2** Schéma de principe du fonctionnement du four à image.

La fusion est initiée sur le barreau inférieur, qui sert alors de germe. Le barreau supérieur est ensuite mis en contact avec le barreau inférieur au niveau de la zone fondue. Une fois que le contact entre les deux barreaux est établi, l'ensemble est translaté vers le bas, ce qui a pour conséquence la croissance d'un barreau eutectique sur le barreau inférieur. La croissance de ce barreau eutectique est approvisionnée en matière par le barreau supérieur, qui se consomme au fur et à mesure de sa descente, en passant au niveau du foyer du miroir.

La vitesse de translation est réglable. Pour l'élaboration de barreaux eutectiques préparés à partir des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ , des vitesses de solidification inférieures à  $30 \text{ mm.h}^{-1}$  sont préférables sur cet équipement [Piquet, 2006]. En effet, pour des vitesses de solidification supérieures, le gradient thermique du four que nous avons utilisé (de l'ordre de  $10^2 \text{ K.cm}^{-1}$ ) ne permet plus d'obtenir des conditions de croissance eutectique couplée. Ainsi, nous avons, pour toutes les compositions eutectiques étudiées, utilisé une vitesse de solidification de  $10 \text{ mm.h}^{-1}$ , afin de garantir l'obtention de barreaux présentant une microstructure homogène, et de dimensions suffisantes pour les études souhaitées (5 à 6 heures de temps d'élaboration). Les barreaux eutectiques obtenus, dont quelques exemples sont visibles en figure 2.3, atteignent des longueurs de 5 à 6 cm, pour un diamètre moyen compris entre 6 et 9 mm.



**Figure 2.3** Exemples de barreaux élaborés au four à image : (a) composition eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , (b) composition eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

## 2.3 Caractérisation microstructurale et structurale

Une fois les barreaux eutectiques élaborés, leurs structures ont été caractérisées. Des études microstructurales en microscopie électronique à balayage (MEB) ont ainsi été menées, afin de déterminer la morphologie des microstructures obtenues. La structure des phases eutectiques a également été étudiée, au moyen d'analyses par diffraction des rayons X (DRX). Enfin, la chimie des phases eutectiques a été vérifiée par des analyses par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS).

### 2.3.1 Etude microstructurale : microscopie électronique à balayage (MEB)

#### 2.3.1.1 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons pour les observations MEB s'effectue de la manière suivante : les barreaux eutectiques sont tout d'abord découpés selon les plans que l'on veut observer (typiquement, le plan perpendiculaire à la direction de croissance, ou un des plans la contenant). Ces coupes ont été réalisées au moyen d'une tronçonneuse à découpe lente (Buehler Isomet, USA) équipée d'un disque diamanté. Les échantillons ainsi découpés sont ensuite enrobés à froid dans une résine, puis sont polis à la pâte diamantée, jusqu'à une granulométrie d'un micromètre.

Ces matériaux étant de mauvais conducteurs électriques, un dépôt de carbone s'est avéré nécessaire pour limiter les phénomènes de charge et faciliter les observations MEB, et les analyses EDS (nécessitant des temps d'acquisition prolongés pour les cartographies). De plus, pour permettre une évacuation correcte des charges électriques, un contact électrique entre les échantillons et leurs supports a été effectué, avec de la laque à l'argent.

### *2.3.1.2 Imagerie MEB*

Les observations de la microstructure ont été effectuées par microscopie électronique à balayage. Cette méthode apporte les informations relatives à la morphologie, les dimensions et l'homogénéité de la microstructure.

Les observations présentées au chapitre 3 ont été réalisées sur un microscope Leo 1530, équipé d'un canon à émission de champ. Les images ont été obtenues pour une tension d'accélération de 10 kV. Le contraste utilisé pour nos micrographies est le contraste d'électrons rétrodiffusés (BSE), qui nous permet d'obtenir un contraste chimique. Ce contraste est principalement sensible aux différences de numéros atomiques qui existent entre les éléments constituant les phases. Il permet ainsi de bien différencier les phases des céramiques eutectiques, dont certains cations présentent des écarts importants au niveau de leurs numéros atomiques (par exemple, les phases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ). Toutefois, le contraste BSE est également sensible à d'autres facteurs que les numéros atomiques, et une différence de contraste entre plusieurs phases peut parfois être difficile à obtenir (voir chapitre 3).

Les micrographies présentées dans le chapitre 4 ont été réalisées sur un microscope Zeiss Gemini, équipé également d'un canon à émission de champ. Sur ce microscope, des tensions d'accélération de 10 et 15 kV ont été utilisées pour effectuer les micrographies.

### *2.3.1.3 Analyses chimiques*

Afin de déterminer la répartition des éléments chimiques dans chaque phase, des analyses chimiques élémentaires par spectrométrie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-ray Spectrometry : EDS ou EDX) ont été effectuées. Celles-ci ont été réalisées sur le microscope Leo 1530, équipé d'un détecteur EDX Princeton Gamma-Tech, à une tension d'accélération de 15 kV. Des analyses ponctuelles (temps d'acquisition : 100 secondes), ainsi que des cartographies chimiques (zone analysée  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition : 1 000 secondes) ont ainsi été obtenues.

## **2.3.2 Analyses radiocristallographiques par diffraction des rayons X**

La structure cristallographique des phases eutectiques a été déterminée à partir des diagrammes de diffraction X, réalisés sur des poudres issues, par broyage, des barreaux solidifiés.

Deux diffractomètres ont été utilisés pour ces analyses structurales :

- Un générateur Philips PW A730, couplé à un goniomètre  $\theta/2\theta$  Philips PW 1050,
- Un diffractomètre PanAnalytical X'Pert Pro, équipé lui aussi d'un goniomètre  $\theta/2\theta$ .

Ces deux appareils sont équipés d'une source de rayons X avec anticathode de cobalt (longueur d'onde :  $\lambda_{K\alpha 1} = 1,78897 \text{ \AA}$ ). Les conditions d'acquisition des diffractogrammes sont identiques pour les deux générateurs. Elles sont résumées dans le tableau 2.1.

Tension	Intensité	Plage angulaire ( $2\theta$ )	Pas angulaire	Temps d'acquisition par pas
40 kV	30 mA	20 $\rightarrow$ 120°	0,02°	10 s

**Tableau 2.1** Conditions d'acquisition des diffractogrammes des rayons X.

Le traitement des diffractogrammes a été effectué grâce au logiciel EVA DiffPlus (Bruker-AXS), et les calculs de paramètres de maille, au moyen du logiciel FullProf Suite 2007.

## 2.4 Caractérisation mécanique

### 2.4.1 Essais de flexion biaxiale

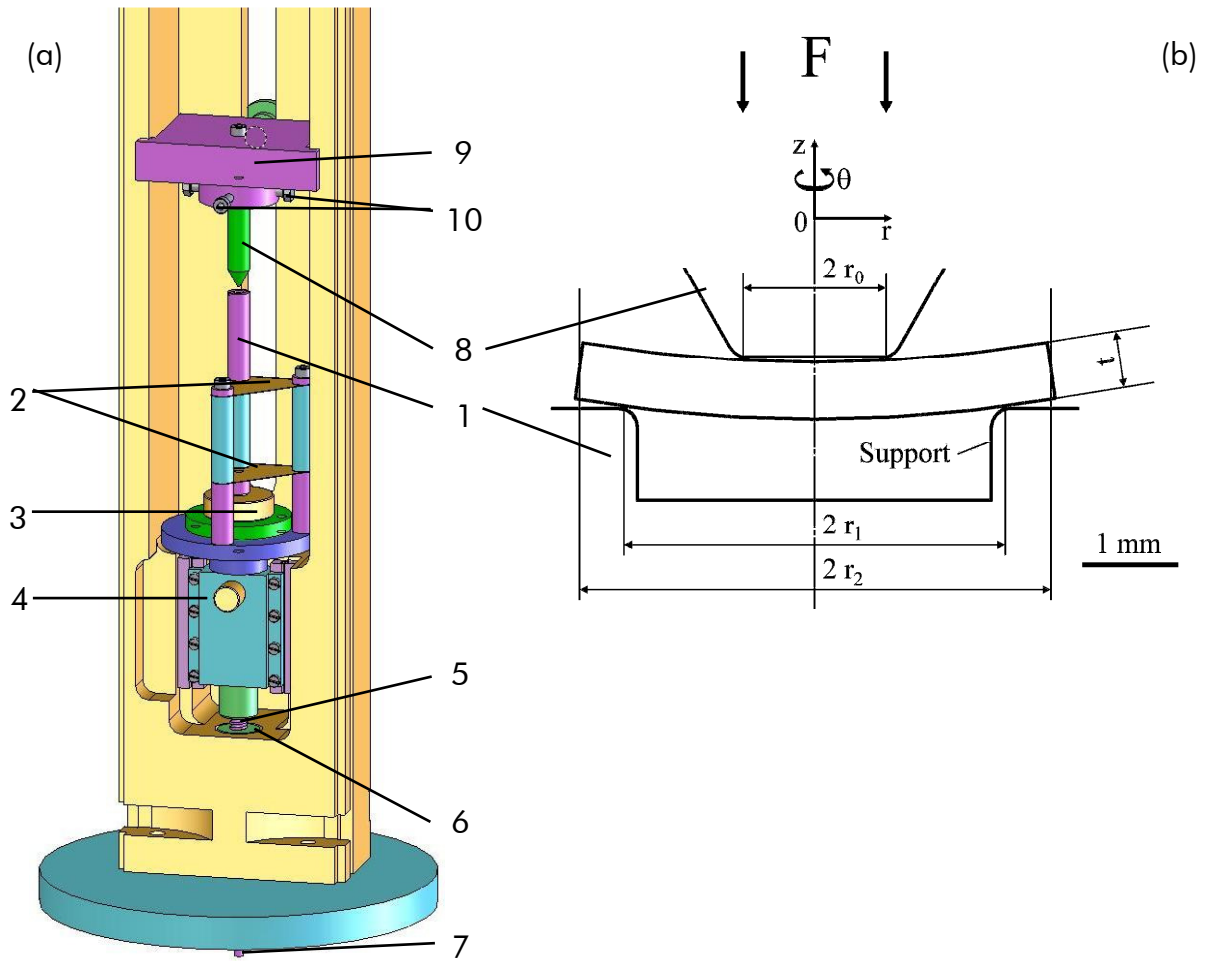
#### 2.4.1.1 Choix de la géométrie

L'objectif principal de ces essais de flexion est d'étudier les modes de fissuration qui peuvent intervenir dans les céramiques eutectiques. Afin de mener à bien cette part de l'étude, il a tout d'abord fallu déterminer la géométrie d'éprouvette la plus favorable. En effet, de par leur forme cylindrique et élancée (voir figure 2.3), les barreaux issus de la solidification dirigée ne permettent la découpe que d'un, voire deux, barreau parallélépipédique. Pour augmenter le nombre d'éprouvettes issues d'un barreau, et donc la fiabilité des mesures, la géométrie cylindrique s'est imposée. En effet, en découpant des disques de faible épaisseur dans un barreau solidifié, le nombre d'éprouvettes est beaucoup plus important.

#### 2.4.1.2 Appareillage expérimental

Compte tenu de la géométrie d'éprouvette retenue, il a fallu concevoir, et développer, un dispositif expérimental permettant de tester nos matériaux. Le choix final s'est donc porté sur une géométrie à symétrie de révolution [Wachtman, 1972 ; Marshall, 1980], qui consiste à poser une éprouvette en forme de disque sur un support annulaire, et appliquer un chargement

annulaire, à l'aide d'un poinçon circulaire. Le principe du dispositif expérimental est décrit sur la figure 2.4.



**Figure 2.4** (a) Appareil de flexion biaxiale<sup>1</sup> – (b) Epreuve chargée, prise entre le poinçon et le support.

L'échantillon est placé sur un support annulaire (1), duquel il dépasse latéralement, ce qui élimine les effets de bords. Le support annulaire est relié, *via* une colonne et un guidage élastique constitué de deux lames d'acier (2), au capteur de force (3) et à la glissière à billes (4) permettant la translation de la partie basse de la machine. La translation, guidée par la glissière à billes, est assurée par une vis à billes (5) et une butée à aiguilles (6), l'axe (7) étant entraîné par un moteur pas à pas. Le poinçon (8), fixé à l'entretoise (9), peut être centré par rapport au support au moyen de deux vis (10). Lors de l'essai, toute la partie basse de l'appareil se déplace vers le haut, et l'éprouvette entre en contact avec le poinçon qui la met en flexion biaxiale [Perrière, 2008].

Le pourtour de l'éprouvette se situant à l'extérieur de l'appui, il n'est pas soumis à des contraintes de traction [Vitman, 1962], les possibilités d'amorçage de fissures sur les bords de l'échantillon se trouvent ainsi minimisées. D'autre part, l'épaisseur de l'éprouvette est moins importante que le diamètre du support, et la flèche de l'éprouvette est plus faible que son

<sup>1</sup> Schéma : Michel Bejet (ONERA/DMSC)

épaisseur. L'éprouvette peut alors être considérée comme une plaque mince rigide, pour laquelle la théorie de l'élasticité s'applique. Les composantes de la contrainte reçue par chaque point de l'éprouvette peuvent donc être calculées analytiquement [Schmitt, 1983]. Ainsi, dans la partie centrale de l'éprouvette, définie par le rayon du poinçon (pour  $r \leq r_0$ ), l'état de contrainte, homogène et maximum, est donné par la relation suivante :

$$\sigma_r = \sigma_\theta = \frac{3(1+\nu)F}{4\pi \cdot t^2} \left[ 2 \ln \frac{r_1}{r_0} + \frac{1-\nu}{1+\nu} \cdot \frac{r_1^2 - r_0^2}{r_1^2} \cdot \frac{r_1^2}{r_2^2} \right] \quad (2.1)$$

où  $\nu$  est le coefficient de Poisson,  $F$  la force appliquée,  $t$  l'épaisseur de la lame,  $r_0$  le rayon du poinçon,  $r_1$  le rayon du support et  $r_2$  le rayon de l'éprouvette.

Dans le cas de l'appareil utilisé pour cette étude, les dimensions des rayons du poinçon, du support, et de l'éprouvette sont :

- $r_0 = 0,425$  mm
- $r_1 = 2$  mm
- $r_2 = 2,5$  mm

Le fait que l'état de contrainte soit uniforme sous le poinçon constitue un autre atout pour cette géométrie puisque la mesure de contrainte à la rupture des matériaux fragiles dépend de la taille de la zone testée.

Ce dispositif a principalement été utilisé afin d'initier des fissures au sein de la microstructure. Le pilotage de l'essai a donc été programmé pour essayer d'arrêter le déplacement du support dès qu'une chute de charge était détectée sur la courbe de chargement. La vitesse de déplacement de la partie inférieure a été fixée à  $1,4 \cdot 10^{-4}$  m.s<sup>-1</sup>.

### 2.4.1.3 Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes ont été découpées dans les barreaux issus du four à image avec une scie à découpe lente (Buehler Isomet Low Speed, USA), perpendiculairement à l'axe de solidification. Les défauts de découpe ont été éliminés avec une rectifieuse à meule diamantée (Struers Discoplan-TS, Danemark). La rectification a également permis d'obtenir l'épaisseur de lame souhaitée, c'est-à-dire environ 750  $\mu$ m.

Le diamètre des barreaux eutectiques étant proche de 8 mm, un polissage mécanique a été nécessaire pour ramener le diamètre des éprouvettes à 5 mm. Celui-ci a été effectué sur des papiers abrasifs de granulométrie 30  $\mu$ m, puis 15  $\mu$ m.

La face inférieure (celle soumise aux contraintes de traction) a également été polie afin d'éliminer la plupart des défauts de surface. Ce polissage a été effectué dans un premier temps sur plusieurs papiers abrasifs, jusqu'à une granulométrie de 15  $\mu$ m. La suite du polissage a été réalisée sur des feutres enduits de solutions diamantées (solutions Buehler), de granulométrie 9, 6 et 3  $\mu$ m. Une étape de finition a également été effectuée, au moyen d'une solution de silice colloïdale (granulométrie : 0,25  $\mu$ m).

## 2.4.2 Essais de caractérisation thermo-élastique

En complément des essais de flexion biaxiale, la caractérisation thermo-élastique des céramiques eutectiques a été entreprise. Celle-ci a consisté à mesurer les modules d'Young des céramiques *in situ* par des essais de compression, ainsi que leurs coefficients de dilatation thermique, au moyen d'essais de dilatométrie.

Ces essais avaient pour objectif principal d'obtenir les données nécessaires aux calculs de contraintes résiduelles, que nous détaillerons dans le chapitre 4.

### 2.4.2.1 Essais de compression

Les essais de compression uniaxiale ont été conduits sur une machine de traction DY 37 (MTS, USA), adaptée pour les essais de compression avec un dispositif inverseur. Les éprouvettes étaient placées dans ce dispositif, entre deux cales de carbure de tungstène. Un feuillard d'aluminium était interposé entre les extrémités de l'éprouvette et chacune des cales.

Une calibration de l'appareillage a été réalisée en testant des monocristaux de corindon (alumine  $\alpha$ ) taillés parallèlement et perpendiculairement au plan basal  $\{0001\}$  de la structure cristallographique.

L'éprouvette étant équipée de deux jauges de déformation collées sur deux faces en vis-à-vis, les modules d'Young ont été mesurés à partir des courbes contrainte – déformation, à la charge et à la décharge. Dans le but d'obtenir des valeurs représentatives des matériaux testés, plusieurs dizaines de cycles charge/décharge ont été effectuées sur les éprouvettes de compression. Cela permet, d'une part, d'assurer un bon alignement du dispositif expérimental sur les premiers cycles (par écrasement et écrouissage des feuillards d'aluminium), et d'autre part, sur les cycles suivants, de vérifier la reproductibilité des mesures. En outre, les essais ont été conduits en utilisant des contraintes maximales différentes (valeur minimale : 150 MPa ; valeur maximale : 350 MPa). Typiquement, les essais étaient débutés par des cycles charge/décharge réalisés pour des contraintes comprises entre 0 et 150 MPa. Après quelques cycles, la contrainte maximale était ensuite augmentée par pas de 25 MPa. Les essais ont tous été menés avec une vitesse de montée en charge de  $0,6 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Les éprouvettes utilisées pour les essais de compression uniaxiale ont été découpées dans les barreaux élaborés par solidification dirigée, à l'aide d'une tronçonneuse à scie diamantée (Buehler Isomet Low Speed, USA). Les éprouvettes sont de forme prismatique à base carrée de dimensions  $4 \times 4 \times 7 \text{ mm}^3$ . Une rectifieuse à meule diamantée (Struers Discoplan-TS, Danemark) a tout d'abord été utilisée pour rendre les faces parallèles deux à deux et perpendiculaires entre elles. La découpe des extrémités des éprouvettes a été effectuée de manière à ce que les directions de solidification et de sollicitation concordent. Pour cette découpe, qui a été réalisée sur une tronçonneuse à disque diamanté (Buehler Isomet 4000, USA), les barreaux rectifiés étaient collés sur une équerre consommable en aluminium afin d'obtenir deux surfaces d'appui strictement parallèles, et d'éviter les éclats de fin de coupe



lors du tronçonnage. La translation de l'équerre, par vis micrométrique, sans démontage entre chaque découpe, permet d'obtenir des surfaces aussi parallèles que possible.

#### *2.4.2.2 Mesures de coefficients de dilatation thermique*

Les essais de dilatation thermique ont été conduits sur un dilatomètre DI 24 (Adamel, France). Ces essais ont été réalisés avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de  $300 \text{ K.h}^{-1}$ , entre  $25^\circ\text{C}$  et  $1400^\circ\text{C}$ . Les coefficients de dilatation thermique ont été déterminés à partir des courbes longueur – température.

Un étalonnage du dilatomètre a été réalisé en mesurant les coefficients de dilatation thermique de monocristaux d'alumine  $\alpha$  taillés parallèlement et perpendiculairement au plan basal de la structure corindon.

Pour les mesures de coefficients de dilatation thermique, les barreaux élaborés au four à image ont directement été découpés en tronçons afin d'obtenir des rondins aux extrémités parallèles. La mise en forme a été effectuée de manière identique que précédemment (voir paragraphe 2.4.1.3).

#### **2.4.3 Mesure des contraintes résiduelles par fluorescence des impuretés $\text{Cr}^{3+}$ de l'alumine (collaboration LADIR<sup>2</sup>)**

##### *2.4.3.1 La fluorescence*

La fluorescence peut être définie comme une émission radiative de photons depuis un état électronique excité vers les différents états en vibration de l'état fondamental. Ainsi, le phénomène de fluorescence a lieu lorsqu'un atome est excité avec une énergie supérieure à l'énergie d'une de ces transitions électroniques (ou d'une impureté de ce matériau).

L'effet piézo-spectroscopique définit le déplacement de certaines bandes spectroscopiques sous l'action d'une contrainte. En analysant ces déplacements, il est possible d'obtenir des informations sur les contraintes et les déplacements que subit un matériau.

La fluorescence de l'alumine  $\alpha$  dopée au chrome (également appelé rubis) a été largement étudiée afin de mesurer des contraintes résiduelles dans les céramiques eutectiques préparées par solidification dirigée [Pardo, 2000 ; Harlan, 2002 ; Merino, 2002 ; Orera, 2002 ; Llorca, 2004 ; Gouadec, 2005], notamment  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ .

La majorité des matériaux céramiques monocristallins sont transparents, d'un point de vue optique, à cause de leurs grandes bandes de gap. Toutefois, la présence d'impuretés (surtout les métaux de transition et les éléments lanthanides) peut induire une fluorescence intense, qui provient des transitions électroniques des ions dopants.

---

<sup>2</sup> Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité – UMR 7075, CNRS et Université Paris 6

Par exemple, dans le réseau cristallin du corindon (alumine  $\alpha$ ), les anions  $O^{2-}$  sont organisés selon un empilement hexagonal compact, et les cations  $Al^{3+}$  occupent deux tiers des sites octaédriques (voir annexe 1). Si une petite quantité d'ions  $Cr^{3+}$  est présente dans l'alumine (appelée alors rubis), ces ions se substituent aux ions  $Al^{3+}$ , ce qui engendre une faible distorsion du réseau cristallin. Dans le cas d'un cristal au repos, à température ambiante, et de concentration en ions  $Cr^{3+}$  faible, ceci conduit à la présence de deux raies de fluorescence  $R_1$  et  $R_2$  dans le spectre optique du rubis, pour des longueurs d'onde respectives de 14 403 et 14 433  $cm^{-1}$ .

Ces raies sont très sensibles à l'environnement ionique local [McClure, 1959], et l'application de contraintes externes engendre un déplacement des ions  $Cr^{3+}$  par rapport aux sites octaédriques qu'ils occupent au repos. Ces déplacements modifient les énergies associées aux raies de fluorescence de ces ions.

L'effet piézo-spectroscopique induit donc un déplacement des raies de fluorescence  $R_1$  et  $R_2$ . Ce phénomène a été utilisé pour mesurer le niveau de contraintes résiduelles dans des matériaux à base d'alumine [Ma, 1993].

Une relation phénoménologique reliant le déplacement des raies et la contrainte appliquée a initialement été proposée par Grabner [Grabner, 1978]. Celle-ci exprime le déplacement d'une raie de fluorescence,  $\Delta\nu$ , selon une fonction linéaire de l'état de contraintes :

$$\Delta\nu = \boldsymbol{\pi} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (2.2)$$

où  $\boldsymbol{\sigma}$  est le tenseur de contraintes, et  $\boldsymbol{\pi}$  le tenseur piézo-spectroscopique. Grabner a considéré que ce deuxième tenseur possède la même symétrie que le tenseur de contraintes. De cette manière, le tenseur piézo-spectroscopique, correspondant au spectre d'un ion dopant isolé, est sensé suivre la symétrie ponctuelle de l'ion en question au sein du réseau cristallin déformé. Ceci implique que le tenseur piézo-spectroscopique est diagonal ( $\pi_{ij} = 0$  si  $i \neq j$ ) s'il est défini dans le repère d'axes cristallographiques ( $\langle 1\bar{2}10 \rangle$  ;  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  ;  $\langle 0001 \rangle$ ) du réseau hexagonal.

A partir de ces hypothèses, He et Clarke [He, 1995] ont déterminé expérimentalement les constantes piézo-spectroscopiques pour les raies de fluorescence  $R_1$  et  $R_2$  du rubis (dopé à 0,05 % massique de  $Cr^{3+}$ ), à 20°C, dans le cadre d'une compression uniaxiale. Ces constantes sont données, pour des contraintes inférieures à 900 MPa, par les relations suivantes :

$$\Delta\nu_1 = 2,56 \cdot \sigma_{11} + 3,50 \cdot \sigma_{22} + 1,53 \cdot \sigma_{33} \quad (2.3)$$

$$\Delta\nu_2 = 2,56 \cdot \sigma_{11} + 2,80 \cdot \sigma_{22} + 2,16 \cdot \sigma_{33} \quad (2.4)$$

où le déplacement est exprimé en  $cm^{-1}$  et les contraintes en GPa.

Ces coefficients piézo-spectroscopiques ont été décrits comme peu dépendants du taux d'ions  $Cr^{3+}$ , et peuvent être utilisés plus généralement pour mesurer les contraintes dans la phase alumine de matériaux contenant de l'alumine [He, 1995].

Ces expressions peuvent être simplifiées si l'on considère un état de contrainte hydrostatique :

$$\Delta\nu_1 = 7,59 \cdot \sigma_{\text{hydrostatique}} \quad (2.5)$$

$$\Delta\nu_2 = 7,61 \cdot \sigma_{\text{hydrostatique}} \quad (2.6)$$

D'autre part, les raies de fluorescence  $R_1$  et  $R_2$  des ions  $\text{Cr}^{3+}$  sont très intenses, et surtout plus sensibles aux changements de contraintes que ne le sont les raies Raman. L'étude du déplacement de ces raies pour mesurer les contraintes internes, présentes au sein de la phase alumine, se révèle donc un outil de choix.

### 2.4.3.2 Appareillage expérimental

Pour mesurer le déplacement des raies de fluorescence du chrome, un spectromètre Raman appartenant au LADIR a été utilisé.

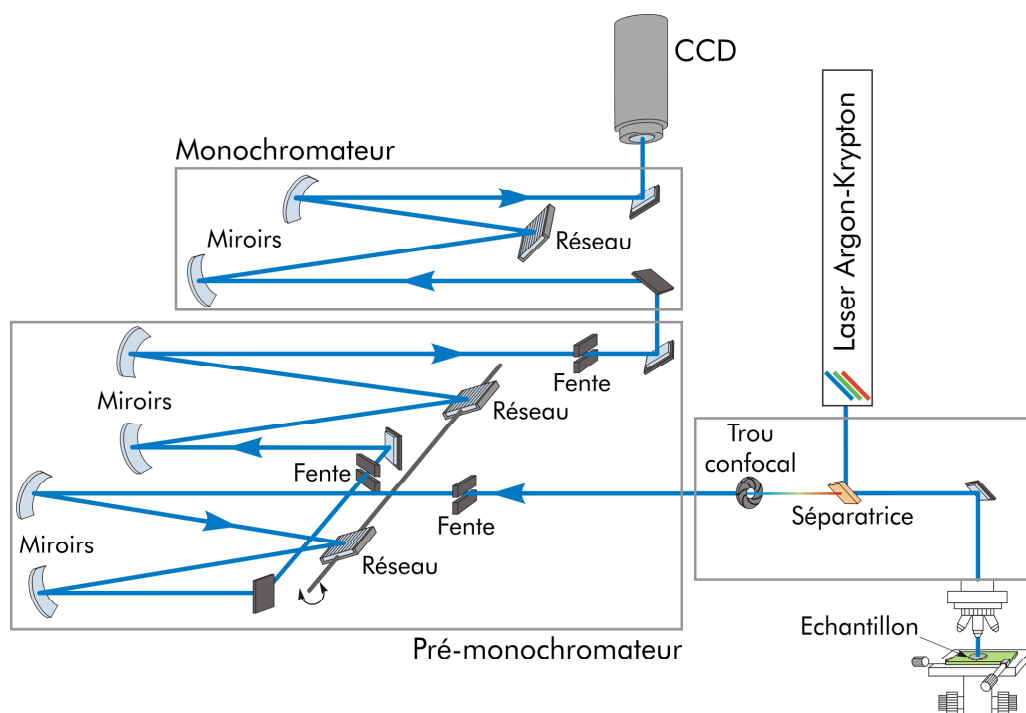
La spectroscopie Raman est une méthode non-destructive qui permet la caractérisation de la composition moléculaire et de la structure d'un matériau. Elle consiste à focaliser un faisceau de lumière monochromatique (par exemple, un faisceau laser) sur l'échantillon étudié, et à ensuite analyser la lumière diffusée : cette lumière est envoyée dans un monochromateur et son intensité est finalement mesurée avec un détecteur. Même si le spectromètre Raman n'est pas conçu pour un tel usage, la détection des phénomènes de fluorescence est possible sur ce type d'appareillage en ajustant la longueur d'onde de l'onde excitatrice.

Les spectres ont été enregistrés en utilisant un spectrographe (Dilor XY1, Jobin-Yvon, France), schématisé sur la figure 2.5, équipé d'un capteur CCD de résolution  $2000 \times 800$  pixels (Spex, Jobin-Yvon, France). Un double monochromateur holographique filtre la diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh). Une platine X-Y (pas de  $0,1 \mu\text{m}$ ) permet de déplacer l'échantillon.

Un laser argon-krypton (Innova 70, Coherent, USA) a été utilisé comme source de rayonnement. L'illumination de l'échantillon et la collecte de la lumière se font à travers un microscope (MSPlan, Olympus, Japon). Ses optiques permettent un grossissement maximal de  $\times 100$ , mais lorsqu'elles sont conjuguées avec celle du spectromètre, un grossissement de  $\times 1000$  est accessible. La taille de sonde minimale est de l'ordre du micromètre, ce qui permet, dans le cadre de notre étude, d'analyser sélectivement la majorité des domaines de phases. L'intensité lumineuse est mesurée par un détecteur photodiode (Ophir, USA).

Une lampe au néon, installée dans la chambre du détecteur, est utilisée comme référence pour les mesures de contraintes. En effet, la stabilité temporelle des spectromètres au cours de l'acquisition n'est pas garantie. La raie d'émission du néon correspond à  $14\,220 \text{ cm}^{-1}$ .

Le spectrographe utilisé possède une résolution spectrale d'environ  $0,7 \text{ cm}^{-1}$ . La précision des mesures de contraintes résiduelles, à partir des déplacements des raies de fluorescence  $R_1$  et  $R_2$  des impuretés de  $\text{Cr}^{3+}$ , est, par conséquent, relativement bonne.



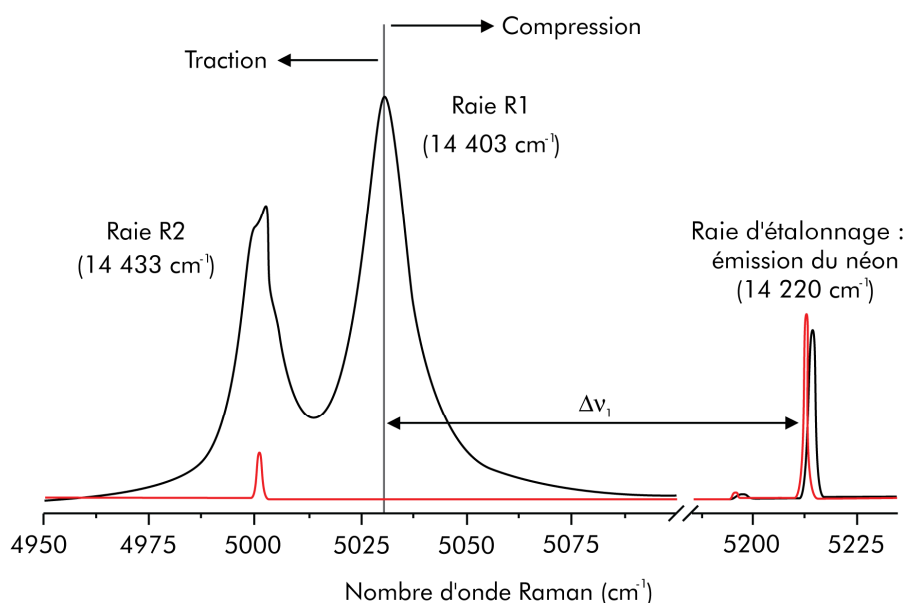
**Figure 2.5** Schéma de principe du spectrographe Raman utilisé<sup>3</sup>.

Les échantillons prélevés dans les barreaux eutectiques sont des cubes d'environ 3 mm de côté. La surface observée est perpendiculaire à la direction de croissance. Même si l'état de surface n'est pas essentiel pour une étude de fluorescence, une préparation de la surface à analyser a tout de même été entreprise. Cette préparation de surface, qui est identique à celle réalisée pour les éprouvettes de flexion biaxiale (voir paragraphe 2.4.1), avait surtout pour but d'avoir la possibilité de visualiser la microstructure de nos matériaux, et de repérer ainsi la zone où l'analyse était effectuée. De plus, la fluorescence dépendant de la longueur d'onde du laser excitateur, plusieurs spectres ont été acquis pour plusieurs longueurs d'ondes excitatrices  $\lambda$  (458, 488, 514 et 632 nm), afin de trouver la plus appropriée. Nous avons ainsi déterminé la longueur d'onde pour laquelle les raies Raman, dont la position est indépendante de la longueur d'onde excitatrice, et les bandes de fluorescence ne se superposaient pas. La longueur d'onde excitatrice qui a finalement été retenue pour la détermination des contraintes résiduelles est 514 nm.

Enfin, pour estimer le niveau de contraintes résiduelles, nous avons, comme nous l'avons déjà décrit, utilisé la fluorescence des ions  $\text{Cr}^{3+}$ , qui existent à l'état d'impuretés dans la phase alumine de nos barreaux eutectiques. Pour un système eutectique donné, la position des deux raies de fluorescence  $R_1$  et  $R_2$ , sensible à l'état de contrainte, est comparée à celle des mêmes raies obtenues pour un monocristal de rubis non soumis à une contrainte. Pour un cristal de rubis au repos, les raies  $R_1$  et  $R_2$  se situent respectivement à 14 403 et 14 433  $\text{cm}^{-1}$  de la raie excitatrice. Pour nos expériences, cette dernière a été choisie à 514 nm, ce qui correspond à un nombre d'onde de 19 435  $\text{cm}^{-1}$ . L'origine de référence des spectres étant

<sup>3</sup> Schéma réalisé par Ludovic Bellot-Gurlet (LADIR)

donnée par le nombre d'onde de la raie excitatrice, les raies  $R_1$  et  $R_2$  vont donc se trouver au voisinage d'un nombre d'onde de  $5\,000\text{ cm}^{-1}$ . Le principe de la mesure est schématisé sur la figure 2.6.



**Figure 2.6** Schéma de principe de la mesure des contraintes résiduelles par fluorescence des ions  $\text{Cr}^{3+}$  dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (spectre du néon en rouge, et spectre réalisé sur un rubis au repos en noir).

En outre, le déplacement des raies  $R_1$  et  $R_2$  est assez faible. Par exemple, pour une contrainte hydrostatique de 100 MPa, la raie  $R_1$  se déplace de  $0,759\text{ cm}^{-1}$ , et la raie  $R_2$  de  $0,761\text{ cm}^{-1}$  (voir équations 4 et 5). Ces mesures demandent donc une précision importante, d'autant plus qu'il existe une légère dérive du nombre d'onde de la raie excitatrice. Une raie d'étalonnage a donc été utilisée : la raie d'émission d'une lampe au néon, dont la raie d'émission principale se situe à  $14\,220\text{ cm}^{-1}$ . Toutefois, cela implique que les mesures sur la raie  $R_2$  sont moins précises, car celle-ci se trouve superposée à une autre raie d'émission du néon, présente à  $14\,431\text{ cm}^{-1}$ .

## 2.5 Essais de fluage

### 2.5.1 Technique expérimentale

La déformation plastique des céramiques eutectiques a été étudiée au moyen d'essais de fluage en compression sous air, pour une gamme de températures comprises entre 1450°C et 1600°C, et pour des contraintes variant de 50 à 200 MPa. Au cours de ces essais, une charge constante est appliquée sur une éprouvette, dont on mesure la variation de longueur au cours du temps.

Connaissant la contrainte et la température, l'analyse des vitesses de déformation à l'état stationnaire permet de mettre en évidence des différences éventuelles de mécanismes de déformation à l'échelle macroscopique.

Le choix d'essais de compression, et non de traction, réalisés à charge constante, plutôt qu'à vitesse constante, a été guidé par plusieurs raisons pratiques. En effet, effectuer de tels essais présente plusieurs avantages :

- Tout d'abord, les éprouvettes de compression sont de forme simple, et facilement usinables en laboratoire,
- De plus, pour un mode de sollicitation à charge constante, la méthode expérimentale est relativement simple à mettre en œuvre.

Pour cette étude, nous avons utilisé une machine de fluage compression à charge constante, fonctionnant sous air, et dont nous détaillerons le fonctionnement par la suite.

#### 2.5.1.1 Paramètres thermomécaniques mis en jeu

Au cours d'un essai de fluage, on mesure la variation de longueur  $\Delta l$  de l'éprouvette en fonction du temps, et on calcule la déformation vraie  $\epsilon_v$  à partir de la relation suivante :

$$\epsilon_v = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) = \ln\left(1 + \frac{\Delta l}{l_0}\right) = \ln(1 + \epsilon_0) \quad (2.7)$$

où  $\epsilon_0$  est la déformation nominale de l'échantillon,  $l_0$  sa longueur initiale, et  $l$  sa longueur à l'instant  $t$ .

Une fois l'essai terminé, à partir de l'enregistrement de la compression de l'échantillon, il est aisé de déterminer la déformation vraie  $\epsilon_v$  en fonction du temps, et d'en déduire la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$ .

Le comportement d'un matériau en fluage se divise classiquement en trois étapes principales. La première, appelée fluage primaire ou transitoire, voit la vitesse de fluage diminuer rapidement. Ensuite, le matériau entre dans le stade de fluage secondaire, également

appelé fluage stationnaire, pour lequel la vitesse de déformation est constante. Enfin, au cours de la troisième étape, la vitesse de déformation augmente à nouveau du fait de l'endommagement final de l'échantillon. Au cours du stade secondaire qui nous intéresse ici, la vitesse de déformation peut s'exprimer par une loi de type Norton :

$$\dot{\epsilon}_{II} = A \cdot \sigma^n \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.8)$$

avec :

- $\dot{\epsilon}_{II}$  la vitesse de déformation au stade secondaire,
- A une constante dépendant de la microstructure,
- $\sigma$  la contrainte appliquée,
- n l'exposant de sensibilité à la contrainte,
- Q l'énergie d'activation de la déformation, T la température absolue et R la constante des gaz parfaits.

La relation (2.8) correspond au cas d'un monocristal, qui est une situation proche des matériaux présents. Pour un matériau polycristallin, la vitesse de déformation dépend également de la taille de grains, selon un terme en  $1/d^p$ , où d exprime la taille moyenne de grains et p la sensibilité à la taille de grains [Poirier, 1985].

D'autre part, pour les composites céramiques de composition eutectique, la microstructure est très stable thermiquement, puisque plusieurs études ont montré son invariance pour des recuits de plusieurs centaines d'heures à 1700°C [Matson, 1989 ; Farmer, 1995 ; Matson, 1999 ; Nakagawa, 2000 ; Nakagawa, 2005]. Ainsi, la dépendance de la constante A, vis-à-vis de la microstructure, peut apparaître négligeable.

La connaissance de l'exposant de contrainte n et de l'énergie d'activation Q permet de déterminer le ou les mécanismes qui pilotent la déformation du matériau. Ces paramètres sont obtenus en dérivant, respectivement par rapport à la contrainte et à la température, la relation (2.8) :

$$n = \left. \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon})}{\partial \ln(\sigma)} \right|_T \quad (2.9)$$

$$Q = \left. \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon})}{\partial 1/T} \right|_{\sigma} \quad (2.10)$$

Afin de pouvoir déterminer indépendamment n et Q, il faut donc effectuer des essais en fixant soit la température, soit la contrainte. Pour cette étude, nous avons donc opté pour des essais par sauts, au cours desquels une variable est fixée et l'autre subit de brusques variations, une fois que le régime stationnaire est établi. Ce type d'essais est particulièrement intéressant, car il est ainsi possible de déterminer, sur un même échantillon, n ou Q, et ainsi de s'affranchir d'éventuelles différences de microstructure pouvant exister d'un échantillon à l'autre [Clarisse, 1997].

### 2.5.1.2 Dispositif expérimental

Les essais de fluage ont été effectués sur une machine développée au CNRS [Gervais, 1978], représentée figure 2.7 et schématisée en figure 2.8, qui est adaptée à la réalisation d'essais de fluage en compression.

Cet équipement est constitué d'un four comportant quatre résistances chauffantes en chromite de lanthane (figure 2.8a, n°1) disposées en carré autour de l'éprouvette. La régulation est assurée par un régulateur Eurotherm. Un thermocouple type B (Pt-6%Rh / Pt-30%Rh), situé dans l'enceinte du four (figure 2.8a, n°2), assure la prise de température permettant la régulation thermique. L'isolation thermique des parties hautes et basses de la machine s'effectue grâce à deux circuits de refroidissement (figure 2.8a, n°3 et 4). Au niveau de la partie inférieure de la machine, se trouvent deux bras de leviers (figure 2.7, n°3 et 4 ; figure 2.8a, n°5 et 6), avec une démultiplication de 3 pour l'un et de 10 pour le second. Ces deux bras de leviers permettent d'appliquer la charge sur l'éprouvette (aux points A et B visibles sur la figure 2.7), en passant par l'intermédiaire du piston inférieur (figure 2.7, n°20 ; figure 2.8b, n°7). Ce dernier est d'ailleurs réglable en hauteur, au moyen d'un système de manivelle, vis sans fin horizontales, pignons et vis verticales (figure 2.7, n°25 à 27 ; figure 2.8a, n°8), afin de pouvoir ajuster l'écartement par rapport au piston supérieur (figure 2.7, n°19 ; figure 2.8b, n°9) qui, lui, est fixe. Les deux pistons sont fabriqués à partir d'alumine frittée, de grade SD23 (fournisseur : Friatec).

Pour éviter un endommagement trop rapide des pistons en alumine frittée, des entretoises d'alumine monocristalline orientée selon l'axe  $\bar{c}$  (figure 2.8b, n°10 et 11) sont insérées. De plus, pour éviter toute indentation de ces deux monocristaux par l'éprouvette, cette dernière (figure 2.8b, n°12) est placée entre deux pastilles (figure 2.8b, n°13 et 14) d'une section intermédiaire entre les dimensions de l'éprouvette et le diamètre des monocristaux. Ces pastilles sont découpées dans des barreaux des composites *in situ* testés. Leur déformation et leur indentation étant ainsi minimales, on pourra considérer que le déplacement mesuré ne provient que de la déformation de l'éprouvette elle-même.

La mesure de déplacement se fait au moyen d'un capteur de déplacement inductif LVDT (TESA – Hexagon, Suède) (figure 2.7, n°16 ; figure 2.8b, n°15), situé en tête de machine. Il est prolongé, dans la zone chaude, par une tige de rappel en alumine (figure 2.8b, n°16), qui vient établir le contact avec la partie inférieure de la machine.

Un second contrôle de température est effectué au niveau de l'échantillon avec un autre thermocouple (figure 2.8b, n°17). Une centrale d'acquisition numérique Agilent A34790 (Agilent Technologies, USA) permet de collecter les données fournies par le capteur de déplacement et les thermocouples de régulation et de contrôle, et d'enregistrer celles-ci, pour pouvoir les traiter ensuite.



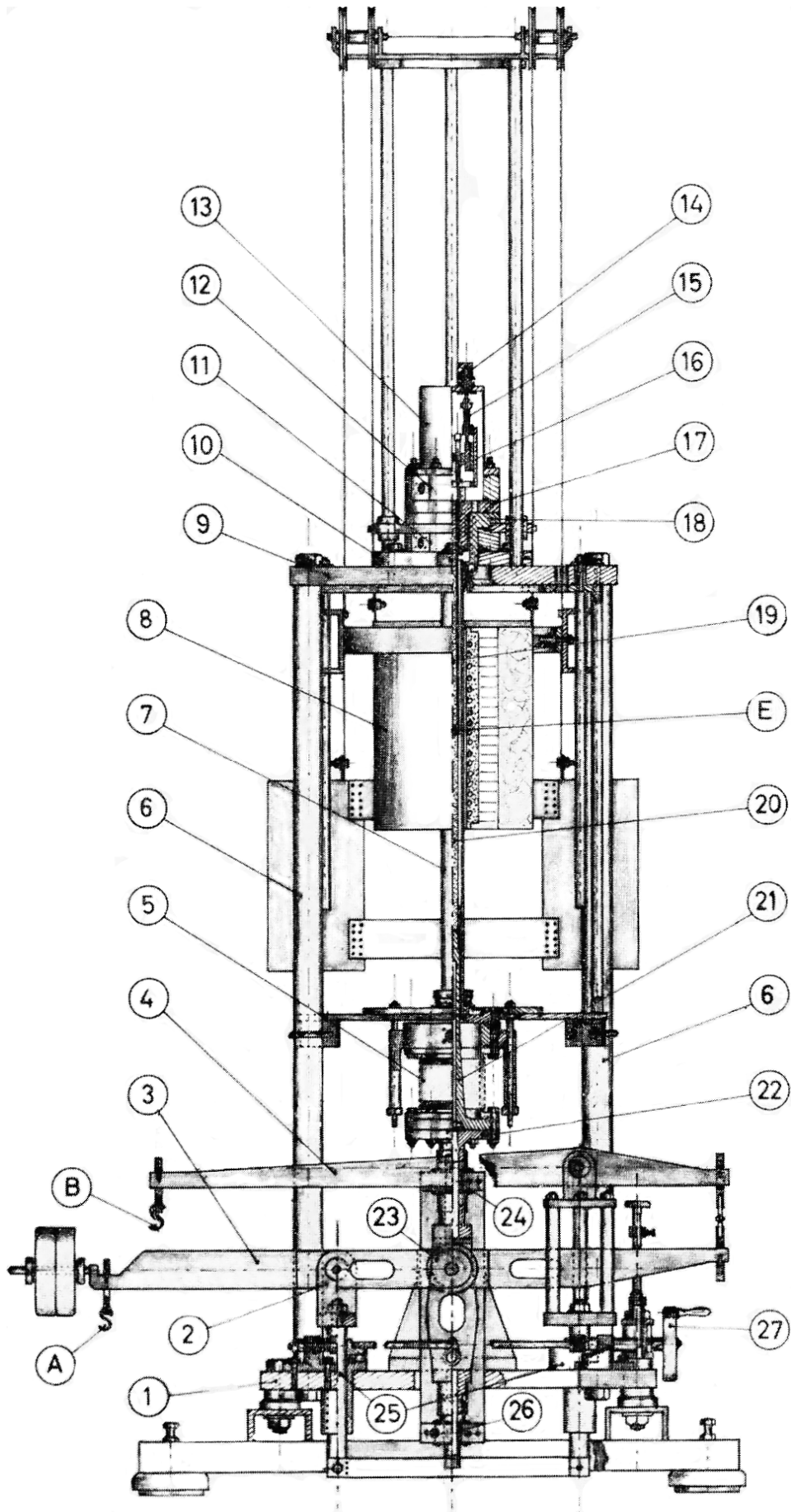
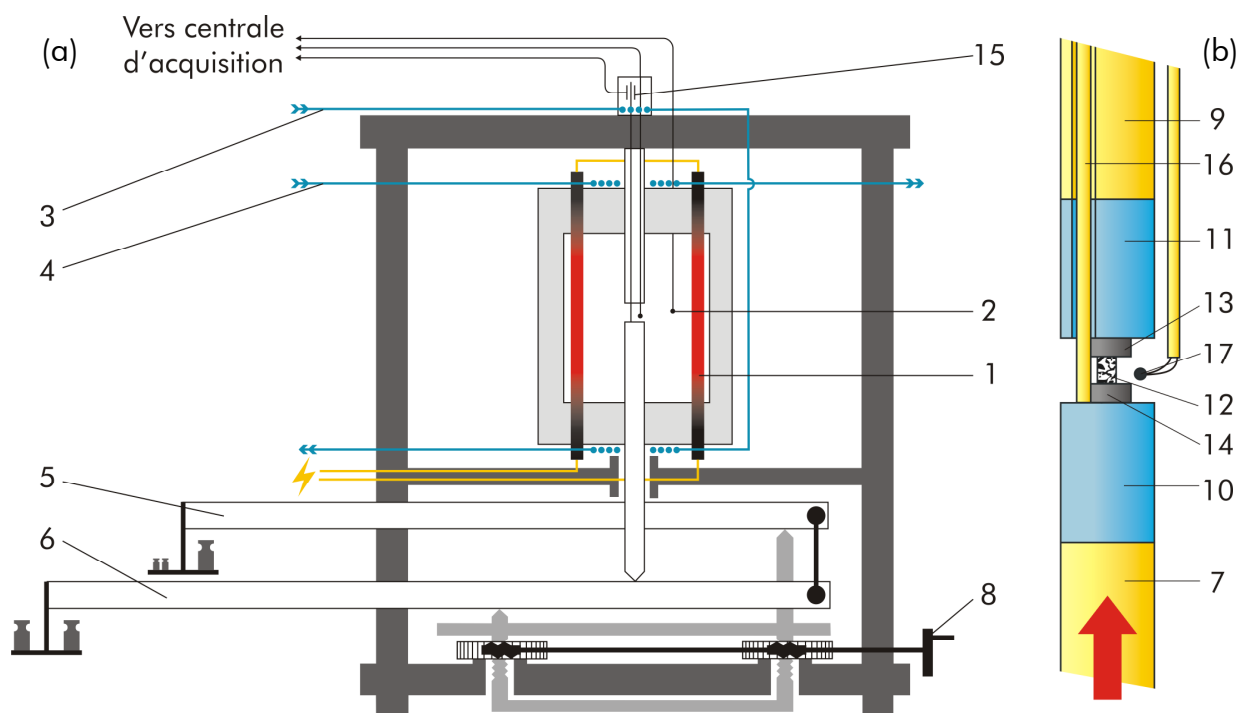


Figure 2.7 Vue en élévation de la machine de fluage [Gervais, 1978].



**Figure 2.8** Description de la machine de fluage : (a) Schéma de principe de la machine, (b) Schéma de détail au niveau de l'éprouvette.

### 2.5.1.3 Préparation des éprouvettes

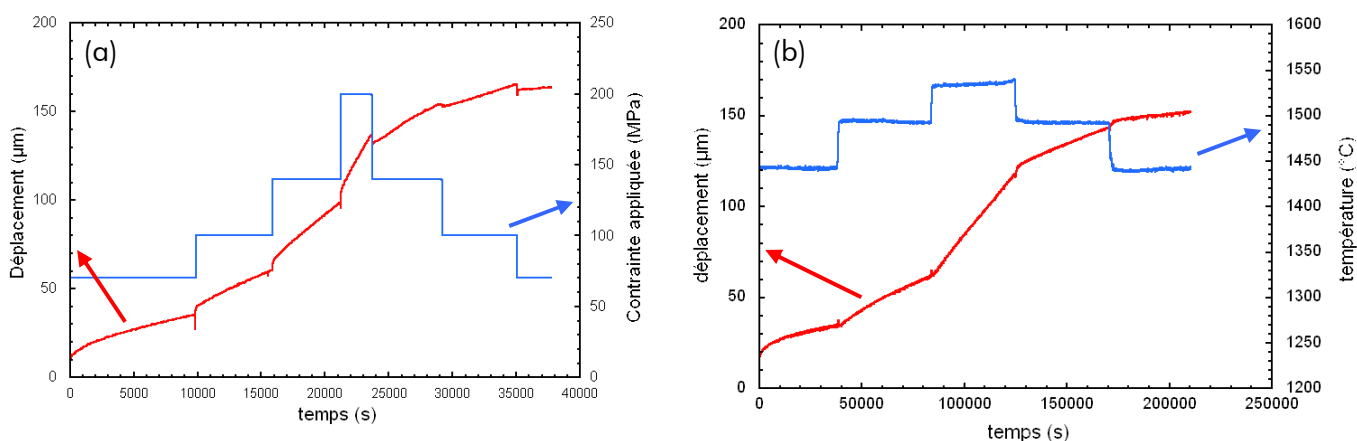
Les éprouvettes de fluage ont été découpées dans les barreaux élaborés par solidification dirigée, à l'aide d'une scie diamantée (Buehler Isomet Low Speed, USA). Les éprouvettes sont de forme prismatique à base carrée de dimensions  $2,5 \times 2,5 \times 5,5 \text{ mm}^3$ . Ces dimensions sont à la fois suffisamment importantes pour garantir une bonne représentativité du comportement des barreaux et assez faibles pour pouvoir appliquer des charges unitaires élevées sans risque pour l'appareillage. De plus, ces dimensions confèrent aux éprouvettes un élancement (rapport hauteur sur largeur) inférieur à deux, ce qui diminue le risque de flambage des éprouvettes pendant la déformation. Une rectifieuse à meule diamantée (Struers Discoplan-TS, Danemark) a été utilisée pour rendre les faces parallèles deux à deux et perpendiculaires entre elles.

## 2.5.2 Protocole expérimental

### 2.5.2.1 Principe

Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe précédent, nous enregistrons l'évolution, au cours du temps, du déplacement fourni par le capteur de déplacement. La figure 2.9 montre un déplacement évoluant d'une manière classique : après un court stade primaire (qui correspond à une déformation de moins d'un pourcent), le stade secondaire s'établit, et la vitesse de déformation reste alors quasiment constante. La vitesse de

déformation est l'information qui nous est utile pour obtenir les valeurs de la sensibilité à la contrainte « n » et l'énergie d'activation « Q ». Ainsi, une fois que le stade secondaire est atteint pour une contrainte ou une température fixée, nous pouvons faire varier l'un de ces deux paramètres, dans le but d'obtenir une nouvelle vitesse de déformation, comme nous pouvons le noter sur la figure 2.9. Toutefois, si pour les essais par sauts de contrainte, le changement de paramètre est quasi-instantané, dans le cas des essais par sauts de température, le changement de température ne l'est pas tout à fait. Tous les changements de température ont été effectués avec des vitesses de chauffe les plus rapides possible ( $300^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  avec le four dont nous disposons), mais l'inertie thermique du four et des pièces chauffées fait qu'un changement de température s'étale sur une quinzaine de minutes.



**Figure 2.9** Evolution du déplacement en fonction du temps pour le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  : (a) déformé par sauts de contrainte à  $1525^{\circ}\text{C}$ , (b) déformé par sauts de température pour une contrainte de 70 MPa.

En principe, ces différents sauts au cours de l'essai reviennent à discrétiser les relations (2.9) et (2.10). En effet, considérons un premier palier où la contrainte,  $\sigma_i$ , est constante. Pour cette contrainte, nous obtenons, au bout d'un certain temps, une vitesse de déformation au stade secondaire qui est propre à cette contrainte :

$$\sigma_i \rightarrow \dot{\epsilon}_{II,i} = A \cdot \sigma_i^n \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.11)$$

Lorsque la contrainte suivante,  $\sigma_{i+1}$ , est appliquée, l'éprouvette se déforme alors selon une autre vitesse de déformation en accord avec la nouvelle contrainte :

$$\sigma_{i+1} \rightarrow \dot{\epsilon}_{II,i+1} = A \cdot \sigma_{i+1}^n \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.12)$$

Grâce à ces deux couples de valeurs, il est ainsi possible de calculer une valeur de n, qui ne dépend que du niveau initial et du niveau final de contrainte :

$$n = \frac{\ln(\dot{\epsilon}_{II,i+1}/\dot{\epsilon}_{II,i})}{\ln(\sigma_{i+1}/\sigma_i)} \quad (2.13)$$

De la même manière, au cours d'un essai par sauts de température, pour deux paliers de température consécutifs,  $T_i$  et  $T_{i+1}$ , nous obtenons :

$$T_i \rightarrow \dot{\epsilon}_{II,i} = A \cdot \sigma^n \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_i}\right) \quad (2.14)$$

et :

$$T_{i+1} \rightarrow \dot{\epsilon}_{II,i+1} = A \cdot \sigma^n \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_{i+1}}\right) \quad (2.15)$$

Ainsi, nous déduisons une valeur de l'énergie d'activation pour une plage de température comprise entre  $T_i$  et  $T_{i+1}$  :

$$Q = -R \frac{\ln(\dot{\epsilon}_{II,i+1}/\dot{\epsilon}_{II,i})}{\frac{1}{T_{i+1}} - \frac{1}{T_i}} \quad (2.16)$$

Cette approche discrète nécessite toutefois de prendre quelques précautions relativement au choix des contraintes et des températures à appliquer. En effet, pour éviter de donner trop de poids à une gamme de contraintes ou de températures par rapport à une autre, nous choisirons des intervalles réguliers entre deux contraintes ou températures successives, au sens des relations (2.13) et (2.16), soit :

$$\forall (i, j) \in [1, m-1]^2, \begin{cases} \ln(\sigma_{i+1}) - \ln(\sigma_i) = \text{cte} \\ \frac{1}{T_{j+1}} - \frac{1}{T_j} = \text{cte} \end{cases} \quad (2.17)$$

où  $m$  exprime le nombre maximal de paliers au cours d'un essai.

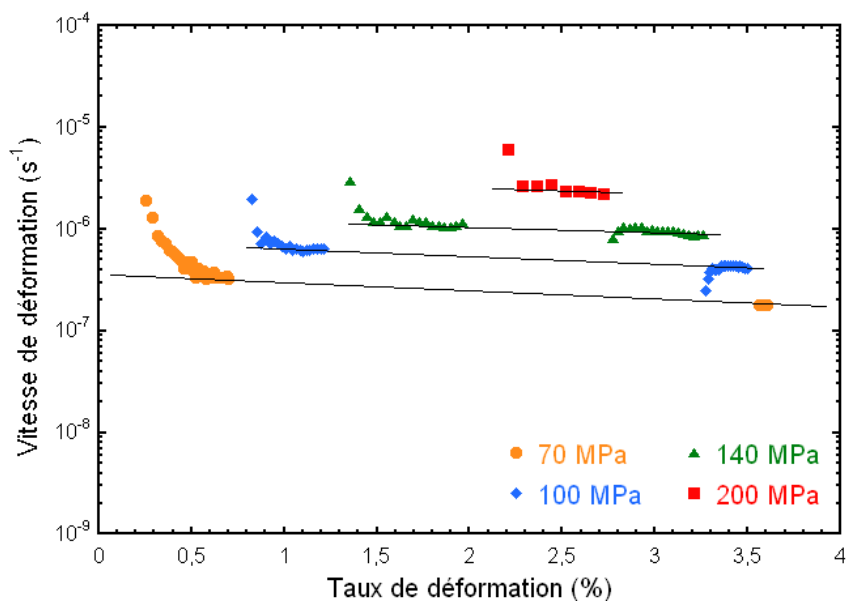
A partir de ces considérations, les conditions suivantes ont été utilisées :

- Paliers de contrainte à 50, 70, 100, 140 et 200 MPa pour les essais par sauts de contrainte,
- Paliers de température à 1450, 1490 et 1530°C, dans un premier temps, pour les essais par sauts de température.

De plus, en effectuant ces sauts au chargement et au déchargement, il est possible d'obtenir deux valeurs de l'exposant de sensibilité à la contrainte  $n$  et de l'énergie d'activation  $Q$  pour un même intervalle de contraintes ou de températures. Cela permet de vérifier si les valeurs de  $n$  et de  $Q$  varient avec le taux de déformation des éprouvettes, puisque ces paramètres, s'ils sont mesurés deux fois au cours d'un même essai, le sont, par conséquent, à deux taux de déformation différents.

### 2.5.2.2 Détermination d'un exposant de sensibilité à la contrainte

Pour les essais par sauts de contrainte, à partir du déplacement  $\Delta l(t)$  (voir figure 2.9), nous calculons la déformation vraie de l'éprouvette (équation (1)), puis la vitesse de déformation. Afin d'éliminer le bruit du capteur de déplacement, le calcul de la vitesse de déformation se fait sur des intervalles de 300 secondes. L'évolution obtenue de la vitesse de déformation en fonction du taux de déformation de l'éprouvette, exprimé en pourcents, est donnée en figure 2.10.



**Figure 2.10** Evolution de la vitesse de déformation en fonction du taux de déformation, pour le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  déformé par sauts de contrainte à  $1525^\circ\text{C}$ .

A partir de ces courbes, le calcul de l'exposant de sensibilité à la contrainte correspondant à chaque saut doit être effectué à partir de vitesses de déformation à l'état stationnaire mesurées à des taux de déformation équivalents. A ce titre, nous avons décidé de calculer la vitesse de déformation au stade stationnaire pour les taux de déformation correspondant aux taux de déformation mesurés au début et à la fin de chaque palier de contrainte. Ce calcul permet de s'affranchir de l'influence du taux de déformation sur les vitesses utilisées dans le calcul de l'exposant de sensibilité à la contrainte  $n$ . Néanmoins, les valeurs de  $n$  calculées de la sorte sont « instantanées » et dépendent du taux de déformation de l'éprouvette. En effet, pour un saut de contrainte effectué à un taux de déformation différent, la valeur de l'exposant de sensibilité à la contrainte apparent peut être différente. C'est pour cette raison que les sauts de contrainte sont effectués deux fois au cours d'un essai, en chargement et en déchargement : en effectuant deux sauts entre les mêmes contraintes, *a fortiori* pour des taux de déformation différents, il est possible de détecter une évolution de l'exposant de sensibilité à la contrainte vis-à-vis du taux de déformation.

Ainsi, calculer la vitesse de déformation au stade secondaire à la fin d'un palier ne présente aucune difficulté ; par contre, pour le palier suivant, il faut extrapoler une vitesse de déformation au stade secondaire pour le taux de déformation correspondant au début du palier. Cette extrapolation est basée sur l'évolution de la vitesse de déformation au stade secondaire. Si le matériau étudié présente un stade stationnaire, la vitesse de déformation est constante au cours du stade secondaire. L'extrapolation consiste alors à prolonger jusqu'au taux de déformation correspondant au saut, le comportement tangent observé en fin de palier. Dans ce cas, la vitesse de déformation extrapolée en début et celle mesurée en fin de palier seront égales. On peut alors poser, pour une contrainte  $\sigma_i$  donnée :

$$\dot{\epsilon}_{\text{II}}(\sigma_i, \epsilon_0) = \dot{\epsilon}_{\text{II}}(\sigma_i, \epsilon_1) \quad (2.18)$$

où  $\varepsilon_0$  est le taux de déformation correspondant au début du palier de contrainte  $\sigma_i$ , et  $\varepsilon_1$  est le taux de déformation correspondant au saut entre les contraintes  $\sigma_i$  et  $\sigma_{i+1}$ . De manière identique, pour le palier suivant, effectué à une contrainte  $\sigma_{i+1}$  :

$$\dot{\varepsilon}_{II}(\sigma_{i+1}, \varepsilon_1) = \dot{\varepsilon}_{II}(\sigma_{i+1}, \varepsilon_2) \quad (2.19)$$

où  $\varepsilon_2$  est le taux de déformation correspondant au saut entre les contraintes  $\sigma_{i+1}$  et  $\sigma_{i+2}$ . Ainsi, l'exposant de sensibilité à la contrainte, caractéristique du domaine  $[\sigma_i, \sigma_{i+1}]$ , calculé à partir des valeurs de  $\dot{\varepsilon}_{II}(\sigma_i, \varepsilon_1)$  et de  $\dot{\varepsilon}_{II}(\sigma_{i+1}, \varepsilon_1)$ , ne sera pas influencé par le taux de déformation.

Or, dans le cas de nos matériaux, et comme le montre la figure 2.10, entre deux paliers effectués à la même contrainte, en chargement et en déchargement, c'est-à-dire pour des taux de déformation différents, la vitesse de déformation diminue légèrement. Ainsi, cette évolution laisse supposer que l'exposant de sensibilité à la contrainte « n » va dépendre non seulement de la gamme de contraintes  $[\sigma_i, \sigma_{i+1}]$  sur laquelle il est calculé, mais également du taux de déformation. Pour s'affranchir de l'effet du taux de déformation, il sera nécessaire de considérer des exposants de sensibilité à la contrainte apparents « n' », valables pour un taux de déformation donné.

En abordant ainsi le calcul des exposants de sensibilité à la contrainte, la prise en compte de la diminution de la vitesse de déformation au stade secondaire pour une contrainte donnée est primordiale. En effet, c'est à partir de cette évolution que nous allons pouvoir extrapoler les vitesses de déformation, pour deux contraintes  $\sigma_i$  et  $\sigma_{i+1}$ , pour le taux de déformation correspondant au saut de contrainte. Le fait que la vitesse de déformation au stade secondaire diminue revient à poser la relation suivante :

$$\forall i \in [1, m-1], \dot{\varepsilon}_{II}(\sigma_i) = f_i(\varepsilon) \quad (2.20)$$

où m est le nombre de paliers de contraintes réalisés au cours d'un essai.

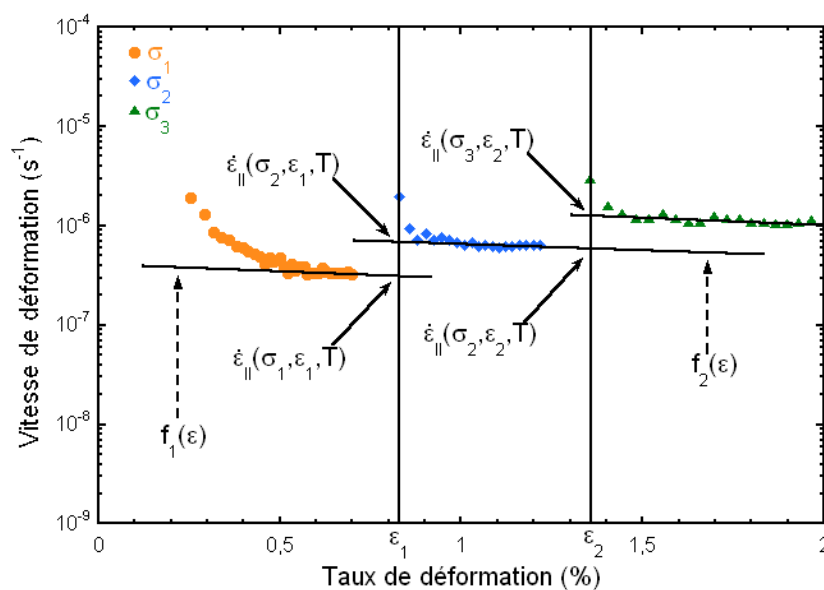
La prise en compte de l'évolution de la vitesse de déformation au stade secondaire dans le calcul des différents exposants de sensibilité à la contrainte apparents « n' » va donc se traduire par la détermination, pour deux paliers de contrainte successifs, de la vitesse de déformation au stade secondaire, pour le taux de déformation correspondant au saut de contrainte. Soit, pour un saut de contrainte entre  $\sigma_i$  et  $\sigma_{i+1}$  réalisé pour un taux de déformation  $\varepsilon_1$  :

$$\begin{cases} \dot{\varepsilon}_{II}(\sigma_i, \varepsilon_1) \\ \dot{\varepsilon}_{II}(\sigma_{i+1}, \varepsilon_1) \end{cases} \quad (2.21)$$

L'utilisation de ces deux valeurs de vitesses de déformation dans l'équation (2.13) donne un exposant de sensibilité à la contrainte apparent, n', caractéristique de l'intervalle de contrainte  $[\sigma_i, \sigma_{i+1}]$  et du taux de déformation correspondant au saut de contrainte. En appliquant cette démarche à chaque saut de contrainte, un ensemble de valeurs d'exposants de sensibilité à la contrainte apparents est obtenu, grâce auquel nous observons l'effet de la contrainte appliquée sur les mécanismes de déformation. De plus, comme les valeurs de n' mesurées sont également sensibles au taux de déformation, il est possible, en effectuant

plusieurs fois un saut entre deux mêmes contraintes au cours d'un même essai, de détecter une éventuelle influence du taux de déformation sur la valeur de  $n'$ , et donc sur les mécanismes contrôlant la déformation plastique. Si, pour un intervalle de contrainte donné, les valeurs de  $n'$  sont identiques pour plusieurs sauts, nous pourrions considérer les exposants de sensibilité à la contrainte comme indépendants du taux de déformation. Ils ne sont plus de ce fait apparents, et caractériseront l'intervalle de contrainte sur lequel le saut a été effectué.

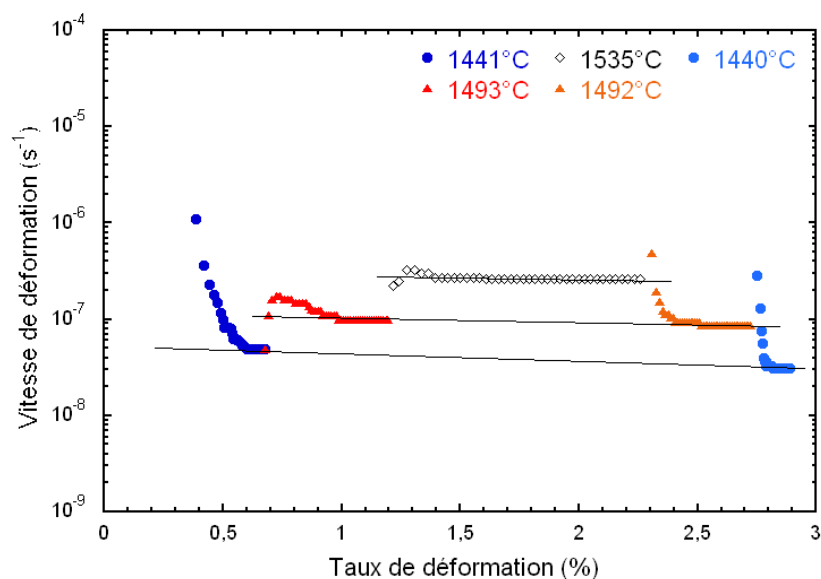
Pour illustrer cette démarche, considérons, par exemple, le cas de l'éprouvette dont l'évolution de la vitesse de déformation est représentée en figure 2.10. Pour chaque palier de contrainte, nous avons tracé, sur la figure 2.11, une tendance de l'évolution de la vitesse de déformation au stade secondaire. Ainsi, pour calculer l'exposant de sensibilité à la contrainte correspondant au saut entre les contraintes  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ , effectué à un taux de déformation  $\epsilon_1$ , nous avons déterminé deux vitesses de déformation  $\dot{\epsilon}_{II}(\sigma_1, \epsilon_1)$  et  $\dot{\epsilon}_{II}(\sigma_2, \epsilon_1)$  : points d'intersection des courbes  $\dot{\epsilon}_{II}(\sigma_1) = f_1(\epsilon)$  et  $\dot{\epsilon}_{II}(\sigma_2) = f_2(\epsilon)$  avec la droite d'équation  $\epsilon = \epsilon_1$ . Enfin, le calcul de l'exposant de sensibilité à la contrainte apparent correspondant au saut entre  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ , est effectué en injectant les valeurs de  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\dot{\epsilon}_{II}(\sigma_1, \epsilon_1)$  et  $\dot{\epsilon}_{II}(\sigma_2, \epsilon_1)$  dans l'équation (2.13).



**Figure 2.11** Détermination des vitesses de déformation avant et après un saut.

### 2.5.2.3 Détermination d'une énergie d'activation thermique $Q$

Le calcul, pour remonter à l'énergie d'activation thermique à partir des différentes vitesses de déformation, est sensiblement identique à celui utilisé pour les exposants de sensibilité à la contrainte – voir équations (2.13) et (2.16). En effet, l'aspect général des courbes représentant l'évolution de la vitesse de déformation en fonction du taux de déformation est globalement le même pour les deux types d'expériences, comme l'indique la figure 2.12. Toutefois, les temps d'essais étant beaucoup plus longs, le calcul des vitesses de déformation a été effectué sur un intervalle de temps de 1 000 secondes.



**Figure 2.12** Evolution de la vitesse de déformation en fonction du taux de déformation, pour le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  déformé par sauts de température pour une contrainte de 70 MPa.

## 2.6 Observations en microscopie électronique par transmission

Les observations MET effectuées sur les différents composites eutectiques *in situ* étudiés ont été réalisées sur des lames minces issues, d'une part, des barreaux juste après leur élaboration, et, d'autre part, des éprouvettes découpées à partir des mêmes barreaux et déformées à haute température.

Des informations sont ainsi obtenues sur les échantillons au niveau de :

- La cristallographie : les directions de croissance et les relations d'épitaxie des phases eutectiques sont ainsi vérifiées avant et après déformation,
- L'absence de nouvelles phases aux interfaces après fluage,
- La déformation à l'échelle locale des phases constituantes : la caractérisation des dislocations mises en évidence permet ainsi d'aborder, de façon complémentaire aux résultats des courbes de déformation (voir paragraphe 2.5.2), la compréhension des mécanismes de déformation mis en jeu.

### 2.6.1 Préparation des lames minces

Les lames minces observées ont été obtenues principalement à partir de coupes réalisées perpendiculairement à la direction de croissance des barreaux (et donc également à l'axe de sollicitation des éprouvettes). Dans quelques cas, des coupes parallèles à la direction de croissance ont aussi été étudiées. La préparation de ces lames s'est opérée en trois étapes,



selon les techniques généralement mises en œuvre pour les matériaux chimiquement très stables et/ou isolants, qui ne peuvent être amincis par des voies chimiques ou électrolytiques.

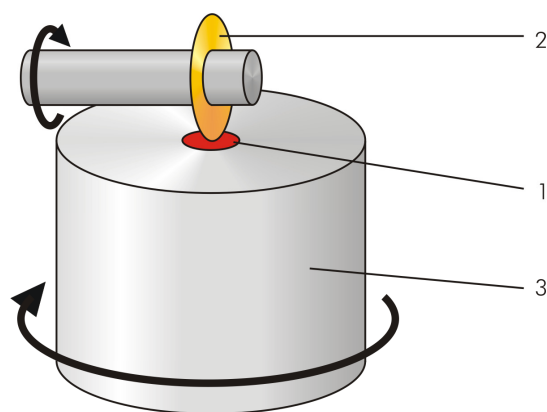
### *2.6.1.1 Découpe des éprouvettes de fluage*

Tout d'abord, les éprouvettes de fluage sont découpées avec une scie à découpe lente (Buehler Isomet Low Speed, USA), afin d'obtenir des lames de 500 à 750  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les défauts de découpe sont ensuite éliminés par polissage mécanique, sur un papier de polissage de granulométrie 15  $\mu\text{m}$ . Le diamètre de la lame mince est également réduit, au cours de la même étape de polissage, afin d'obtenir une lame circulaire de 3 mm de diamètre. Cette dernière opération est dictée par la taille des porte-objets du microscope.

Le plan de découpe choisi était perpendiculaire ou parallèle à l'axe de sollicitation de l'éprouvette.

### *2.6.1.2 Polissage mécanique*

L'épaisseur des lames est ensuite réduite par polissage mécanique (Buehler Minimet, USA), avec des disques pré-imprégnés de particules de diamant de granulométrie 3  $\mu\text{m}$ . A la suite de ce polissage mécanique, les lames présentent une épaisseur comprise entre 100 et 150  $\mu\text{m}$ . Des lames plus fines pourraient être obtenues, mais leur tenue mécanique serait compromise. Pour poursuivre l'amincissement mécanique sans remettre en cause l'intégrité mécanique des lames, un dispositif permettant de creuser une cuvette au centre des lames (dimpler) a été utilisé (South Bay Technology Inc., modèle 515, USA). La préparation de cette cuvette est cruciale, car il faut suffisamment creuser pour réduire le temps d'amincissement ionique, mais il ne faut absolument pas la percer. En effet, dans ce cas de figure, les bords autour du trou sont trop abrupts, et l'épaisseur de la lame en bord de trou devient alors trop importante pour permettre la transmission des électrons du faisceau incident. Le fonctionnement du dimpler est schématisé figure 2.13. La formation d'une cuvette au centre de la lame (figure 2.13, n°1) est induite par l'abrasion de la lame par une meule (figure 2.13, n°2). Celle-ci est recouverte de pâte diamantée, et l'abrasion est lubrifiée avec un liquide spécifique. La lame est collée sur un support (figure 2.13, n°3) qui est mis en rotation. La combinaison des rotations de la lame et de la meule engendre la cuvette. La profondeur de pénétration de la meule peut être réglée avec un micromètre (Palmer), couplé à un interrupteur. Celui-ci arrête l'abrasion quand la profondeur voulue est atteinte. Cette précaution permet de ne pas percer la lame. A la fin du polissage mécanique, l'épaisseur de la lame, en fond de cuvette, est de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ .



**Figure 2.13** Schéma de fonctionnement du dimpler.

### 2.6.1.3 Amincissement ionique

La dernière étape de la préparation des lames consiste à obtenir des zones suffisamment minces pour être observées au MET. Cet amincissement final est obtenu avec un amincisseur ionique (Gatan Duo Mill 600, USA), dont le principe consiste à bombarder les deux faces d'une lame mince avec des ions argon. Cette équipement a été préféré à une autre méthode d'amincissement, le PIPS (Precision Ion Polishing System), qui bien que plus efficace en temps d'amincissement, détériore trop la lame et entraîne l'apparition de contrastes d'irradiation gênant les observations. Les conditions d'amincissement utilisées sur l'amincisseur ionique sont rassemblées dans le tableau 2.2.

Tension	Intensité	Inclinaison des faisceaux
5 kV	1 mA	$\pm 8^\circ$ à $\pm 12^\circ$

**Tableau 2.2** Conditions d'amincissement ionique des lames minces.

La détermination de l'inclinaison des faisceaux d'ions est un paramètre important. En effet, les faisceaux ne doivent pas être trop inclinés par rapport au plan de la lame, car cela entraînerait des trous avec des bords trop épais. La lame serait alors inutilisable. Toutefois, les faisceaux doivent être inclinés un minimum par rapport à la lame. Sinon, le temps d'amincissement serait trop long, et la lame serait exposée à un risque d'amincissement hétérogène (les faisceaux pourraient rencontrer les bords épais de la lame, plutôt que le fond de sa cuvette). Avec les conditions d'amincissement décrites dans le tableau 2.2, la durée d'amincissement ionique est de plusieurs dizaines d'heures. L'amincissement ionique est arrêté manuellement, lorsque les premiers trous dans la lame sont détectés.

### 2.6.1.4 Dépôt d'une couche conductrice de carbone

Les matériaux que nous étudions n'étant pas conducteurs, s'ils sont irradiés par un faisceau d'électrons, ils n'arriveront pas à évacuer correctement les charges. Ce phénomène dégrade la qualité des images qui peuvent être obtenues en microscopie électronique (par

transmission, comme à balayage). Cependant, il est possible d'y remédier en procédant à un dépôt d'une fine couche conductrice.

Dans le cas de la microscopie électronique par transmission, de tels dépôts sont donc nécessaires, mais nécessitent une attention particulière. Le dépôt doit être en effet assez épais pour évacuer les charges électriques, mais doit également être assez fin pour ne pas dégrader la qualité de l'image (le problème se pose notamment pour l'imagerie haute résolution).

Nous avons choisi d'effectuer ces dépôts en deux étapes :

- Tout d'abord, un dépôt très court, sur toute la surface de la lame. Ceci nous permet d'obtenir une couche conductrice très fine, qui ne permet pas d'évacuer totalement les charges électriques.
- Ensuite, un dépôt plus long, pour lequel les zones minces de la lame ont été masquées grâce à un dispositif spécial (Coat Master).

Grâce à ce double dépôt, la couche de carbone est suffisamment épaisse sur la périphérie de la lame pour évacuer efficacement les charges électriques, et suffisamment mince au niveau des zones observables pour ne pas dégrader la qualité de l'image. Si, toutefois, après ces deux dépôts, une lame mince se chargeait encore, un troisième dépôt, court également, serait réalisé, afin d'améliorer l'évacuation des charges.

### 2.6.2 Microscope électronique par transmission

Les observations MET ont été effectuées sur un microscope Jeol 2000 EX (Jeol, Japon), fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV. Ce microscope est équipé d'un filament de tungstène.

Un porte-objet à double inclinaison a été utilisé. La platine du microscope permet des inclinaisons de  $\pm 45^\circ$ . Cette possibilité d'inclinaison est importante, car le réseau réciproque peut être largement exploré. Ceci permet une étude des relations d'orientation entre les phases par les clichés de diffraction, par exemple. Dans le cadre de notre étude, elle permet d'identifier les vecteurs de Burgers des dislocations. En effet, le produit scalaire des vecteurs de diffraction ( $\vec{g}$ ) et de Burgers ( $\vec{b}$ ) définit le contraste d'une ligne de dislocations [Hull, 2001]. Ainsi, en ayant facilement accès à plusieurs vecteurs de diffraction, nous pouvons effectuer plusieurs images d'une même ligne de dislocation, avec des contrastes de ligne différents, ce qui permet d'identifier  $\vec{b}$ , notamment à l'aide du critère d'extinction ( $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ ).

# Chapitre 3 : Élaboration des composites céramiques eutectiques

## 3.1 Objectifs du chapitre

L'objectif premier du travail exposé dans ce chapitre, est d'obtenir des composites céramiques eutectiques, élaborés par solidification dirigée, possédant une microstructure interconnectée, fine, et dépourvue de défauts. En tenant compte des résultats obtenus antérieurement au niveau des conditions expérimentales (chapitre 1), plusieurs compositions eutectiques, dans les systèmes pseudo-binaires  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  et pseudo-ternaires  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ , seront élaborées. Après caractérisation de leur structure et de leur microstructure, les systèmes les plus représentatifs et susceptibles de présenter les meilleures propriétés, en considérant des critères fondés sur des paramètres microstructuraux, seront retenus pour l'étude du comportement mécanique.

De plus, les recherches de nouvelles compositions eutectiques sans phase alumine dans la microstructure finale et leur élaboration seront également présentées dans ce chapitre.

## 3.2 Choix des compositions eutectiques

### 3.2.1 Détermination des systèmes eutectiques

Au cours du chapitre 1, les principales études portant sur les céramiques de composition eutectiques, à base d'oxydes, élaborées par solidification dirigée, ont été résumées. Ce chapitre a montré les liens entre la microstructure spécifique des composites eutectiques *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  et certaines de leurs caractéristiques mécaniques. Les études réalisées au Laboratoire [Mazerolles, 1988 ; Piquet, 2006] ont permis de définir les conditions d'obtention

de microstructures interconnectées et orientées, selon les différents équipements utilisés (four Bridgman, four à image présenté au paragraphe 2.2.4). A partir de ces résultats obtenus, quatre éléments ont été retenus pour notre étude : l'yttrium, le gadolinium, le dysprosium et l'erbium.

Ainsi, pour atteindre les objectifs fixés à la fin du chapitre 1 (voir paragraphe 1.8), plusieurs composites eutectiques ont été élaborés à partir des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ . Selon l'élément Ln utilisé, la phase associée à l'alumine sera différente :

- Pour Ln = Y, Dy, Yb ou Er, les diagrammes d'équilibre pseudo-binaires prévoient une composition eutectique entre l'alumine  $\alpha$  et une phase  $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , présentant une structure cubique de type grenat,
- Pour Ln = Gd ou Eu, la thermodynamique indique l'association de l'alumine avec une phase  $\text{LnAlO}_3$ , de structure orthorhombique de type pérovskite.

Quelques rappels concernant la structure des phases eutectiques sont indiqués en annexe 1.

Par ailleurs, il s'est avéré intéressant de réaliser une étude exploratoire de nouvelles compositions eutectiques pouvant présenter une microstructure interconnectée. Pour ne pas trop changer la chimie des systèmes, d'autres compositions eutectiques existantes ont été choisies dans les systèmes thermodynamiques pseudo-binaires  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ . Ce choix permet d'associer une phase pérovskite à une phase grenat, auxquelles s'ajouterait éventuellement une phase zircone, pour des systèmes ternaires. L'objectif est, à ce niveau, triple :

- D'une part, connaissant la bonne résistance au fluage de la phase  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG), l'élimination de la phase alumine permettrait de mieux comprendre le rôle de la phase YAG dans les performances des composites *in situ* étudiés.
- D'autre part, comme l'indiquent les diagrammes d'équilibre présentés dans les paragraphes ci-dessous, les compositions eutectiques  $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{LnAlO}_3$  ont des températures de fusion plus élevées que les compositions eutectiques  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{LnAlO}_3$ . Ceci permettrait, si l'élaboration de ces systèmes est concluante, une éventuelle utilisation de ces matériaux à des températures plus élevées.
- Enfin, certaines études récentes signalent une diminution des performances mécaniques des systèmes eutectiques oxyde-oxyde, à haute température en présence de vapeur d'eau, en raison d'une dissolution sélective de la phase alumine  $\alpha$  [Yue, 1999 ; Fritsch, 2006 ; Fritsch, 2008]. Ces observations pourraient constituer un handicap pour la mise en œuvre de ces composites en tant que matériaux de structure.

Les études menées précédemment sur les composites eutectiques *in situ*, préparés dans les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  (-  $\text{ZrO}_2$ ), ont démontré que la microstructure interconnectée est

fortement liée aux bonnes propriétés mécaniques de ces matériaux, et à leur maintien jusqu'à des températures proches de leur température de fusion. En vue d'obtenir des propriétés mécaniques similaires, des critères de sélection, fondés sur la morphologie de la microstructure, ont été établis.

Ils concernent :

- La présence d'un réseau interconnecté des deux phases eutectiques principales,
- Des domaines de phases eutectiques assez fins (de l'ordre de 10 à 20  $\mu\text{m}$ ),
- L'absence de défauts macroscopiques (pores, fissures) au sein de la microstructure,
- Pour les systèmes ternaires, la troisième phase de zirconne doit se présenter comme une fine dispersion de nodules aux interfaces, afin de garantir un renforcement optimal.

### 3.2.2 Systèmes thermodynamiques binaires

Les diagrammes d'équilibre  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  (pour  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Dy}$  et  $\text{Gd}$ ), ayant permis le choix des compositions eutectiques binaires, sont représentés en figures 3.1 à 3.4.

La composition eutectique qui associe alumine  $\alpha$  et phase grenat (ou pérovskite) se trouve dans la partie riche en alumine du diagramme d'équilibre (encerclée en orange, sur les figures 3.1 à 3.3). Dans le cas des éléments yttrium, erbium et dysprosium, les diagrammes de phase prévoient également un point eutectique (encerclé en bleu sur les figures 3.1 à 3.3) entre la phase grenat  $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  et la phase pérovskite  $\text{LnAlO}_3$ . Ces trois compositions eutectiques ont été sélectionnées pour étudier la microstructure de composites *in situ* associant ces deux structures.

Le diagramme de phase  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3$  ne prévoit pas l'existence de la phase grenat, probablement en raison du rayon ionique du gadolinium qui est trop important. Le seul point eutectique qui existe dans la partie riche en alumine (encerclé en vert sur la figure 3.4) associe donc une phase alumine  $\alpha$  à une phase pérovskite  $\text{GdAlO}_3$ .

Le détail des compositions chimiques correspondant aux points eutectiques binaires est proposé dans le tableau 3.2, au paragraphe 3.2.2.

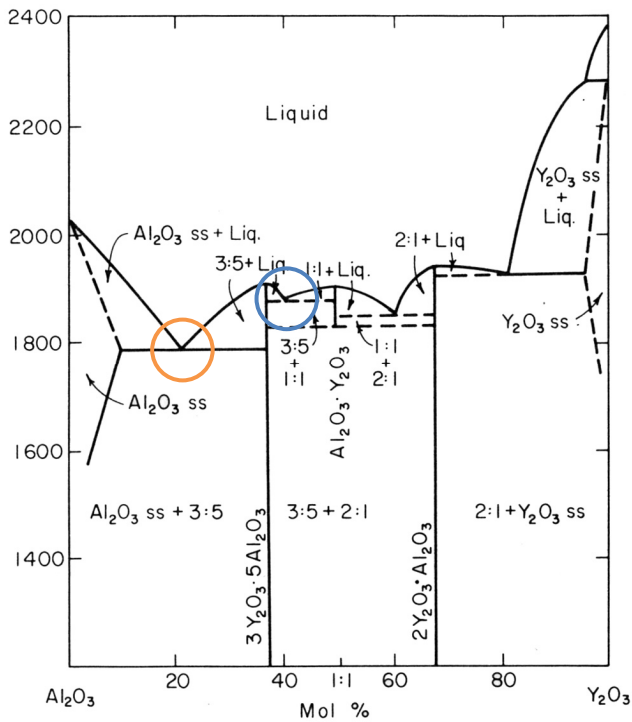


Figure 3.1 Diagramme d'équilibre binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  [Levin, 1975].

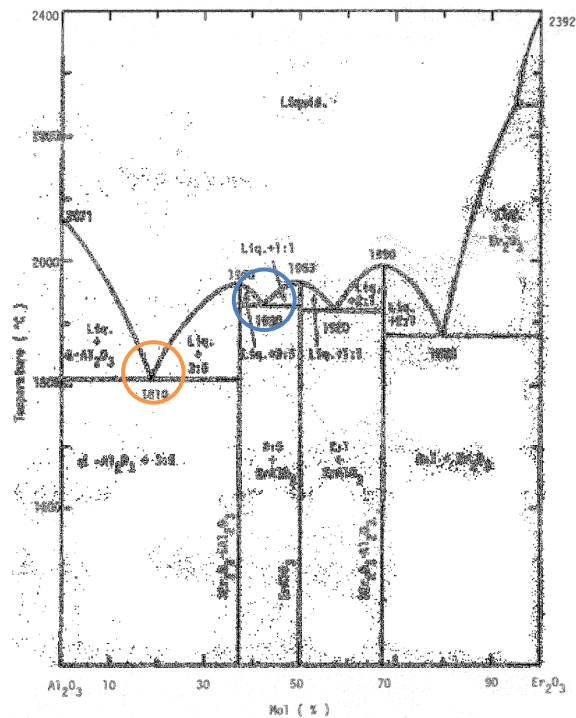


Figure 3.2 Diagramme d'équilibre binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$  [Mizuno, 1979].

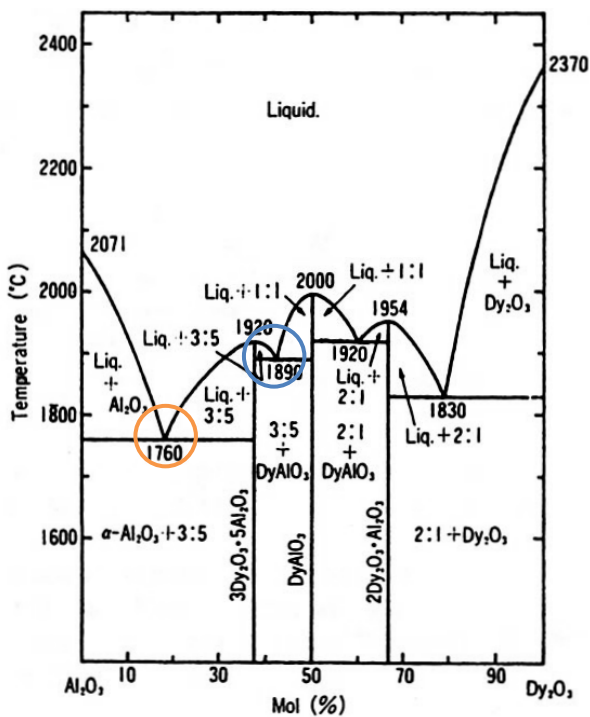


Figure 3.3 Diagramme d'équilibre binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Dy}_2\text{O}_3$  [Mizuno, 1978].

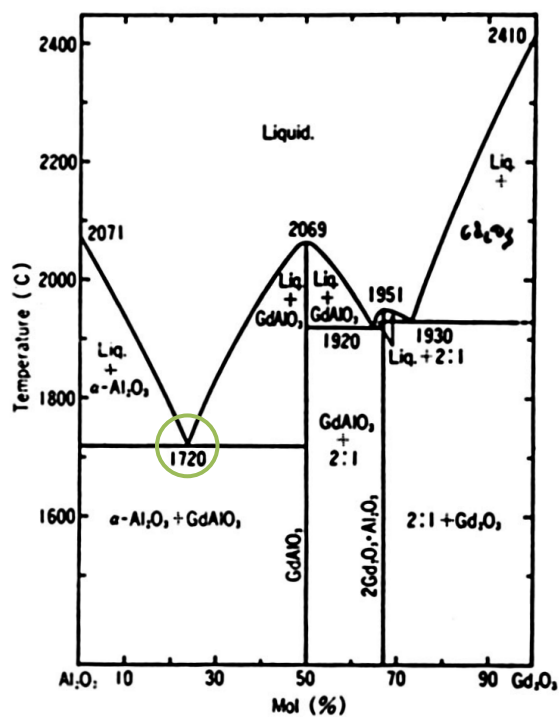


Figure 3.4 Diagramme d'équilibre binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3$  [Mizuno, 1977].





Système thermodynamique	Composition (%mol)			Phases eutectiques obtenues		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub>	65	16	19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	YAG	(c)ZrO <sub>2</sub>
	47	41	12	YAG	YAP	(c)ZrO <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub>	65,4	22,9	11,7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GdAP	(c)ZrO <sub>2</sub>

**Tableau 3.1** Compositions eutectiques, déterminées par calculs thermodynamiques, pour les systèmes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> [Lakiza, 1997 ; Lakiza, 2006b].

Par contre, pour le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub>, Piquet [Piquet, 2005] a déterminé expérimentalement, à partir d'observations microstructurales, une composition eutectique associant les phases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GdAlO<sub>3</sub> et (c)ZrO<sub>2</sub> pour les proportions suivantes :

- $x(\text{Al}_2\text{O}_3) = 58 \text{ \% mol}$
- $x(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 19 \text{ \% mol}$
- $x(\text{ZrO}_2) = 23 \text{ \% mol}$

Ces proportions sont différentes de celles calculées par Lakiza *et al.* pour le même point eutectique (point E<sub>3</sub>, encadré en vert sur la figure 3.6). Dans le cas de ce système, c'est la composition, déterminée expérimentalement par Piquet, qui a été retenue, les conditions d'élaboration étant identiques.

### 3.2.1.2 Cas du dysprosium et de l'erbium

Dans le cas des deux derniers éléments choisis pour l'étude, les diagrammes d'équilibre pseudo-ternaires Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> (Ln = Er et Dy) n'étaient pas connus au début de cette étude.

Une détermination empirique des compositions eutectiques potentiellement intéressantes (c'est-à-dire associant, d'une part, les phases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, DyAG/ErAG et ZrO<sub>2</sub> et, d'autre part, DyAG/ErAG, DyAP/ErAP et ZrO<sub>2</sub>) a été effectuée. En pratique, cette réflexion a été basée sur la similitude des propriétés physico-chimiques des atomes d'yttrium et de dysprosium : puisque les diagrammes d'équilibre pseudo-binaires Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont semblables (voir figures 3.1 à 3.3), nous avons supposé une similarité des diagrammes d'équilibre pseudo-ternaires.

En s'appuyant sur ces hypothèses, pour les deux points eutectiques visés, dans le cas du système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub>, trois compositions, proches des compositions eutectiques du système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub>, ont été postulées afin d'essayer d'encadrer la composition eutectique réelle. L'homogénéité de la microstructure (c'est-à-dire l'absence de cristaux de

phase majoritaire) a été utilisée comme critère de détermination expérimentale de la composition eutectique. Ces compositions sont rassemblées dans le tableau 3.3.

Pour l'erbium, la situation est sensiblement identique à celle du dysprosium. Pour le point eutectique associant les phases ErAG, ErAP et  $ZrO_2$ , plusieurs compositions (voir tableau 3.3) ont été préparées, afin d'observer leurs microstructures, et de sélectionner, selon leur homogénéité, la composition la plus proche de la composition eutectique réelle. En revanche, pour l'eutectique  $Al_2O_3$  - ErAG -  $ZrO_2$ , Piquet a pu obtenir une microstructure homogène pour une composition donnée [Piquet, 2006]. Celle-ci a été retenue pour cette étude, et est indiquée dans le tableau 3.3. Signalons que, par ailleurs, cette composition a été corrélée à un renforcement maximal par rapport au système binaire  $Al_2O_3$  - ErAG [Waku, 2000b].

### 3.2.2 Compositions eutectiques élaborées

Les compositions eutectiques, sélectionnées à partir des diagrammes d'équilibre pseudo-binaires  $Al_2O_3$  -  $Ln_2O_3$  et pseudo-ternaires  $Al_2O_3$  -  $Ln_2O_3$  -  $ZrO_2$ , élaborées par solidification dirigée, sont rassemblées, respectivement, dans les tableaux 3.2 et 3.3.

Système	Composition (% mol.)		Phases eutectiques	$T_{eut.}$ (°C)	Référence
	$Al_2O_3$	$Ln_2O_3$			
$Al_2O_3$ - $Y_2O_3$	81	19	$Al_2O_3$ - YAG	1825	[Levin, 1975]
	50,7	40,3	YAG - YAP	1870	
$Al_2O_3$ - $Er_2O_3$	82	18	$Al_2O_3$ - ErAG	1810	[Mizuno, 1979]
	57,5	42,5	ErAG - ErAP	1930	
$Al_2O_3$ - $Dy_2O_3$	82	18	$Al_2O_3$ - DyAG	1760	[Mizuno, 1978]
	58,2	41,8	DyAG - DyAP	1890	
$Al_2O_3$ - $Gd_2O_3$	77	23	$Al_2O_3$ - GdAP	1720	[Mizuno, 1977]

**Tableau 3.2** Compositions chimiques des composites *in situ* binaires élaborés.

Système	n°	Composition (% mol.)			Phases eutectiques	T <sub>eut.</sub> (°C)	Référence
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub>		65	16	19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG - ZrO <sub>2</sub>	1715	[Piquet, 2006]
		47	41	12	YAG - YAP - ZrO <sub>2</sub>	1815	[Lakiza, 1997]
		65,9	15,5	18,6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ErAG - ZrO <sub>2</sub>	?	[Piquet, 2006]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub>	1	47	41	12		?	
	2	48	34	18	ErAG - ErAP - ZrO <sub>2</sub>	?	-
	3	50	44	6		?	
	4	53	38	9		?	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub>	1	56,6	12,9	30,5		?	
	2	62,5	17,5	20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - DyAG - ZrO <sub>2</sub>	?	-
	3	69	13	18		?	
	1	42,6	37,1	20,3		?	
	2	45	40	15	DyAG - DyAP - ZrO <sub>2</sub>	?	-
	3	53	35	12		?	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub>		58	19	23	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP - ZrO <sub>2</sub>	1700	[Piquet, 2006]

**Tableau 3.3** Compositions chimiques des composites *in situ* ternaires élaborés.

Les conditions d'élaboration des différents composites *in situ* ont été détaillées au paragraphe 2.2. Les élaborations ont été réalisées avec des vitesses de solidification de 10, 20 et 30 mm.h<sup>-1</sup>. L'utilisation de plusieurs vitesses de solidification est nécessaire dans le cas des systèmes ternaires dont les compositions eutectiques ne sont pas connues avec précision (voir tableau 3.3). Toutefois, par souci de clarté, les résultats présentés dans la suite du chapitre correspondent à des élaborations effectuées à une vitesse de solidification de 10 mm.h<sup>-1</sup>, sauf dans le cas du composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG - ZrO<sub>2</sub>. Pour ce dernier, la vitesse de solidification utilisée est de 20 mm.h<sup>-1</sup>. Cette vitesse a été choisie du fait des difficultés expérimentales rencontrées à une vitesse de refroidissement de 10 mm.h<sup>-1</sup>.

### 3.3 Caractérisation structurale, microstructurale et chimique des composites eutectiques *in situ*

Les systèmes eutectiques ont été caractérisés au niveau de la structure cristallographique des phases eutectiques (analyses par diffraction des rayons X), de leur morphologie microstructurale (observations MEB), et de la chimie des phases constituantes (analyses EDS).

Les résultats concernant les points eutectiques, binaires et ternaires, faisant intervenir l'alumine en tant que phase eutectique, seront tout d'abord exposés (composites eutectiques *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP (-  $\text{ZrO}_2$ ), et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - LnAG (-  $\text{ZrO}_2$ ) pour Ln = Y, Er et Dy).

Les résultats relatifs aux compositions eutectiques pour lesquelles l'alumine n'apparaît pas dans la microstructure finale (c'est-à-dire les composites eutectiques LnAG - LnAP (-  $\text{ZrO}_2$ ) pour Ln = Y, Er et Dy), seront traités dans un deuxième temps.

#### 3.3.1 Systèmes binaires avec alumine en tant que phase eutectique

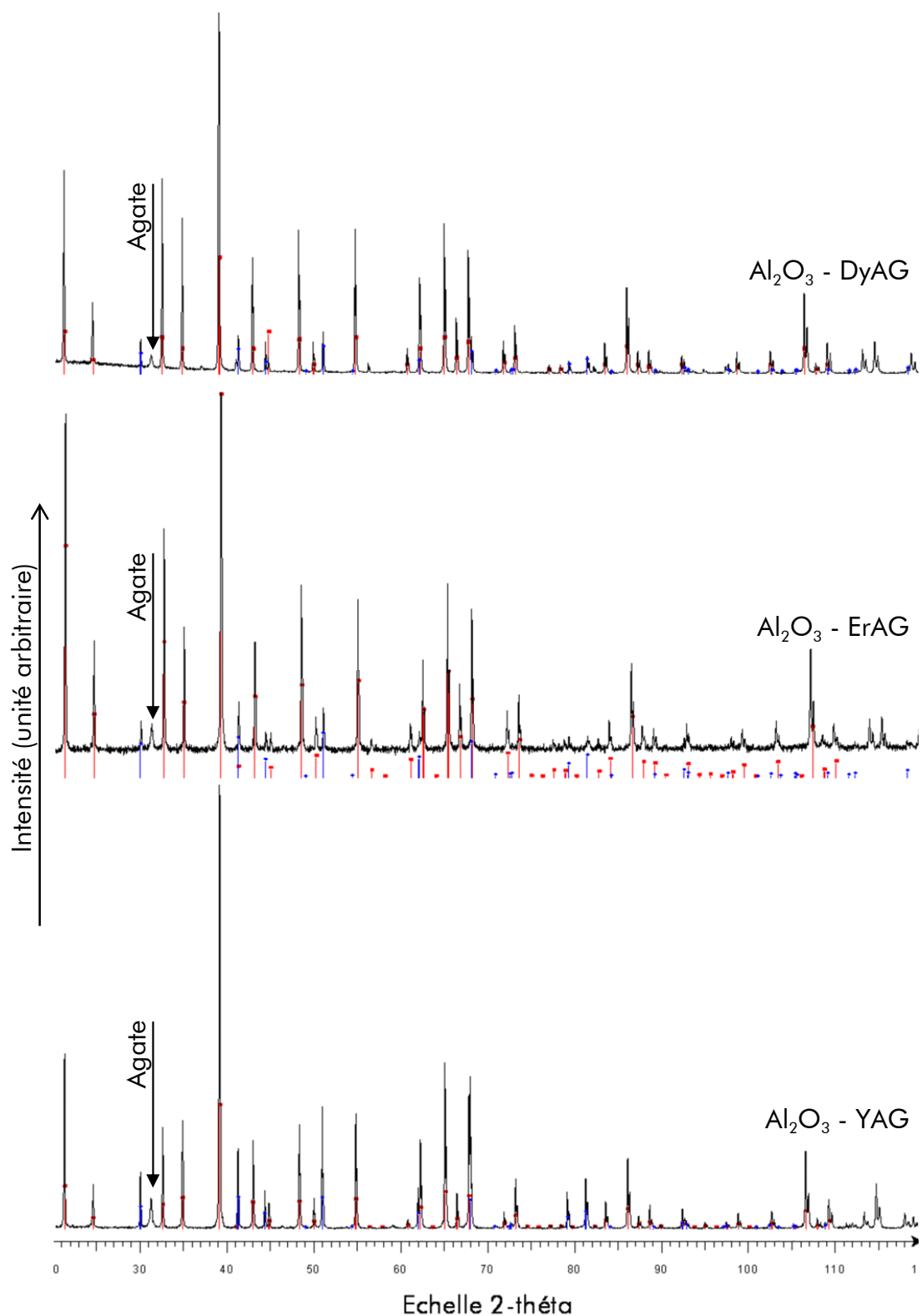
##### 3.3.1.1 Composites *in situ* $\text{Al}_2\text{O}_3$ - LnAG (Ln = Y, Er, Dy)

###### a - Analyse structurale

Les diagrammes de diffraction X sur poudre, réalisés sur les systèmes eutectiques  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - LnAG, sont représentés en figure 3.7. Ils mettent en évidence, conformément aux diagrammes d'équilibres  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , que les phases présentes après la solidification sont uniquement l'alumine  $\alpha$ , dont les raies sont surlignées en bleu, et la phase grenat  $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , dont les raies sont surlignées en rouge. Une raie, identifiée comme la raie la plus intense du quartz ( $\text{SiO}_2$ ), apparaît également sur ce diffractogramme, pour un angle d'environ  $31^\circ$  (en échelle  $2\theta$ ). Elle provient d'une pollution induite par le broyage du barreau solidifié, qui a été réalisé dans un mortier en agate (voir paragraphe 2.3.2).

Les paramètres de maille des phases eutectiques, pour les trois éléments yttrium, erbium et dysprosium, sont rassemblés dans le tableau 3.4.

Pour les trois systèmes eutectiques  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - LnAG étudiés, les paramètres de maille de phase restent assez proches, notamment pour la phase alumine. Pour la phase grenat, il existe une légère différence qui provient des différences de rayon ionique des éléments Ln employés : en effet, l'yttrium et l'erbium possèdent un rayon ionique ( $1,78 \text{ \AA}$ ) légèrement inférieur à celui du dysprosium ( $1,80 \text{ \AA}$ ).



**Figure 3.7** Diffractogrammes X réalisés sur les composites *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - DyAG<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Pour ce diffractogramme, comme pour les suivants, les raies de la phase alumine  $\alpha$  apparaissent en bleu, et celles de la phase grenat en rouge.

Phase	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				Ln <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>		
	a (Å)		c (Å)		a (Å)		
	théorique <sup>2</sup>	mesuré	théorique	mesuré	théorique <sup>3</sup>	mesuré	
Élément Ln	Y		4,7587		12,9942	12,0062	12,0086
	Er	4,7585	4,7613	12,991	13,0012	11,9930	11,9923
	Dy		4,7595		13,0001	12,0380	12,02401

**Tableau 3.4** Paramètres de maille des phases eutectiques, pour les composites *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - DyAG<sup>4</sup>.

### b - Morphologie de la microstructure

Pour les trois compositions, les barreaux eutectiques présentent une microstructure constituée d'un réseau interconnecté des deux phases eutectiques. Cette microstructure, comme l'indique la figure 3.8a, est homogène sur une grande partie de la section des barreaux. La conception du four à concentration de rayonnement (voir figure 2.2) implique un gradient thermique radial qui déstabilise la croissance eutectique à l'extérieur du barreau. Ce gradient thermique induit des figures en anneaux concentriques, que l'on peut distinguer sur la figure 3.8a, sur la section des barreaux. La périphérie des barreaux présente notamment une microstructure totalement différente de celle qui est visible en leur centre : la microstructure est beaucoup plus grossière et perd son caractère interconnecté. Ce phénomène est régulièrement observé lors de l'élaboration de systèmes eutectiques au moyen de fours à concentration de rayonnement. La partie centrale des barreaux, dans laquelle la microstructure est homogène, présente un diamètre compris entre 3 et 4 mm. Sa taille est cependant suffisante pour la préparation des éprouvettes destinées aux essais de fluage.

Au sein de la zone centrale, la microstructure est bien constituée d'un entrelacement interpénétré des deux phases eutectiques (voir figure 3.8b). Sur cette micrographie, la phase alumine apparaît avec un contraste sombre. Les domaines de phases sont légèrement facettés, et leur taille oscille, dans le sens court, d'une quinzaine de micromètres, à quelques dizaines de micromètres, dans le sens long. La figure 3.8b montre également que les interfaces entre les phases eutectiques sont plutôt planes, et les angles plutôt aigus.

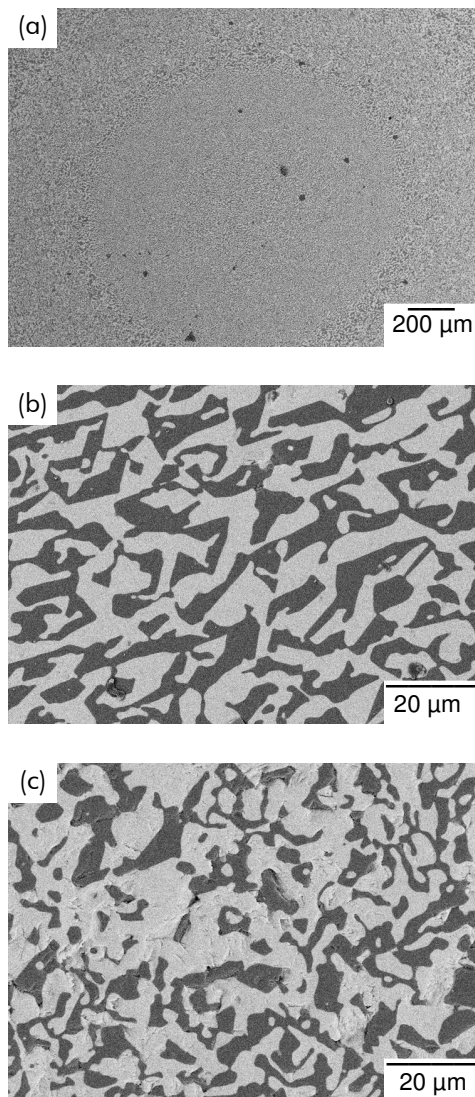
<sup>2</sup> Références pour les valeurs théoriques des paramètres de maille : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : fiche JCPDS 00-010-0173

<sup>3</sup> YAG : fiche JCPDS 01-071-0255 ;

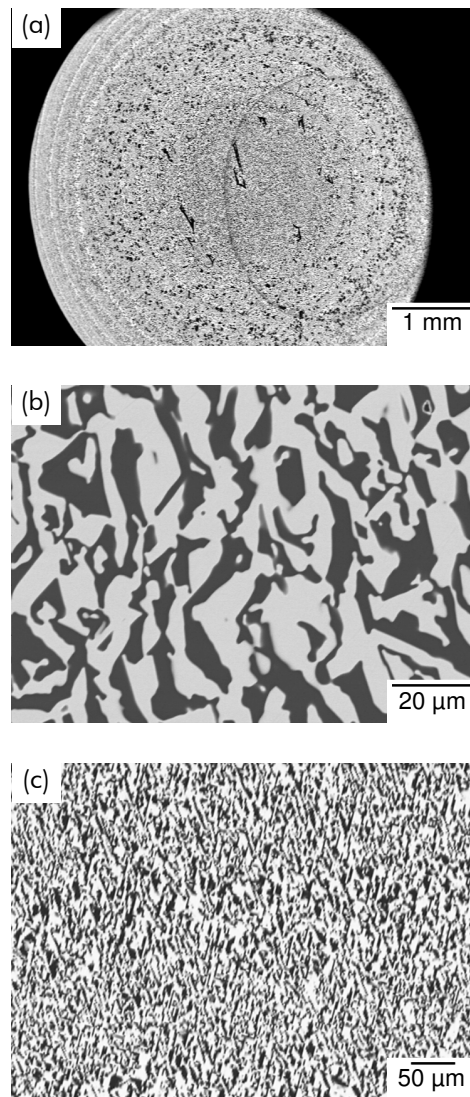
ErAG : fiche JCPDS 01-070-4979 ;

DyAG : fiche JCPDS 00-022-1093

<sup>4</sup> Pour tous les calculs de paramètres de maille, l'erreur de mesure estimée est inférieure à 0,001 Å.



**Figure 3.8** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG : micrographies MEB (contraste BSE) (a) vue d'ensemble en coupe transverse – (b) morphologie de la microstructure en coupe transverse – (c) morphologie de la microstructure en coupe longitudinale.



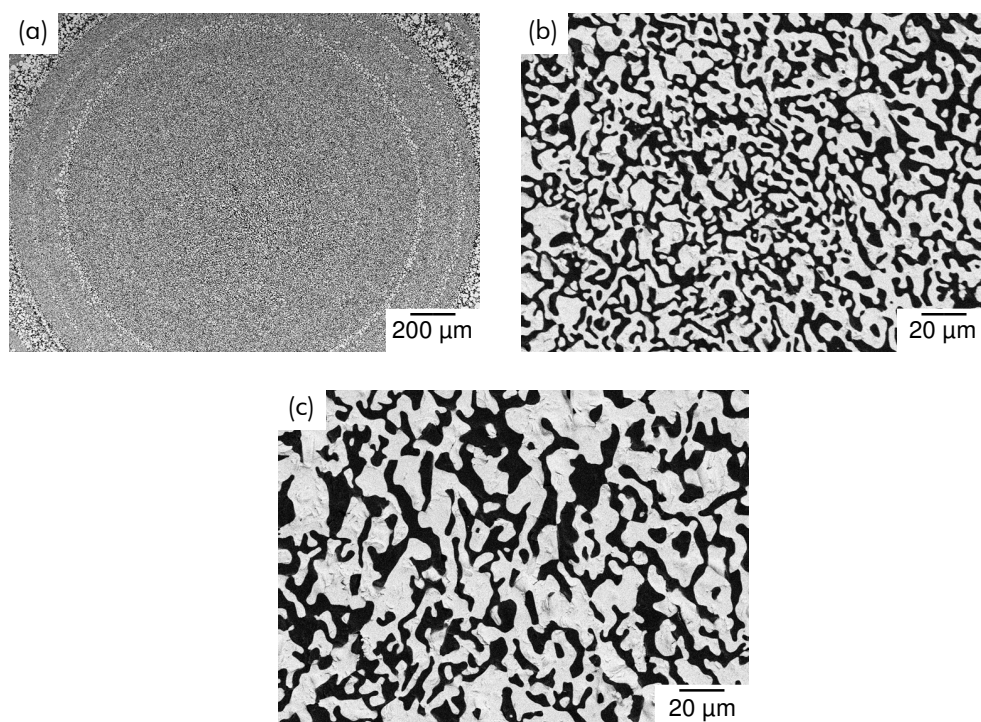
**Figure 3.9** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - DyAG : micrographies MEB (contraste BSE) (a) vue d'ensemble en coupe transverse – (b) morphologie de la microstructure en coupe transverse – (c) vue d'ensemble en coupe longitudinale.

Une micrographie réalisée sur une coupe longitudinale (parallèle à la direction de croissance) est représentée sur la figure 3.8c (la direction de croissance est verticale). La microstructure présente une morphologie assez proche de celle présentée figure 3.8b. Il est remarquable de constater que, malgré la direction de solidification imposée par la translation verticale du barreau eutectique, la microstructure ne montre pas d'orientation privilégiée selon cette direction. La microstructure eutectique peut ainsi être considérée comme isotrope.

Le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - DyAG présente les mêmes caractéristiques microstructurales que le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, c'est-à-dire :

- Une morphologie globale présentant des anneaux concentriques (voir figure 3.9a), et une zone centrale, occupant 60 à 70 % de la section, qui présente une microstructure homogène. Sur la partie périphérique, la microstructure est plus grossière,
- Dans la zone centrale, la microstructure est constituée d'un entrelacement tridimensionnel et isotrope des deux phases eutectiques (voir figure 3.9b), dont les caractéristiques (dimensions des domaines de phases, morphologie des interfaces) sont très proches de celles du composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG,
- Selon la direction de croissance (voir figure 3.9c), la microstructure est homogène.

Pour le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG, la formation d'anneaux est également constatée (figure 3.10a). Dans la zone centrale des barreaux, la microstructure présente un caractère interconnecté, mais la morphologie des domaines de phase est différente de celle rencontrée pour les systèmes eutectiques Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - DyAG (voir figures 3.8b et 3.9b). En effet, comme l'indique la figure 3.10b, les dimensions des domaines de phase sont réduites par rapport aux deux autres systèmes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - LnAG : elles sont, majoritairement, inférieures à 10 μm. De plus, les interfaces sont beaucoup plus courbées pour le composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG que pour les deux systèmes précédents.



**Figure 3.10** Micrographies MEB (contraste BSE) obtenues sur le composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG : (a) vue d'ensemble en coupe transverse – (b) morphologie de la microstructure en coupe transverse – (c) morphologie de la microstructure en coupe longitudinale.

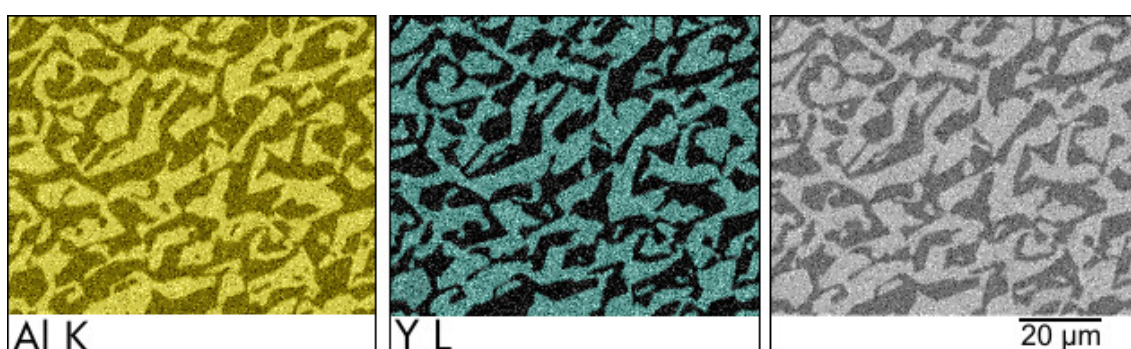
Les observations effectuées en coupe longitudinale sur le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG indiquent (figure 3.10c), que, d'une part, la microstructure n'est pas étirée dans la direction de solidification et que, d'autre part, la morphologie microstructurale est proche de celle observée sur les coupes transverses.



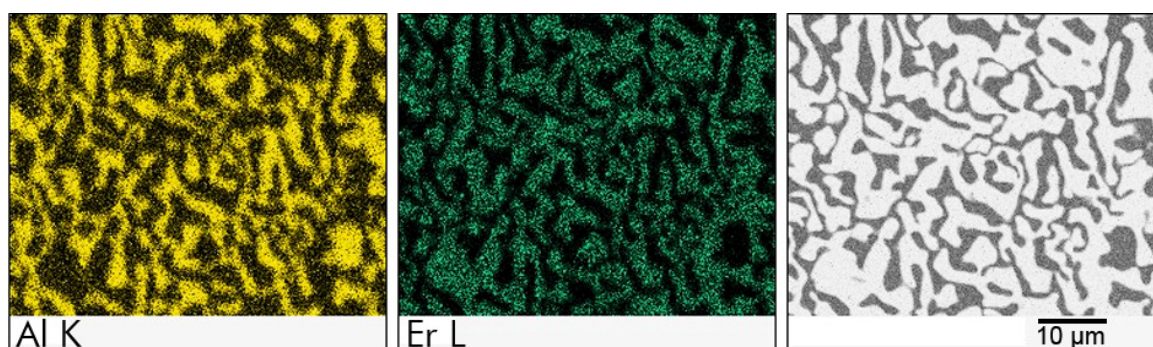
## c - Analyses chimiques

Les cartographies EDX des éléments aluminium et yttrium, réalisées sur le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, sont représentées figure 3.11, et permettent d'apprécier la répartition de ces deux éléments au sein de la microstructure. L'yttrium n'est présent que dans les domaines de phase apparaissant avec un contraste clair, qui correspond donc à la phase YAG. Les domaines de phase au contraste sombre, dans lequel on ne trouve que de l'aluminium, correspondent ainsi à la phase alumine.

Le même type de cartographies élémentaires, pour l'aluminium et l'erbium, a été réalisé sur le système eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG. Ces cartographies, représentées figure 3.12, montrent également la présence de l'erbium uniquement au sein des domaines de phase au contraste clair, identifiés comme la phase grenat  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .



**Figure 3.11** Cartographies élémentaires EDX effectuées, pour l'aluminium et l'yttrium, sur le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG.

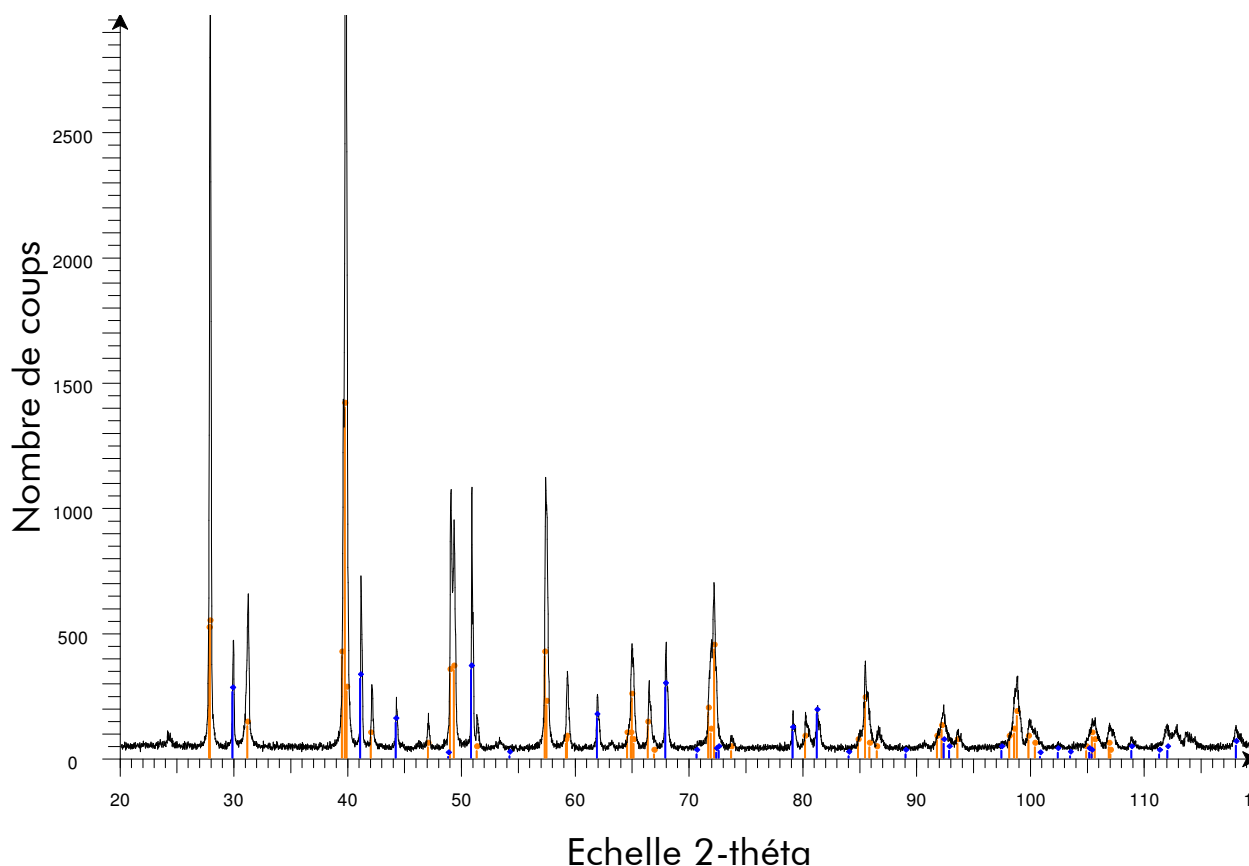


**Figure 3.12** Cartographies élémentaires EDX effectuées, pour l'aluminium et l'erbium, sur le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG.

### 3.3.1.2 Composite eutectique $Al_2O_3$ - GdAP

#### a - Analyse structurale

L'analyse par DRX réalisée sur le système eutectique  $Al_2O_3$  - GdAP est représentée en figure 3.13. Elle indique que les phases eutectiques attendues, c'est-à-dire l'alumine  $\alpha$  et la phase pérovskite GdAP, sont bien les seules présentes après la solidification dirigée.



**Figure 3.13** Diffractogramme X réalisé sur le composite *in situ*  $Al_2O_3$  - GdAP<sup>5</sup>.

A partir du diffractogramme, la phase pérovskite GdAP est complètement indexée sous sa forme orthorhombique qui est sa forme stable à température ambiante. Les atomes de gadolinium possèdent, en effet, un rayon ionique trop important pour que la symétrie cubique soit conservée à température ambiante (voir annexe 1). Cette forme orthorhombique correspond à la variété cubique, stable à haute température, de la structure pérovskite déformée au cours de la transformation de phase. Cette transformation se traduit nécessairement par la présence de domaines cohérents, observables en MET, à l'intérieur de la phase  $GdAlO_3$ .

Les paramètres de maille des phases eutectiques sont rassemblés dans le tableau 3.5.

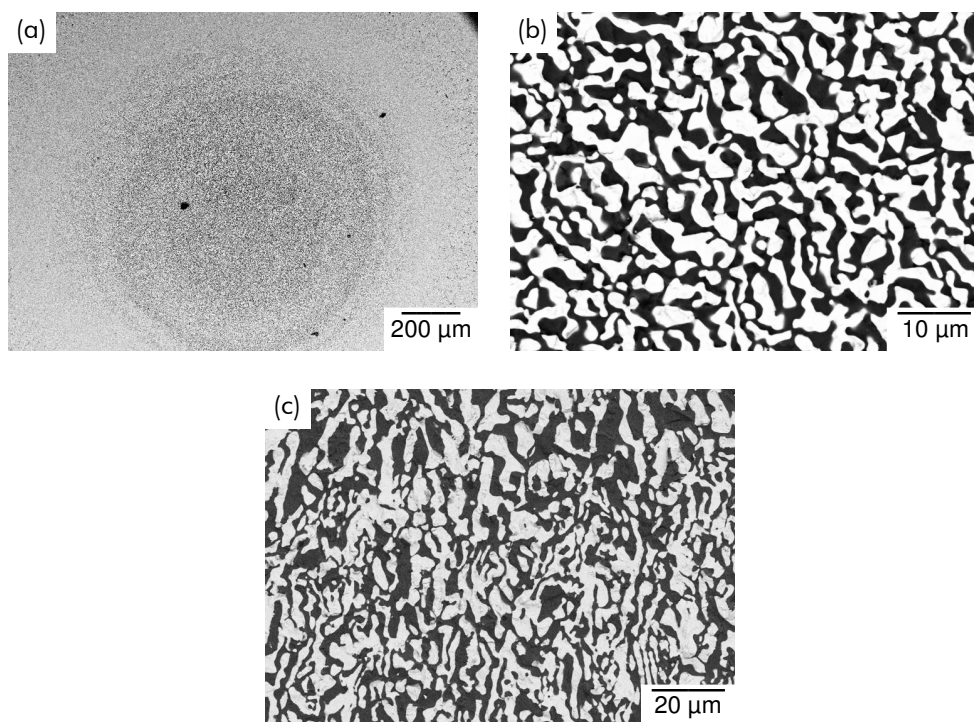
<sup>5</sup> Pour ce diffractogramme, comme pour les suivants, les raies de la phase pérovskite apparaissent en orange.

Phase	Paramètre	Calculé	Théorique <sup>6</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a	4,7604 Å	4,7585 Å
	c	12,9973 Å	12,991 Å
GdAlO <sub>3</sub>	a	5,2561 Å	5,251 Å
	b	5,2991 Å	5,302 Å
	c	7,4540 Å	7,445 Å

**Tableau 3.5** Paramètres de maille des phases eutectiques, pour le composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP.

### b - Morphologie de la microstructure

Les caractéristiques microstructurales du composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP sont très proches de celles du système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG (voir figure 3.10), bien que la composition et la structure de la phase associée à l'alumine soit différente pour ces deux systèmes. Le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP présente ainsi une microstructure homogène (voir figure 3.14a). Les anneaux concentriques, déjà observés précédemment, sont également présents.



**Figure 3.14** Micrographies MEB (contraste BSE) obtenues sur le composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP : (a) vue d'ensemble en coupe transverse – (b) morphologie de la microstructure en coupe transverse – (c) morphologie de la microstructure en coupe longitudinale.

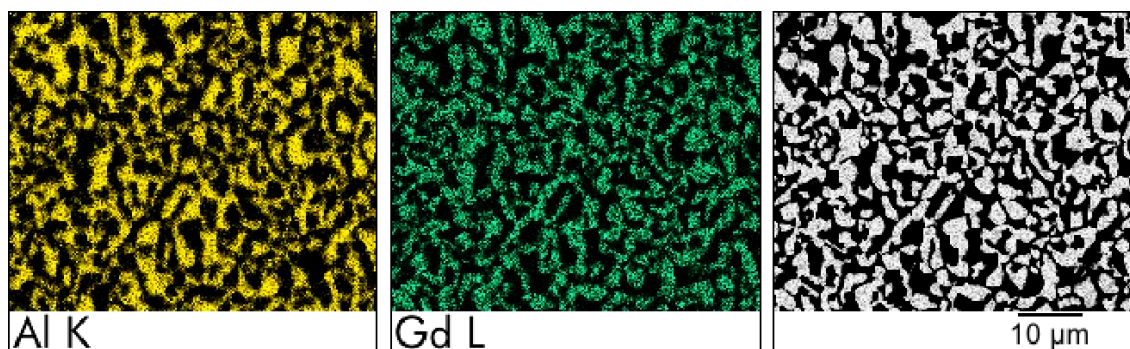
<sup>6</sup> GdAP : fiche JCPDS 00-046-0395

A une échelle locale, la microstructure est bien constituée d'un entrelacement interconnecté des deux phases eutectiques (voir figure 3.14b). Les domaines de phase ont des dimensions inférieures à 10  $\mu\text{m}$ , et les interfaces entre les phases sont, comme pour le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG, plutôt courbées : on ne retrouve pas, comme dans le cas des composites *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - DyAG, de grandes interfaces planes (voir figures 3.8b et 3.9b).

La micrographie présentée en figure 3.14c, réalisée sur une coupe longitudinale, révèle une microstructure homogène et assez proche de celle observée sur les coupes perpendiculaires à la direction de croissance, confirmant que le caractère tridimensionnel isotrope de la microstructure n'est pas affecté par l'aspect directionnel de la solidification.

### c - Analyses chimiques

Les cartographies EDX des éléments aluminium et gadolinium, réalisées sur le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GAP, sont représentées figure 3.15. La cartographie de l'élément gadolinium montre que celui-ci n'est présent que dans les domaines de phase apparaissant avec un contraste clair sur les micrographies réalisées en contraste BSE. L'aluminium est localisé dans les deux phases eutectiques. Ces répartitions élémentaires indiquent que la phase sombre correspond à la phase alumine  $\alpha$ , et la phase claire à la phase pérovskite  $\text{GdAlO}_3$ .



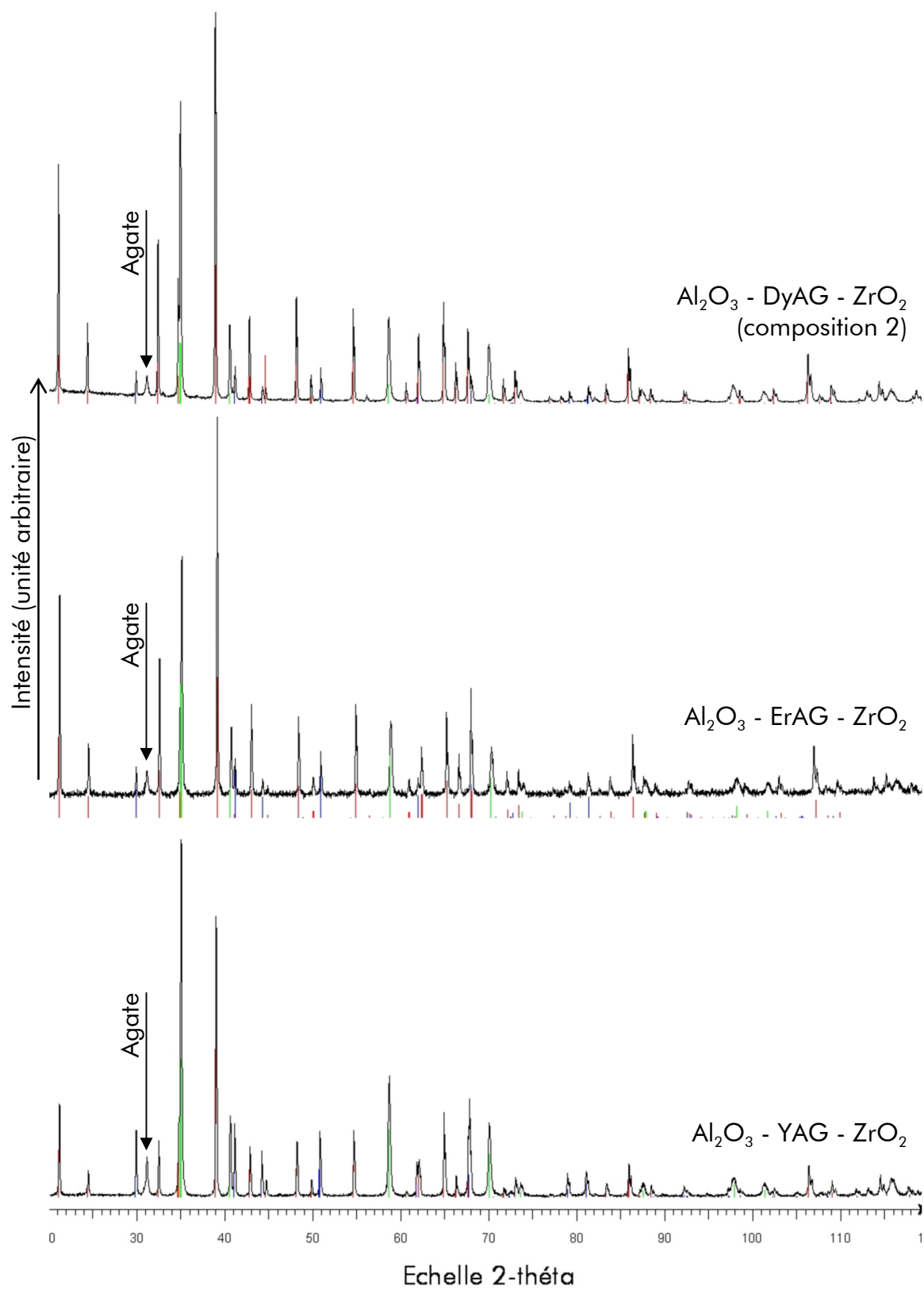
**Figure 3.15** Cartographies élémentaires EDX effectuées, pour l'aluminium et le gadolinium, sur le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP.

## 3.3.2 Systèmes ternaires avec alumine en tant que phase eutectique

### 3.3.2.1 Composites *in situ* $\text{Al}_2\text{O}_3$ - LnAG - $\text{ZrO}_2$ ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Dy}$ )

#### a - Analyse structurale

Les diagrammes de diffraction des rayons X, réalisés sur les systèmes eutectiques  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - LnAG -  $\text{ZrO}_2$  élaborés par solidification dirigée, sont représentés en figure 3.16. Ils mettent en évidence, conformément aux diagrammes d'équilibres  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$ , que les phases présentes après la solidification sont bien l'alumine  $\alpha$ , la phase grenat  $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , et une phase zircon cubique, dont les raies sont surlignées en vert.



**Figure 3.16** Diffractogrammes X réalisés sur les composites *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG -  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - DyAG -  $\text{ZrO}_2$  (composition 2)<sup>7</sup>.

<sup>7</sup> Pour ce diffractogramme, comme pour les suivants, les raies de la phase zircone apparaissent en vert.

Les paramètres de maille des phases eutectiques, pour les trois éléments yttrium, erbium et dysprosium, sont rassemblés dans le tableau 3.6.

Phase	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				Ln <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>		ZrO <sub>2</sub>	
	a (Å)		c (Å)		a (Å)		a (Å)	
	théorique	mesuré	théorique	mesuré	théorique	mesuré	mesuré	
Elément Ln	Y	4,76610		12,9982	12,0062	12,0110	5,1650	
	Er	4,7585	4,7626	12,991	13,0058	11,9930	11,9933	5,1618
	Dy	4,7540		12,9846	12,0380	12,0203	5,1643	

**Tableau 3.6** Paramètres de maille des phases eutectiques, pour les composites *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG - ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG - ZrO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - DyAG - ZrO<sub>2</sub> (composition 2).

L'addition d'un élément trivalent, comme les éléments lanthanides et l'yttrium, stabilise la zircone sous sa forme cubique, qui forme alors une solution solide, déficitaire en oxygène : Zr<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (où  $x/2$  représente une lacune au sein du sous-réseau d'oxygène). Le paramètre de maille de la zircone stabilisée varie, selon une loi de Vegard, avec la teneur en élément lanthanide (x) [Perez y Jorba, 1962 ; Lefèvre, 1963]. Pour le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub>, la valeur du paramètre de maille de la zircone indique une teneur atomique en élément yttrium de l'ordre de 28 %, alors que pour le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub>, la teneur en dysprosium est proche de 33 % atomiques (voir annexe 2).

Pour l'erbium, il n'y a pas de données bibliographiques corrélant le paramètre de maille au pourcentage atomique d'élément lanthanide présent en solution solide. Toutefois, les travaux de Perez y Jorba, sur des éléments proches (Dy et Yb), permettent d'extrapoler une teneur en erbium (pour l'eutectique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG - ZrO<sub>2</sub>) dans la phase zircone, de l'ordre de 30 % atomique.

### b - Morphologie de la microstructure

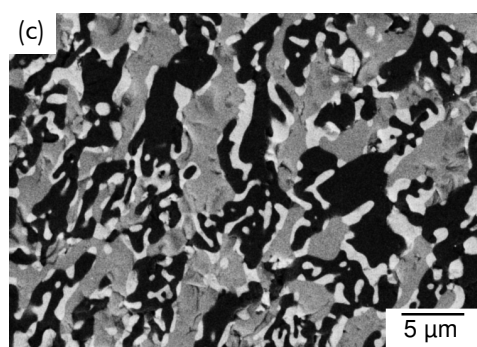
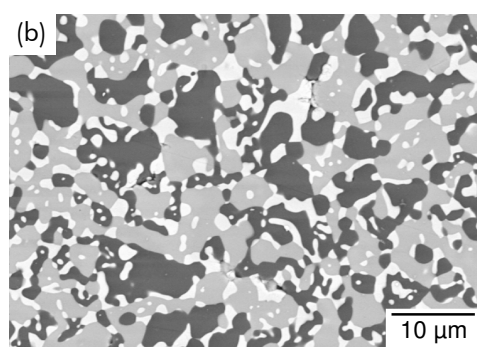
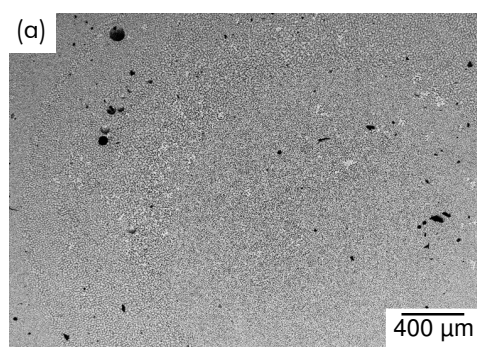
Les micrographies MEB des microstructures des trois systèmes ternaires Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - LnAG - ZrO<sub>2</sub> sont présentées en figures 3.17, 3.18 et 3.19.

Pour le composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG - ZrO<sub>2</sub>, la microstructure est globalement homogène (voir figure 3.17a), même si un petit nombre de défauts est présent.

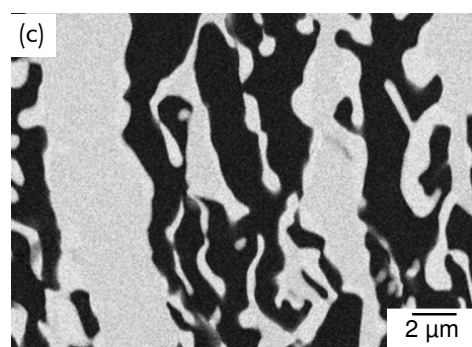
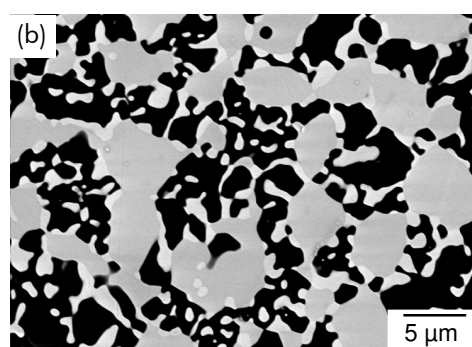
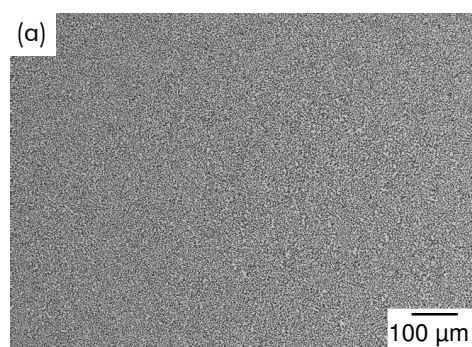
A une échelle plus locale, la microstructure est constituée d'un arrangement interpénétré de deux phases, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et YAG, (aux contrastes sombre et gris), et d'une dispersion d'une troisième phase (ZrO<sub>2</sub>), localisée majoritairement aux interfaces entre les deux autres phases, apparaissant avec un contraste clair. Les dimensions des deux phases interconnectées sont comprises approximativement entre 3 et 10 µm et les nodules de zircone sont majoritairement de l'ordre de 1 à 2 µm. Par rapport au composite eutectique binaire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG (voir figure



3.8), la taille des domaines de phase est réduite. La morphologie des interfaces évolue également entre les composites *in situ* binaire et ternaire, puisque le caractère facetté n'est plus présent pour le système ternaire.



**Figure 3.17** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  : observations MEB (contraste BSE)  
(a) vue d'ensemble en coupe transverse –  
(b) morphologie de la microstructure en coupe transverse – (c) morphologie de la microstructure en coupe longitudinale.



**Figure 3.18** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG -  $\text{ZrO}_2$  : observations MEB (contraste BSE)  
(a) vue d'ensemble en coupe transverse –  
(b) morphologie de la microstructure en coupe transverse – (c) morphologie de la microstructure en coupe longitudinale.

Enfin, les observations réalisées en coupe longitudinale (voir figure 3.17c) indiquent que la microstructure conserve un caractère isotrope, puisque la morphologie observée reste relativement proche de celle observée sur les coupes perpendiculaires à la direction de solidification.

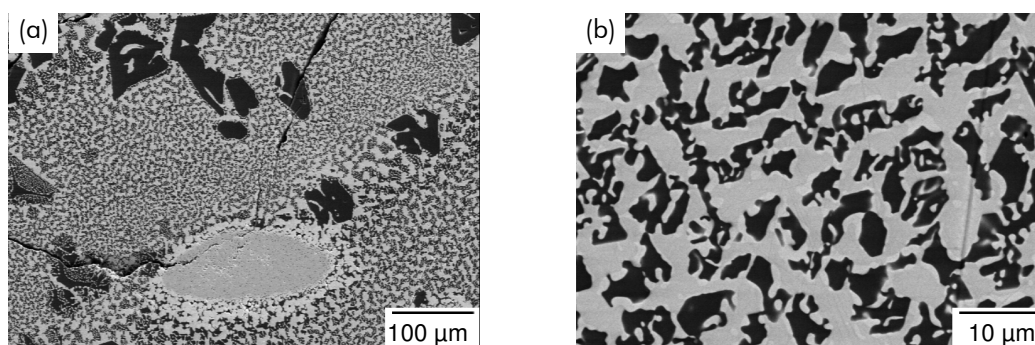
Le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG -  $\text{ZrO}_2$  présente également une microstructure très homogène (voir figure 3.18a). Au niveau local (voir figure 3.18b), la microstructure se

présente comme un réseau interconnecté de deux phases,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et ErAG, apparaissant avec des contrastes sombres et gris.

Les domaines de phase grenat apparaissent un peu plus anguleux que les domaines de phase YAG pour le système eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ . Des travaux précédents ont déjà souligné la tendance de ce système à présenter une morphologie cuboïdale pour la phase grenat [Waku, 2000b ; Piquet, 2006]. La troisième phase de  $\text{ZrO}_2$ , qui est difficile à identifier sur les micrographies réalisées avec le contraste BSE, apparaît comme une dispersion de fins nodules (de taille inférieure au micromètre), localisée aux interfaces  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ErAG}$ , mais également au sein de la phase alumine.

Par contre, probablement du fait de la vitesse de solidification plus importante utilisée lors de l'élaboration de ce système, la microstructure se trouve allongée dans le sens de la direction de croissance (voir figure 3.18c).

Pour le système eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - DyAG -  $\text{ZrO}_2$ , trois compositions ont été élaborées (tableau 3.3). La composition 3, la plus riche en alumine, présente des domaines de cette phase à faciès dendritique et assez larges (figure 3.19a). Ces domaines sont caractéristiques d'une composition hors-eutectique avec un excès d'alumine. Les zones inter-dendritiques présentent toutefois une microstructure eutectique à caractère interconnecté (figure 3.19b).

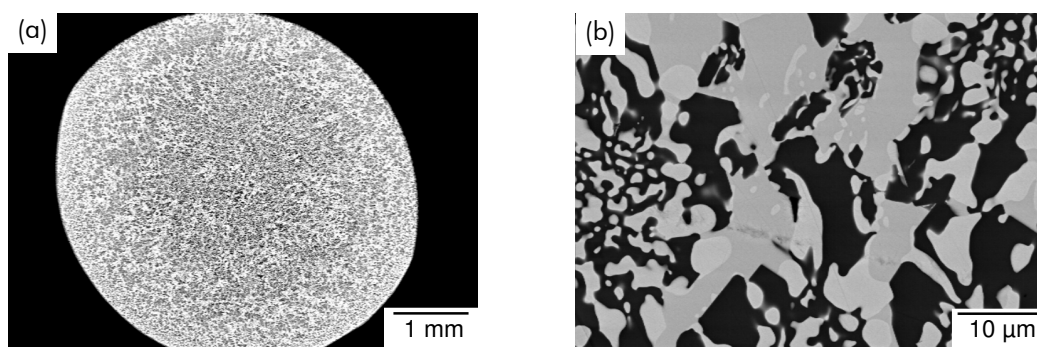


**Figure 3.19** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - DyAG -  $\text{ZrO}_2$  composition 3 (69 %mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; 13 %mol  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  ; 18 % mol  $\text{ZrO}_2$ ) : observations MEB (contraste BSE) (a) vue d'ensemble en coupe transverse – (b) morphologie de la microstructure en coupe transverse.

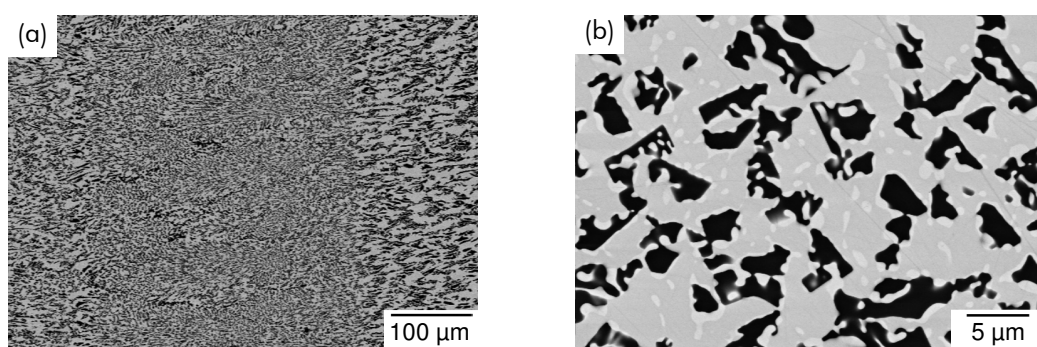
Les compositions 1 et 2 permettent d'obtenir une microstructure plutôt homogène, dans les plans perpendiculaires (voir figure 3.20a) ou parallèles (voir figure 3.21a) à la direction de croissance. La composition 2 semble optimale au vu de la morphologie de la microstructure à l'échelle locale : elle est homogène et constituée d'un réseau interconnecté des phases alumine et DyAG, de dimensions plutôt fines (figure 3.21b). De plus, la phase de zircon se présente comme une fine dispersion de nodules aux interfaces  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DyAG}$ .

La composition 1 présente une microstructure similaire à celle de la composition 2, mais sa teneur élevée en zircon induit des déstabilisations locales de la microstructure, ainsi que l'apparition de nodules grossiers de zircon, comme l'indique la figure 3.20b.





**Figure 3.20** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - DyAG -  $\text{ZrO}_2$  composition 1 (56,6 %mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; 12,9 %mol  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  ; 30,5 % mol  $\text{ZrO}_2$ ) : observations MEB (contraste BSE) (a) vue d'ensemble en coupe transverse – (b) morphologie de la microstructure en coupe transverse.



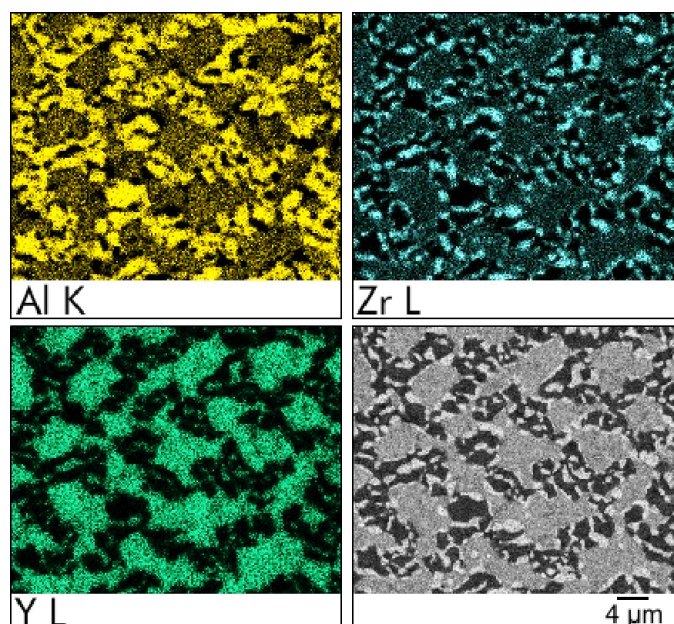
**Figure 3.21** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - DyAG -  $\text{ZrO}_2$  composition 2 (62,5 %mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; 17,5 %mol  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  ; 20 % mol  $\text{ZrO}_2$ ) : observations MEB (contraste BSE) (a) vue d'ensemble en coupe longitudinale – (b) morphologie de la microstructure en coupe transverse.

D'après les micrographies rassemblées figures 3.19 à 3.21, et en considérant l'homogénéité de la microstructure, la composition 2 (62,5 %mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; 17,5 %mol  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  ; 20 %mol  $\text{ZrO}_2$ ) semble la plus proche de la composition eutectique.

### c - Analyses chimiques

Les analyses chimiques élémentaires qui ont été réalisées sur le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  sont rassemblées figure 3.22. L'aluminium est présent dans les phases au contraste sombre et gris. Toutefois, la phase sombre correspond à l'alumine, car l'aluminium est le seul élément analysé qui est présent dans ces domaines de phase. Le zirconium apparaît essentiellement dans les domaines de phase au contraste clair, ce qui laisse penser que la phase présente sous forme de dispersoïdes est la phase zircone stabilisée cubique. Enfin, l'yttrium apparaît majoritairement dans les domaines de phase présentant un contraste gris, ainsi identifiés comme des domaines de phase YAG. La cartographie de l'yttrium indique également que cet élément est présent dans les domaines de zircone, confirmant ainsi les résultats de l'analyse structurale (voir paragraphe 3.3.2.1.a).

Les cartographies élémentaires, effectuées pour le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG -  $\text{ZrO}_2$ , conduisent aux mêmes remarques que pour le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ .



**Figure 3.22** Cartographies élémentaires EDX effectuées, pour l'aluminium, l'yttrium et le zirconium, sur le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ .

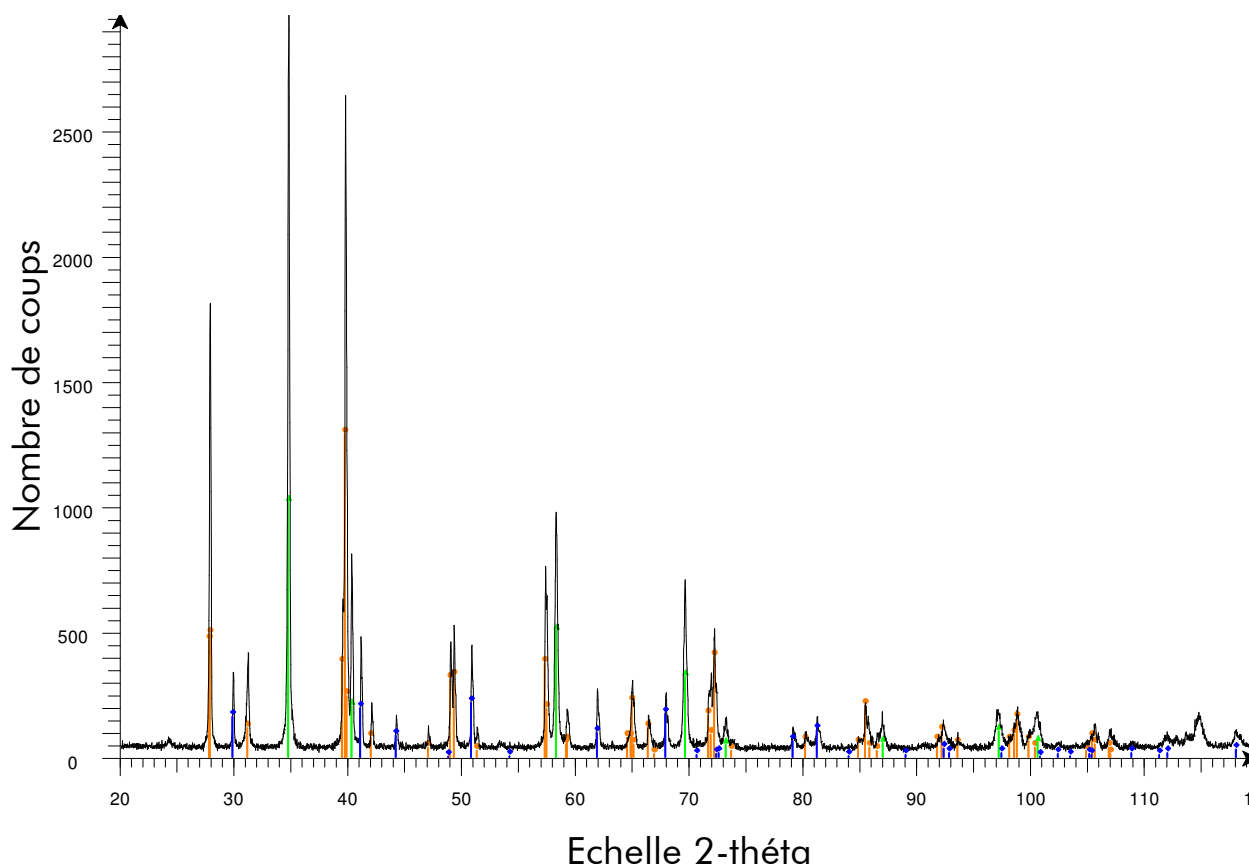
### 3.3.2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - GdAP - $\text{ZrO}_2$

#### a - Analyse structurale

Le diagramme de diffraction des rayons X, effectué sur le système eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  est présenté figure 3.23. Les phases eutectiques obtenues, dont les paramètres de maille sont indiqués dans le tableau 3.7, pour cette composition, sont une phase alumine  $\alpha$ , une phase pérovskite, et une phase zircone cubique.

Phase	Paramètre	Mesuré	Théorique
$\text{Al}_2\text{O}_3$	a	4,7622 Å	4,7585 Å
	c	13,001 Å	12,991 Å
GdAlO <sub>3</sub>	a	5,2573 Å	5,251 Å
	b	5,3038 Å	5,302 Å
	c	7,4526 Å	7,445 Å
$\text{ZrO}_2$	a	5,2048 Å	–

**Tableau 3.7** Paramètres de maille des phases eutectiques, pour le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ .



**Figure 3.23** Diffractogramme X réalisé sur le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$

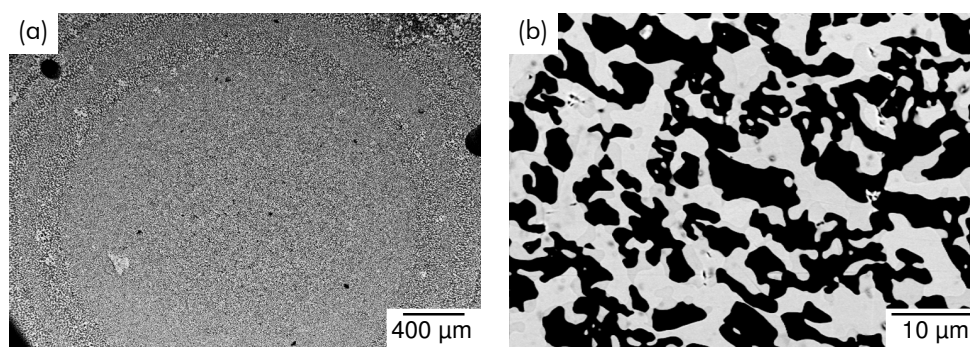
Tout comme les autres oxydes de lanthanide, la présence de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  dans la composition eutectique stabilise la phase zircone sous sa forme cubique (voir paragraphe 3.3.2.1). La valeur du paramètre de maille de la phase zircone, proportionnelle à la quantité d'atomes de gadolinium présents dans la phase, indique une teneur atomique en gadolinium de l'ordre de 33% atomique.

#### b - Morphologie de la microstructure

La microstructure du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  présente, à l'échelle macroscopique, au centre du barreau, une microstructure très homogène. Une structure en anneaux concentriques (voir figure 3.24a), similaire à celle rencontrée dans les autres systèmes eutectiques, est une nouvelle fois observée.

A une échelle plus locale, la microstructure est constituée d'un réseau imbriqué des trois phases eutectiques (voir figure 3.24b). Toutefois, le signal BSE ne suffit pas pour différencier clairement, en termes de contrastes, les phases pérovskite et zircone, qui apparaissent dans des nuances de gris assez proches.

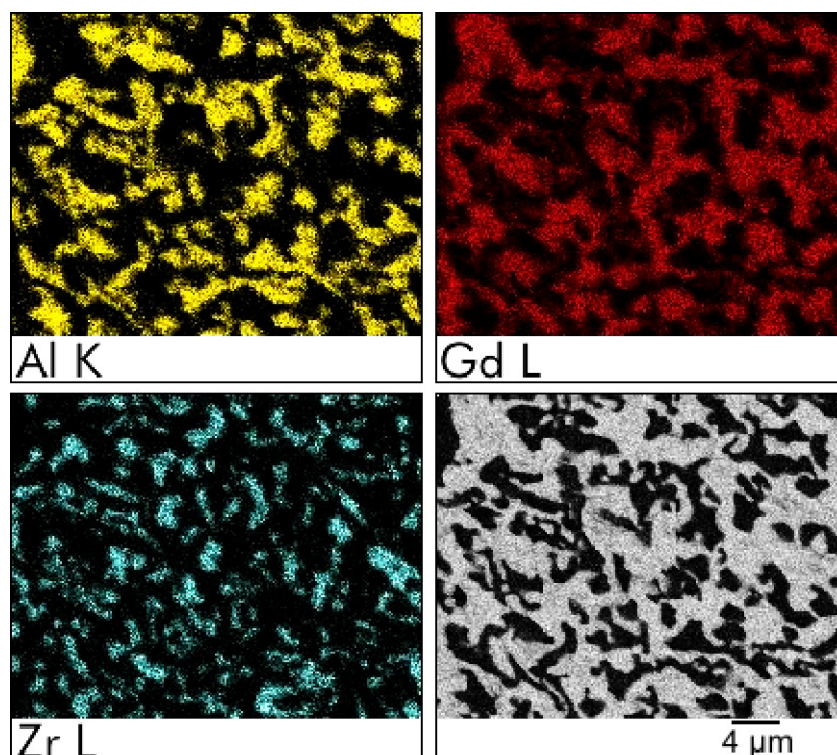
La phase alumine apparaît, elle, avec un contraste sombre, et les dimensions des domaines de phase sont inférieures à 10  $\mu\text{m}$ .



**Figure 3.24** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  : micrographies MEB (contraste BSE)  
 (a) vue d'ensemble en coupe transverse – (b) morphologie de la microstructure en coupe transverse.

### c - Analyses chimiques

Pour le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ , les cartographies chimiques se révèlent très utiles pour pouvoir distinguer les domaines de phase pérovskite et de zircon. Les cartographies élémentaires des atomes d'aluminium, de zirconium et de gadolinium sont rassemblées figure 3.25.



**Figure 3.25** Cartographies élémentaires EDX effectuées, pour l'aluminium, le gadolinium et le zirconium, sur le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ .

Celles-ci indiquent clairement que les domaines apparaissant avec un contraste sombre sur les micrographies effectuées en contraste BSE correspondent aux domaines de phase alumine. Au niveau des phases apparaissant en gris, les cartographies élémentaires réalisées pour le gadolinium et le zirconium révèlent l'existence de deux phases : la phase pérovskite

qui est présente majoritairement, et une phase contenant le zirconium. La répartition du zirconium qui correspond à la distribution de la phase  $ZrO_2$ , montre la dispersion de cette phase sous forme de nodules, de manière identique à ce qui a été observé pour les systèmes ternaires à base de grenat. Néanmoins, pour ce système eutectique, les nodules de zircon possèdent des dimensions (comprises entre 1 et 2  $\mu m$ ) un peu plus importantes que pour les systèmes ternaires déjà présentés. Le gadolinium est également présent dans les domaines de phase de zircon, ce qui confirme, qualitativement les résultats de l'analyse structurale (voir paragraphe 3.3.2.2.a) pour la solution solide  $(Zr,Gd)O_2$ .

### 3.3.3 Systèmes associant une phase grenat à une phase pérovskite

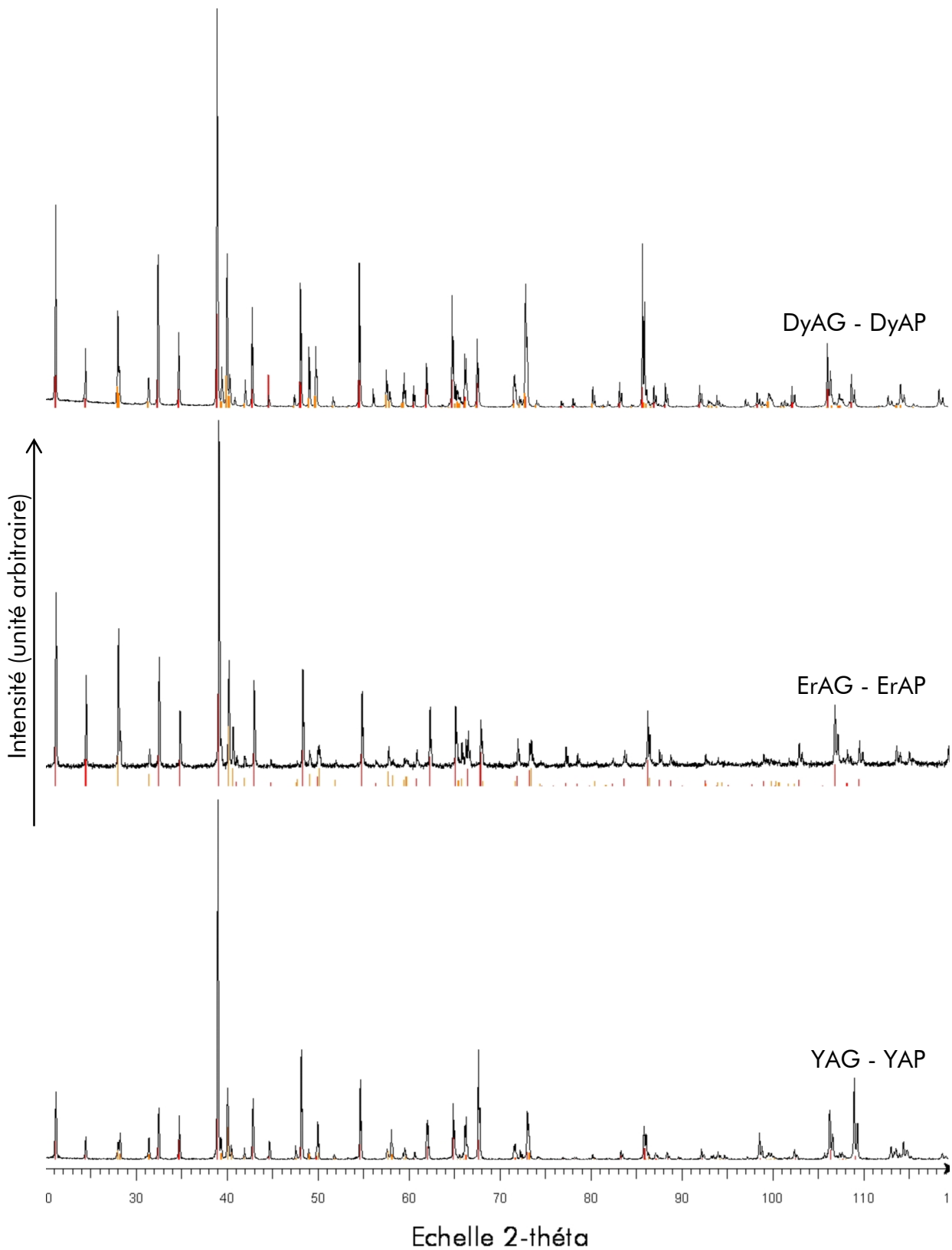
Pour les raisons exposées au chapitre 1 (paragraphe 1.4.2) et au chapitre 3 (paragraphe 3.2.1), de nouvelles compositions eutectiques, ne faisant pas intervenir de phase alumine en tant que phase eutectique, ont été élaborées. Afin de conserver les propriétés intéressantes, en termes de résistance au fluage des phases grenat et pérovskite, il a été choisi de préparer des composites *in situ* associant ces deux phases, à partir des mêmes systèmes d'oxydes que ceux présentés aux paragraphes 3.3.1 et 3.3.2, car les diagrammes d'équilibre pseudo-binaires sont connus. Enfin, conserver les mêmes systèmes thermodynamiques permet d'espérer conserver des conditions de croissance similaires à celles qui ont été utilisées pour les systèmes présentant l'alumine comme phase eutectique.

#### 3.3.3.1 Composites *in situ* LnAG - LnAP (Ln = Y, Er ou Dy)

##### a - Analyse structurale

Les diagrammes de diffraction des rayons X, réalisés sur les systèmes eutectiques LnAG - LnAP (pour les éléments yttrium, erbium et dysprosium), élaborés par solidification dirigée, sont représentés en figure 3.26. Cette figure met en évidence, en bon accord avec les diagrammes d'équilibre  $Al_2O_3 - Ln_2O_3$ , une phase grenat  $Ln_3Al_5O_{12}$  (raies surlignées en rouge), et une phase pérovskite  $LnAlO_3$  (raies surlignées en orange).





**Figure 3.26** Diffractogrammes X réalisés sur les composites *in situ* YAG - YAP, ErAG - ErAP et DyAG - DyAP.

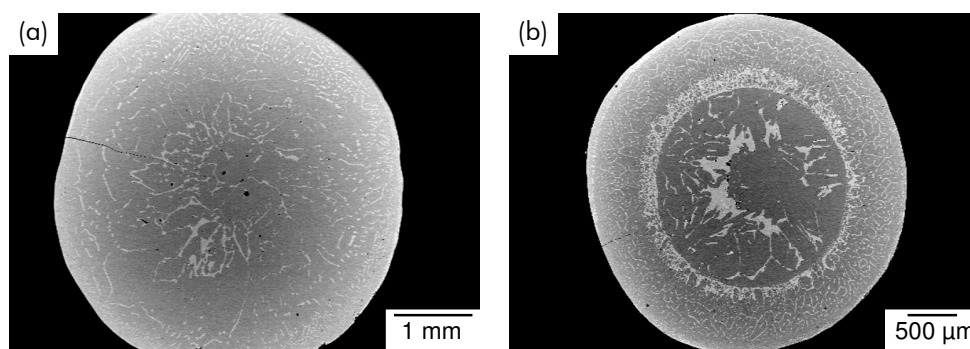
Les paramètres de maille des phases eutectiques, pour les trois éléments yttrium, erbium et dysprosium, sont rassemblés dans le tableau 3.8.

Phase	$\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$				$\text{LnAlO}_3$				
	a (Å)		a (Å)		b (Å)		c (Å)		
	théorique	mesuré	théorique <sup>8</sup>	mesuré	théorique	mesuré	théorique	mesuré	
Élément Ln	Y	12,0062	12,0040	5,1790	5,1671	5,3266	5,3148	7,3697	7,3538
	Er	11,9930	12,0027	5,1620	5,1688	5,3260	5,3313	7,3590	7,3602
	Dy	12,0380	12,0729	5,3183	5,3302	7,3959	7,3959	5,2074	5,2174

**Tableau 3.8** Paramètres de maille des phases eutectiques, pour les composites *in situ* YAG - YAP, ErAG - ErAP et DyAG - DyAP.

### b - Morphologie de la microstructure

Pour le composite *in situ* associant les phases YAG et YAP, plusieurs vitesses de solidification ont été utilisées : 10, 20 et 30  $\text{mm.h}^{-1}$ . La figure 3.27 rassemble deux micrographies obtenues, en coupe transverse, sur deux barreaux élaborés avec une vitesse de solidification de 20  $\text{mm.h}^{-1}$ . Les autres vitesses de solidification ont conduit à des morphologies similaires à celles présentées sur cette figure.



**Figure 3.27** Système YAG - YAP : micrographies MEB (contraste BSE), vues d'ensemble en coupe transverse, pour deux barreaux solidifiés à 20  $\text{mm.h}^{-1}$ .

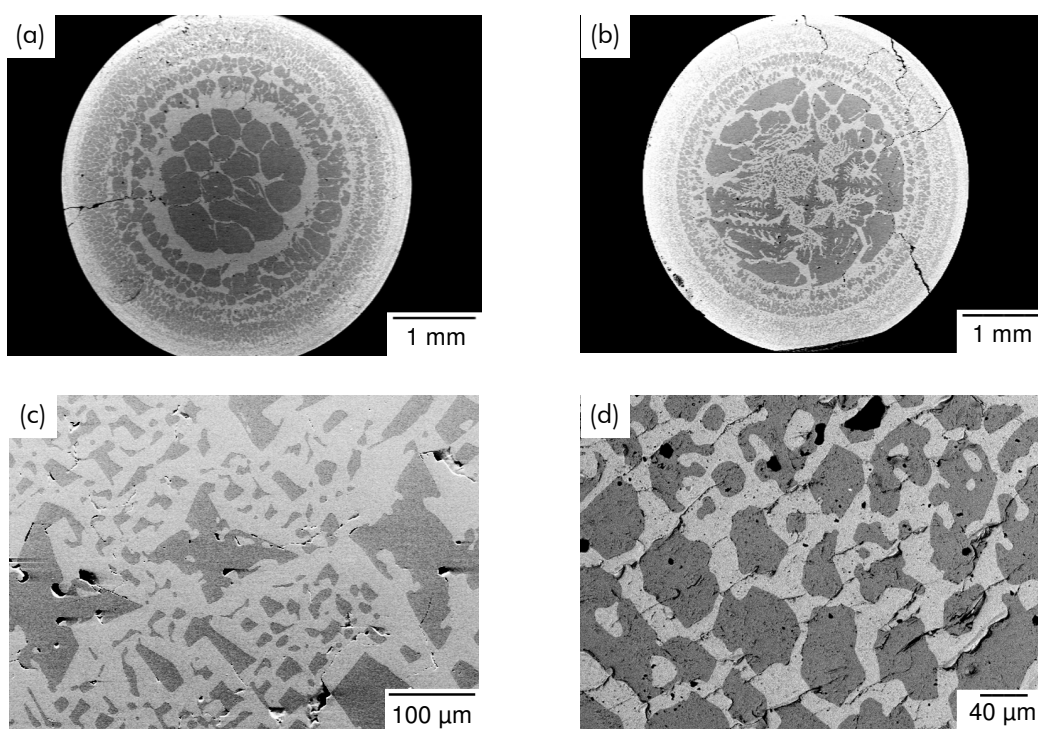
Ces deux micrographies indiquent clairement qu'une des deux phases eutectiques, qui apparaît avec un contraste foncé, croît majoritairement. Au centre du barreau, la seconde phase semble être repoussée par la phase majoritaire. Ces morphologies, couplées aux

<sup>8</sup> YAP : fiche JCPDS 01-089-7947 ;  
ErAP : fiche JCPDS 00-024-0396 ;  
DyAP : fiche JCPDS 00-039-1437

dimensions des lamelles de la phase minoritaire, indiquent clairement que les modes de croissance eutectique du système YAG - YAP et du système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG sont différents.

Au vu de ces observations, la microstructure finale de l'eutectique YAG - YAP apparaît totalement dominée par la croissance de la phase grenat et la phase pérovskite semble s'organiser autour de cette croissance. Nous n'avons donc pas de croissance couplée entre ces deux phases, ce qui rend l'obtention d'une microstructure interconnectée et fine impossible pour ce système, dans les conditions utilisées.

Dans le cas du composite *in situ* ErAG - ErAP, plusieurs vitesses de solidification ont également été employées. La figure 3.28a représente une vue d'ensemble d'une coupe transverse d'un barreau solidifié à  $10 \text{ mm.h}^{-1}$ . Cette micrographie montre la présence de globules de la phase apparaissant avec le contraste sombre ; les analyses chimiques l'ont identifiée comme la phase grenat (voir paragraphe suivant). Cette structure est assez similaire à celles qui ont été observées sur le système eutectique YAG - YAP (voir figure 3.27). Pour une vitesse de solidification de  $20 \text{ mm.h}^{-1}$ , la structure est sensiblement différente : sur la micrographie présentée en figure 3.28b, la phase grenat se présente sous la forme de dendrites. Par contre, dans les domaines inter-dendritiques, la morphologie de la microstructure semble adopter un caractère interconnecté (figure 3.28c).



**Figure 3.28** Système ErAG - ErAP : micrographies MEB (contraste BSE) (a) vue d'ensemble, en coupe transverse, d'un barreau solidifié à  $10 \text{ mm.h}^{-1}$  – (b) morphologie de la microstructure, en coupe transverse, d'un barreau solidifié à  $20 \text{ mm.h}^{-1}$  – (c) morphologie des domaines inter-dendritiques, en coupe transverse, observés sur un barreau solidifié à  $20 \text{ mm.h}^{-1}$  – (d) morphologie de la microstructure, en coupe transverse, d'un barreau solidifié à  $30 \text{ mm.h}^{-1}$ .

En augmentant encore la vitesse de solidification à  $30 \text{ mm.h}^{-1}$ , la microstructure s'approche d'un caractère interconnecté, sur une majeure partie de la section des barreaux,

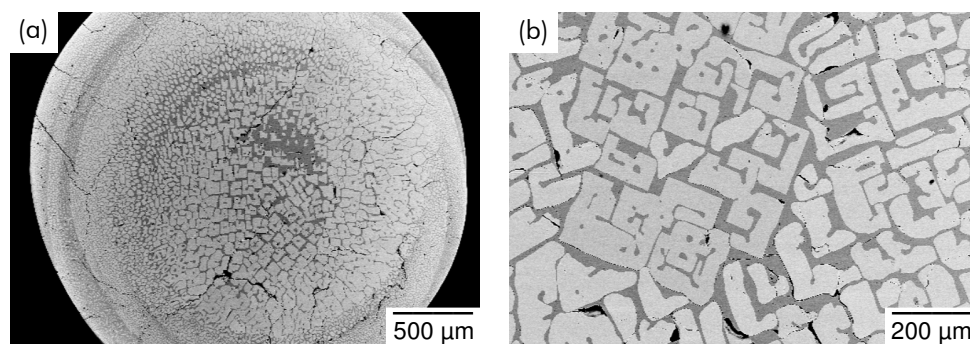


comme l'indique la figure 3.28d. Néanmoins, la taille des domaines de phases reste très grossière, puisque les domaines de phase grenat ont un diamètre d'environ 50  $\mu\text{m}$ . La microstructure apparaît, de plus, comme très fissurée.

L'obtention d'une microstructure interconnectée semble également difficile avec ce système. En effet, l'observation de dendrites, uniquement sur les barreaux solidifiés à 20  $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ , indique *a priori* un écart à la composition eutectique donnée par le diagramme d'équilibre. Toutefois, une telle situation est difficilement envisageable, car des dendrites auraient été, dans ce cas, également observées sur les barreaux solidifiés à 10  $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$  : les dendrites se développent d'autant plus que la vitesse est faible.

Les résultats obtenus pour une vitesse de solidification de 30  $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$  n'en demeurent pas moins encourageants. Un autre dispositif de croissance cristalline (avec un gradient thermique et/ou une vitesse de solidification plus élevés) aurait permis d'évaluer l'influence des paramètres d'élaboration.

La figure 3.29a présente une micrographie réalisée en coupe transverse sur un barreau correspondant à la composition eutectique DyAG - DyAP, solidifié à 10  $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ . La microstructure obtenue à cette vitesse de solidification, comme aux vitesses supérieures, est assez homogène, puisque aucune différence majeure de morphologie microstructurale n'apparaît sur l'ensemble du barreau. Cependant, un affinement de la microstructure est constaté du centre vers l'extérieur du barreau. La structure en anneaux concentriques déjà observée sur les systèmes eutectiques avec la phase alumine en tant que phase eutectique.



**Figure 3.29** Système DyAG - DyAP : micrographies MEB (contraste BSE) (a) vue d'ensemble en coupe transverse – (b) morphologie de la microstructure en coupe transverse.

A plus fort grossissement (figure 3.29b), la microstructure apparaît comme une répartition de cuboïdes creux de phase pérovskite (phase avec un contraste clair) au sein d'une matrice de phase grenat (phase avec un contraste sombre). Cette morphologie, très caractéristique d'une microstructure eutectique, se rapproche des microstructures interconnectées observées sur les composites *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - LnAG. La microstructure du système eutectique DyAG - DyAP reste cependant très fissurée par rapport aux autres composites *in situ*, et la forme des domaines de phase pérovskite peut laisser penser qu'ils ne forment pas un réseau interconnecté.

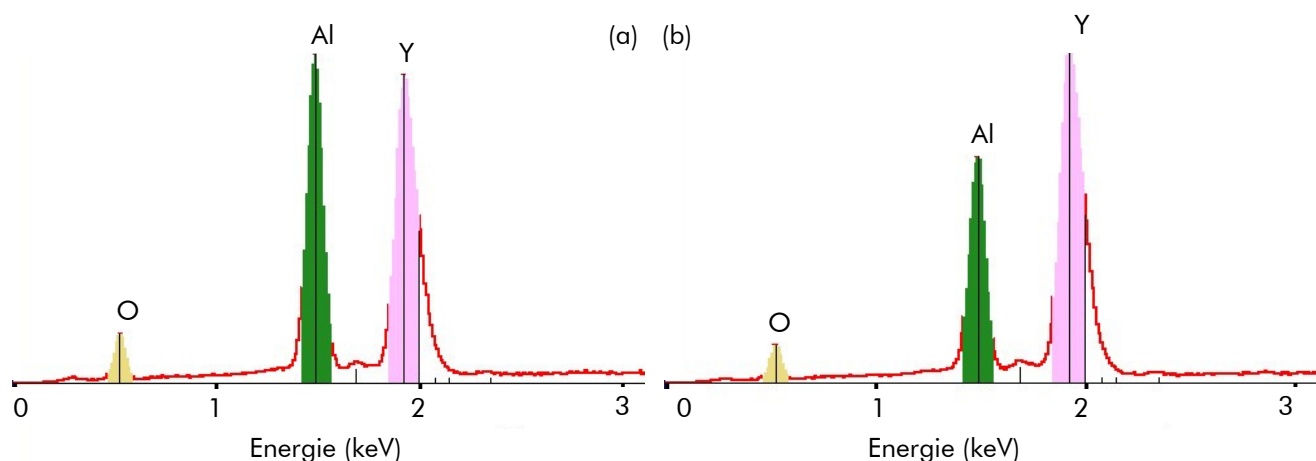
## c - Analyses chimiques

Les deux phases eutectiques  $Y_3Al_5O_{12}$  et  $YAlO_3$  possèdent des compositions chimiques assez proches et l'interprétation de leurs contrastes BSE nécessitait de réaliser des analyses chimiques. Les spectres en énergie, réalisés par analyse EDS pour les deux phases eutectiques, sont rassemblés en figure 3.30. Ces spectres ont été analysés de manière semi-quantitative, c'est-à-dire que les éléments aluminium et yttrium ont été dosés dans chaque phase, sans que le détecteur EDS soit préalablement calibré.

Cette analyse semi-quantitative indique :

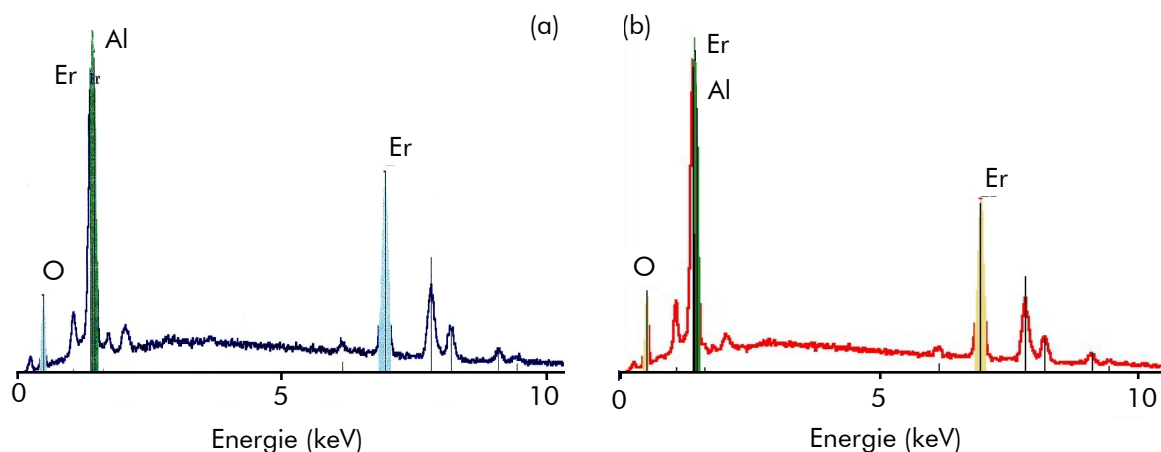
- 22,5 % at. d'aluminium et 17,5 % at. d'yttrium dans la phase foncée,
- 18,5 % at. d'aluminium et 21,5 % at. d'yttrium dans la phase claire.

Ces valeurs révèlent donc que la phase majoritaire, apparaissant avec un contraste foncé sur les micrographies rassemblées en figure 3.27, correspond à la phase grenat  $Y_3Al_5O_{12}$ . En effet, cette phase contient, théoriquement, 25 % atomique d'aluminium, 15 % atomique d'yttrium et 60 % atomique d'oxygène. La phase minoritaire, apparaissant avec un contraste clair est donc la phase pérovskite  $YAlO_3$  (contenant 20 % at. d'aluminium et d'yttrium).



**Figure 3.30** Spectres EDX réalisés sur le composite *in situ* YAG - YAP : (a) spectre obtenu sur un domaine de phase foncée – (b) spectre obtenu sur un domaine de phase claire.

La figure 3.31 rassemble les spectres EDS qui ont été effectués sur les deux phases eutectiques du composite *in situ* ErAG - ErAP. Une analyse semi-quantitative n'est pas possible dans ce cas car la raie K de l'aluminium et la raie M de l'erbium sont confondues. Toutefois, la similitude des différents systèmes eutectiques élaborés permet d'attribuer la phase apparaissant avec un contraste sombre à la phase grenat  $Er_3Al_5O_{12}$ .

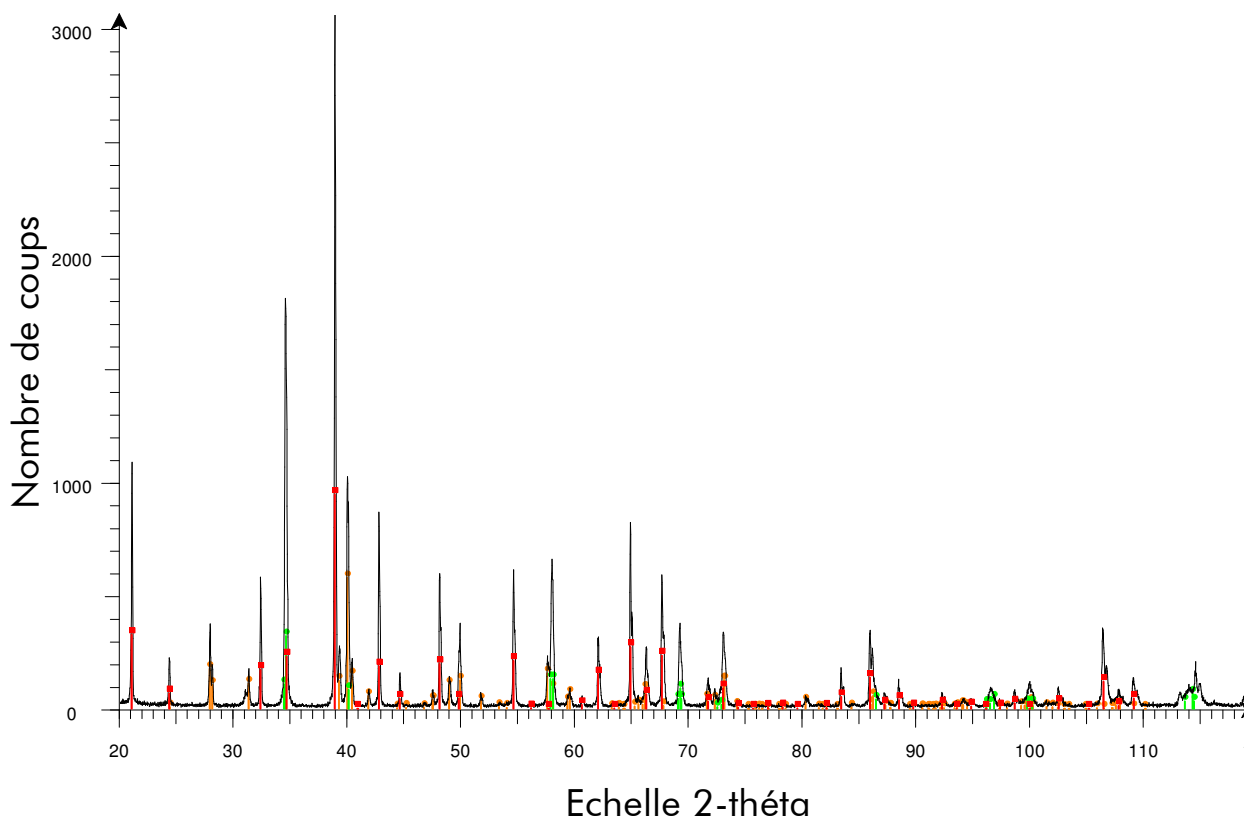


**Figure 3.31** Spectres EDX réalisés sur le composite *in situ* ErAG - ErAP : (a) spectre obtenu sur un domaine de phase foncée – (b) spectre obtenu sur un domaine de phase claire.

### 3.3.3.2 YAG - YAP - $ZrO_2$

#### a - Analyse structurale

L'analyse structurale par DRX a mis en évidence (voir figure 3.32) la présence des phases grenat  $Y_3Al_5O_{12}$ , pérovskite  $YAlO_3$  et zircone cubique  $ZrO_2$ .



**Figure 3.32** Diffractogramme X réalisé sur le composite *in situ* YAG - YAP -  $ZrO_2$ .

Les paramètres de maille des phases eutectiques, mesurés à partir du diffractogramme ci-dessus, sont reportés dans le tableau 3.9.

Phase	Paramètre	Mesuré	Théorique
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	a	12,0129 Å	12,0062 Å
	a	5,1838 Å	5,1671 Å
YAlO <sub>3</sub>	b	5,3167 Å	5,3266 Å
	c	7,3732 Å	7,3597 Å
ZrO <sub>2</sub>	a	5,2187 Å	–

**Tableau 3.9** Paramètres de maille des phases eutectiques, pour les composites *in situ* YAG - YAP - ZrO<sub>2</sub>.

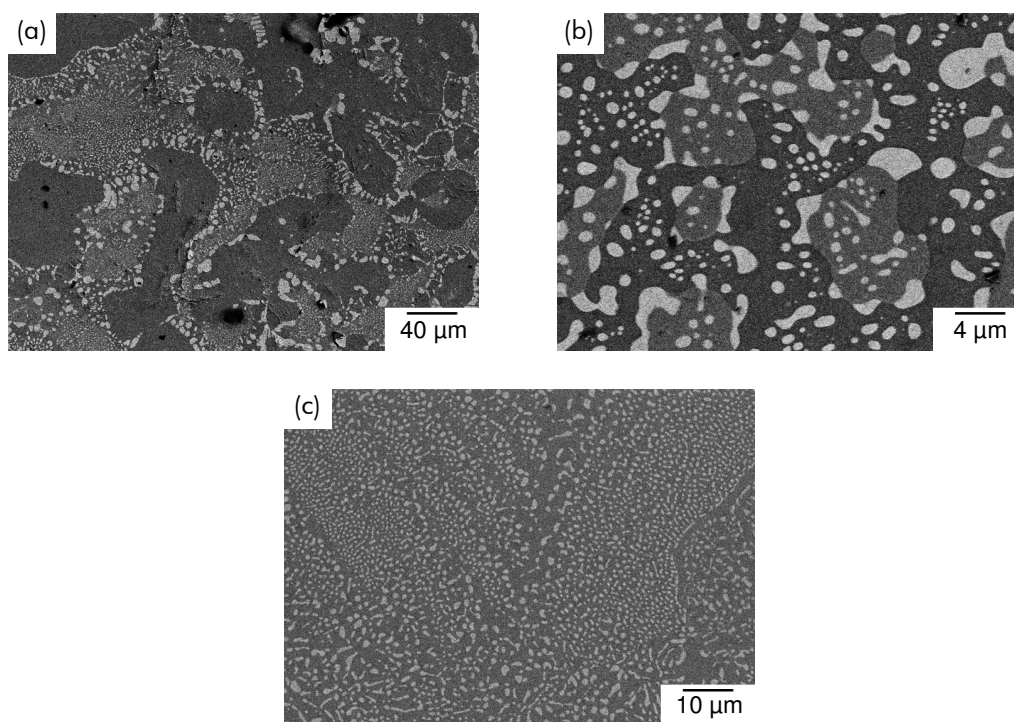
La valeur importante du paramètre de maille cubique de la phase zircone indique une forte teneur en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui peut être estimée, selon la même démarche qu'au paragraphe 3.3.2.1, à environ 17,5 % mol d'yttrium, soit 35 % atomiques.

#### b - Morphologie de la microstructure

La microstructure du composite *in situ* YAG - YAP - ZrO<sub>2</sub> apparaît très complexe. Elle est constituée, selon les zones observées, de domaines différents, par leur morphologie et la dimension des domaines de phase (figure 3.33). Les observations MEB mettent en évidence de grands domaines allongés de phase grenat (200 µm sur 50 µm environ), entourés de nodules de zircone d'un diamètre de l'ordre de 10 µm. Cette phase zircone apparaît également sous la forme d'une dispersion de fins nodules au sein de la phase pérovskite (voir figure 3.33a).

Certaines zones de la microstructure se présentent sous la forme d'un réseau interconnecté des phases grenat et pérovskite, la phase zircone étant dispersée très finement au sein de ces deux autres phases, ainsi qu'un peu plus grossièrement aux interfaces. Enfin, pour le même échantillon, de grandes zones exemptes de phase grenat sont mises en évidence, dans lesquelles la zircone est dispersée au sein d'une matrice de phase pérovskite (voir figure 3.33c).

Ces observations montrent que la composition eutectique choisie peut présenter des caractéristiques microstructurales plus appropriées à de bonnes performances mécaniques que celles attendues dans le cas du système binaire. En particulier, une morphologie telle que celle montrée figure 3.33b, répartie de façon homogène sur toute la section de l'échantillon, pourrait être potentiellement intéressante.



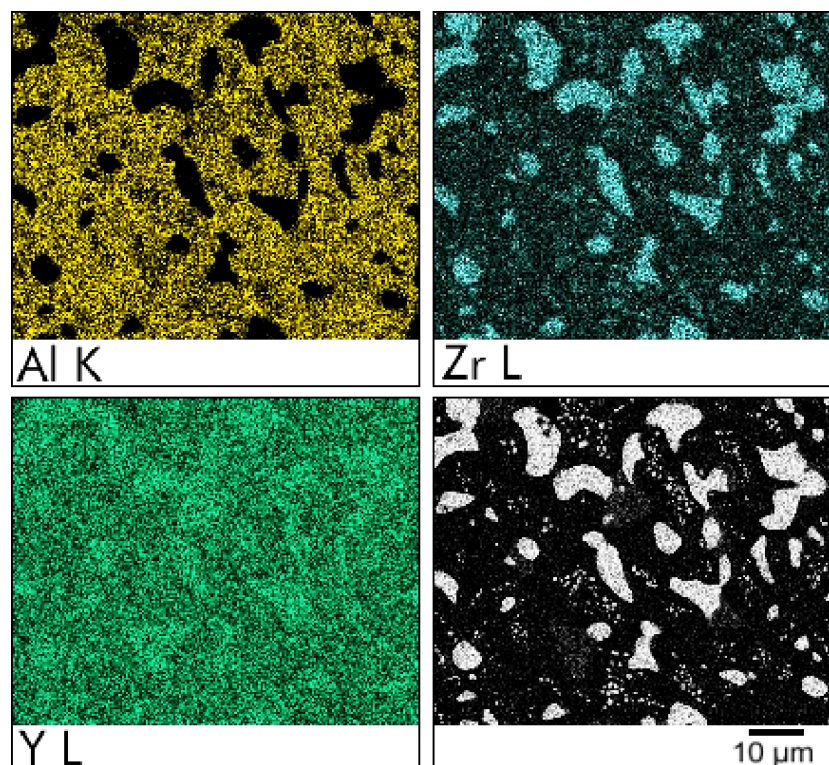
**Figure 3.33** Système YAG - YAP -  $ZrO_2$  : micrographies MEB (contraste BSE) (a) vue d'ensemble en coupe transverse – (b) morphologie de la microstructure d'une zone triphasée, en coupe transverse – (c) morphologie de la microstructure d'une zone exempte de phase sombre (grenat), en coupe transverse.

### c - Analyses chimiques

Les cartographies chimiques élémentaires qui ont été réalisées sur le composite *in situ* YAG - YAP -  $ZrO_2$  sont rassemblées figure 3.34. L'aluminium est présent dans les phases au contraste sombre et gris, et est absent des régions en contraste clair qui correspondent aux domaines de phase zircone où est, effectivement, localisé l'élément zirconium.

Le zirconium apparaît également, mais de manière moins définie, dans le reste de l'image. En effet, les micrographies en contraste BSE ont montré que la zircone était également finement dispersée à l'intérieur des domaines des deux autres phases. La limite de résolution du détecteur a probablement empêché de mieux mettre en évidence ces nodules, étant données leurs dimensions. Un temps de comptage plus long aurait éventuellement pu permettre une amélioration du rapport signal/bruit et, par conséquent, une meilleure détection des nodules de zircone.

Enfin, l'yttrium apparaît sur toute l'image, ce qui implique sa présence dans les phases grenat, pérovskite, mais également zircone, ce qui confirme l'analyse structurale DRX.

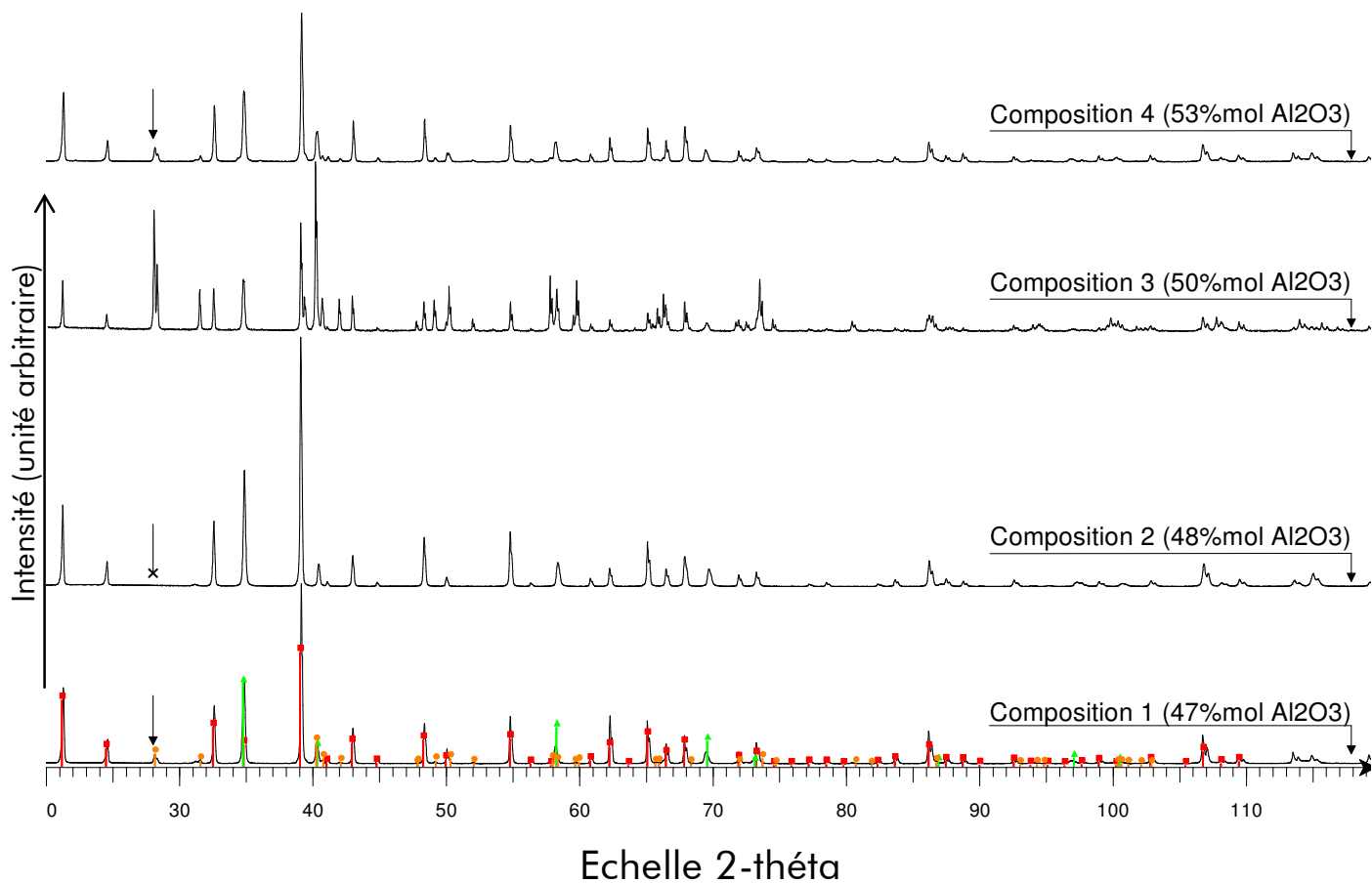


**Figure 3.34** Cartographies élémentaires EDX effectuées pour l'aluminium, l'yttrium et le zirconium, sur le composite *in situ* YAG - YAP - ZrO<sub>2</sub>.

### 3.3.3.3 ErAG - ErAP - ZrO<sub>2</sub>

#### a - Analyse structurale

Les diagrammes de diffraction des rayons X, réalisés sur les différentes compositions correspondant au composite eutectique *in situ* ErAG - ErAP - ZrO<sub>2</sub>, sont représentés en figure 3.35. La comparaison de ces différents diagrammes met en évidence une variation spécifique d'intensité des raies de diffraction relatives à la phase pérovskite. La disparition totale de la raie la plus intense de la phase pérovskite (raie (110) pour  $2\theta \sim 28^\circ$ ) pour la composition 2 nous permet d'écarter cette composition en tant que point eutectique. Pour différentes compositions, l'intensité des raies relatives à ZrO<sub>2</sub> varie peu. L'intensité des raies de la phase grenat varient de façon inverse à celles de la pérovskite. Ce résultat est particulièrement net pour la composition 3. Il est à noter, enfin, que la composition 1 est très proche du point eutectique YAG - YAP - ZrO<sub>2</sub>.



**Figure 3.35** Diffractogrammes X réalisés sur les différentes compositions correspondant au composite *in situ* ErAG - ErAP - ZrO<sub>2</sub>.

Les valeurs des paramètres de maille des phases eutectiques, déterminées dans le cas de la composition 1, sont rassemblées dans le tableau 3.10.

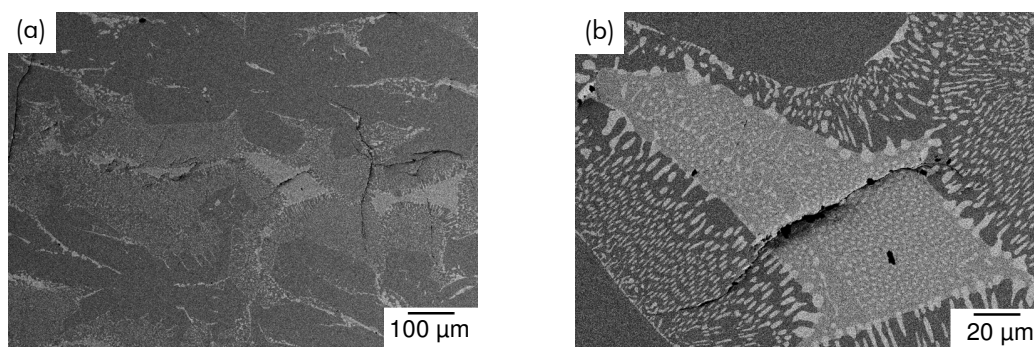
Phase	Paramètre	Mesuré	Théorique
Er <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	a	12,0140 Å	11,9930 Å
	a	5,1735 Å	5,1620 Å
ErAlO <sub>3</sub>	b	5,3271 Å	5,3260 Å
	c	7,3559 Å	7,3590 Å
ZrO <sub>2</sub>	a	5,2196 Å	–

**Tableau 3.10** Paramètres de maille des phases eutectiques, pour les composites *in situ* ErAG - ErAP - ZrO<sub>2</sub> (composition 1).

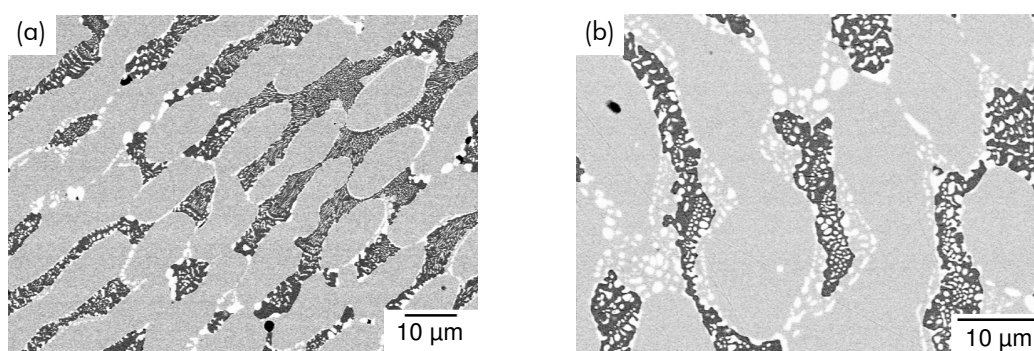


## b - Morphologie de la microstructure

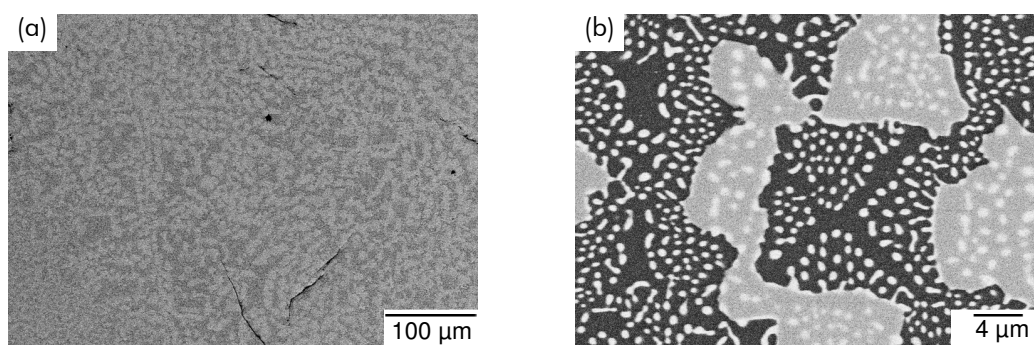
Les microstructures des compositions 1, 3 et 4, pour lesquelles les trois phases eutectiques ont été mises en évidence par DRX sont présentées sur les images MEB en figures 3.36 à 3.38.



**Figure 3.36** Système ErAG - ErAP - ZrO<sub>2</sub> composition 4 (53 %mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 38 %mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 9 %mol ZrO<sub>2</sub>) : micrographies MEB (contraste BSE) (a) vue d'ensemble, en coupe transverse – (b) morphologie de la microstructure, en coupe transverse.



**Figure 3.37** Système ErAG - ErAP - ZrO<sub>2</sub> composition 3 (50 %mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 44 %mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 6 %mol ZrO<sub>2</sub>) : micrographies MEB (contraste BSE) (a) vue d'ensemble en coupe transverse – (b) morphologie de la microstructure, en coupe longitudinale.



**Figure 3.38** Système ErAG - ErAP - ZrO<sub>2</sub> composition 1 (47 %mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 41 %mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 12 %mol ZrO<sub>2</sub>) : micrographies MEB (contraste BSE) (a) vue d'ensemble, en coupe transverse – (b) morphologie de la microstructure, en coupe transverse.



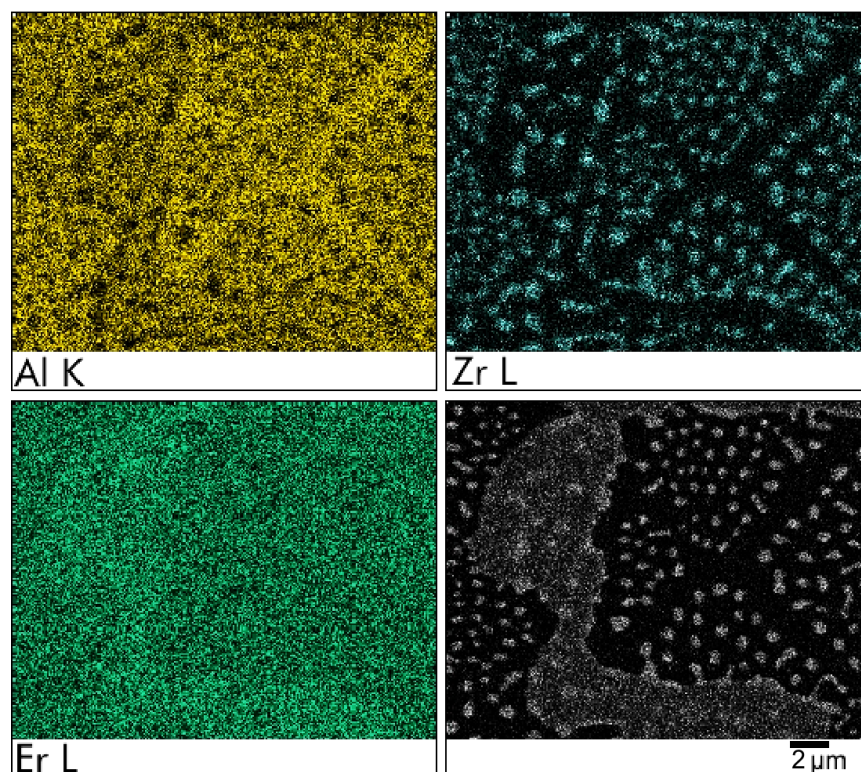
L'échantillon correspondant à la composition 4 présente une microstructure composée de larges domaines de phase  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (voir figure 3.36a). La phase  $\text{ErAlO}_3$ , apparaissant en gris clair, se présente sous la forme de domaines également larges et assez allongés (de l'ordre de  $30\ \mu\text{m}$  sur  $100\ \mu\text{m}$ ). Cette morphologie traduit une composition hors eutectique. La phase zirconium est dispersée dans les domaines de phase grenat et de phase pérovskite, mais de manière assez inégale : on trouve une dispersion assez fine de zirconium dans tous les domaines de phase pérovskite. Par contre, une telle dispersion n'existe pas dans certains domaines de phase grenat qui sont entrecoupés de longs filaments de phase zirconium (voir figure 3.36b).

La morphologie microstructurale révélée par les observations réalisées sur des barreaux de composition 3 est également caractéristique d'une composition hors eutectique (voir figure 3.37a) : la phase pérovskite (apparaissant en gris clair) se présente sous la forme de larges filaments (entre  $10$  et  $30\ \mu\text{m}$  – voir figure 3.37b) de section ellipsoïdale, orientés selon la direction de solidification. Les domaines de phase grenat, dans lesquels la troisième phase de zirconium est dispersée, remplissent les espaces entre les filaments de phase pérovskite. De plus, de gros nodules de zirconium ( $2$  à  $3\ \mu\text{m}$  de diamètre) sont également visibles ponctuellement sur les interfaces entre les deux autres phases.

Comme l'indique la figure 3.38a, la composition 1 a permis d'obtenir une microstructure beaucoup plus homogène que celle des barreaux solidifiés de compositions 3 et 4, malgré la présence de quelques défauts, notamment des fissures. Les domaines de phase grenat et pérovskite présentent des dimensions similaires, de l'ordre de la dizaine de micromètres, et constituent une microstructure interconnectée. Cette configuration est visible sur la micrographie présentée en figure 3.38b. La phase de zirconium est présente sous la forme de nodules très fins (diamètre inférieur au micromètre) dispersés de manière homogène dans les deux phases. Une partie des domaines de zirconium est également répartie sur les interfaces. La microstructure correspondant à la composition 1 reflète les caractéristiques d'une microstructure eutectique. Elle indique, par conséquent, que la composition 1 (47 %mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 41 %mol  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , 12 %mol  $\text{ZrO}_2$ ) est proche de la composition eutectique réelle. Une étude récente de simulation du diagramme d'équilibre  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  a confirmé *a posteriori* cette composition eutectique [Lakiza, 2008].

### c - Analyses chimiques

Les cartographies chimiques élémentaires, réalisées par analyse EDS, sur le système eutectique EAG - EAP -  $\text{ZrO}_2$  (composition 1), sont rassemblées figure 3.39. La cartographie de l'aluminium indique une présence de cet élément dans les phases apparaissant en gris clair et en gris foncé. Comme pour les systèmes eutectiques déjà présentés, la phase la plus sombre correspond à la phase grenat, car elle présente, relativement, le plus haut taux d'aluminium. Le zirconium n'est présent que dans les domaines de phase apparaissant en blanc sur les micrographies, ce qui montre que cette phase correspond à la zirconium. Enfin, l'erbium est présent dans toutes les phases, y compris la zirconium, ce qui confirme les résultats des analyses structurales par DRX.



**Figure 3.39** Cartographies élémentaires EDX effectuées, pour l'aluminium, l'erbium et le zirconium, sur le composite *in situ* ErAG - ErAP - ZrO<sub>2</sub>.

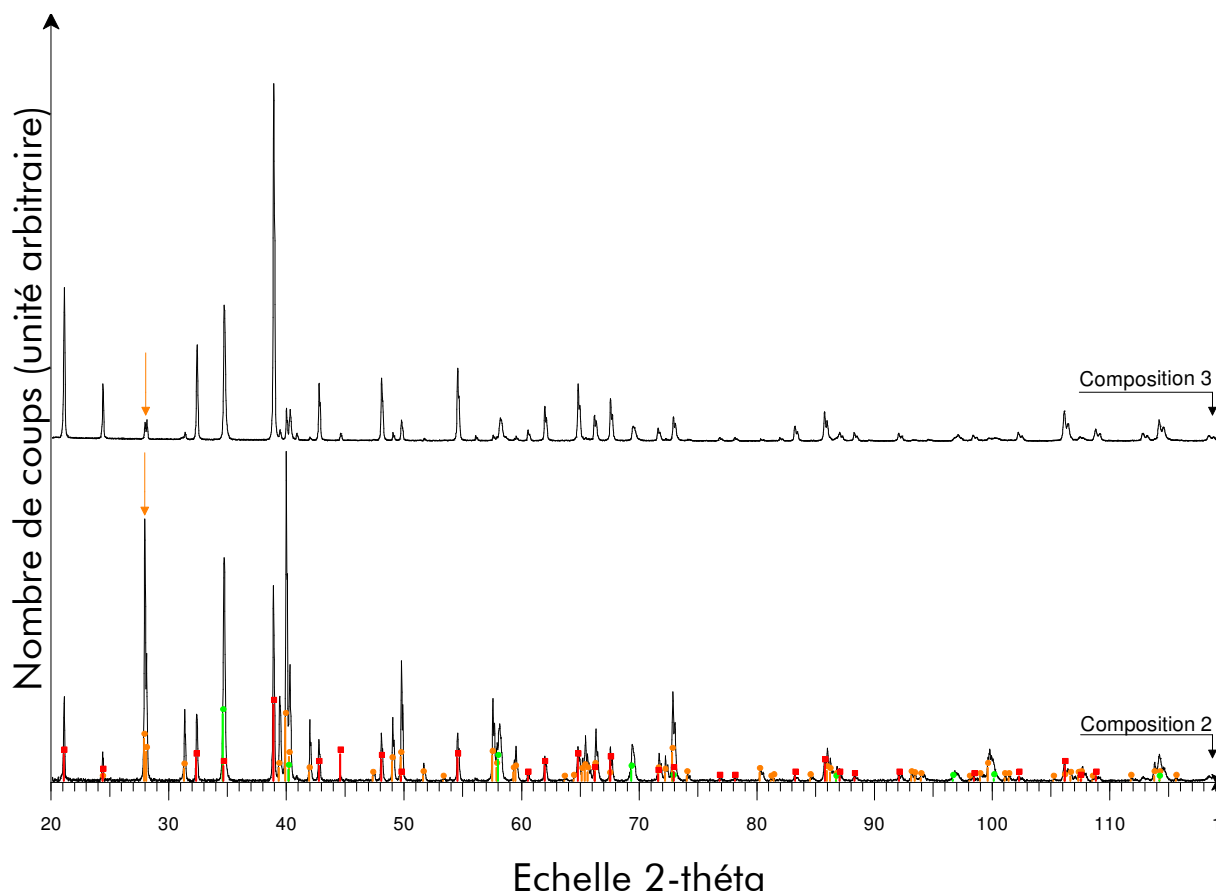
### 3.3.3.4 DyAG - DyAP - ZrO<sub>2</sub>

#### a - Analyse structurale

Les trois compositions (voir tableau 3.3) élaborées afin de déterminer la composition eutectique DyAG - DyAP - ZrO<sub>2</sub> conduisent à l'association des trois phases eutectiques souhaitées. Les résultats, obtenus pour les compositions 2 et 3, sont représentés en figure 3.40. Les paramètres de maille des phases eutectiques sont rassemblés dans le tableau 3.11.

Phase	Paramètre	Calculé	Théorique
Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	a	12,0743 Å	12,0380 Å
	a	5,3294 Å	5,3183 Å
DyAlO <sub>3</sub>	b	7,4008 Å	7,3959 Å
	c	5,2230 Å	5,2074 Å
ZrO <sub>2</sub>	a	5,2289 Å	–

**Tableau 3.11** Paramètres de maille des phases eutectiques, pour le composite *in situ* DyAG - DyAP - ZrO<sub>2</sub> (composition 2).



**Figure 3.40** Diffractogrammes X réalisés sur le composite *in situ* DyAG - DyAP - ZrO<sub>2</sub> (compositions 2 et 3).

#### b - Morphologie de la microstructure

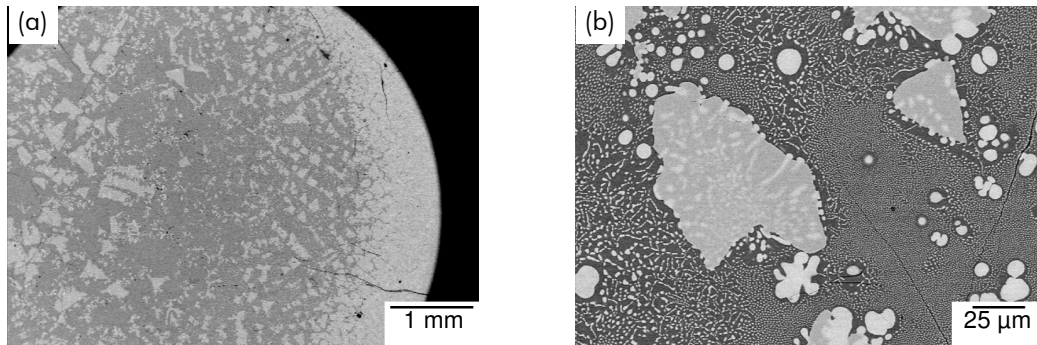
Les microstructures des trois compositions élaborées ont été observées au MEB. Les micrographies relatives à ces observations sont rassemblées figures 3.41 à 3.43.

La composition 1 montre, à faible grandissement, une microstructure assez hétérogène sur la section d'un barreau : une phase sombre (la phase grenat) semble être présente majoritairement au centre du barreau, alors qu'une phase claire (la phase pérovskite) occupe la périphérie (voir figure 3.41a). Cette configuration traduit un déficit d'oxyde de dysprosium dans le mélange initial, puisque, après solidification, la phase majoritaire est riche en alumine.

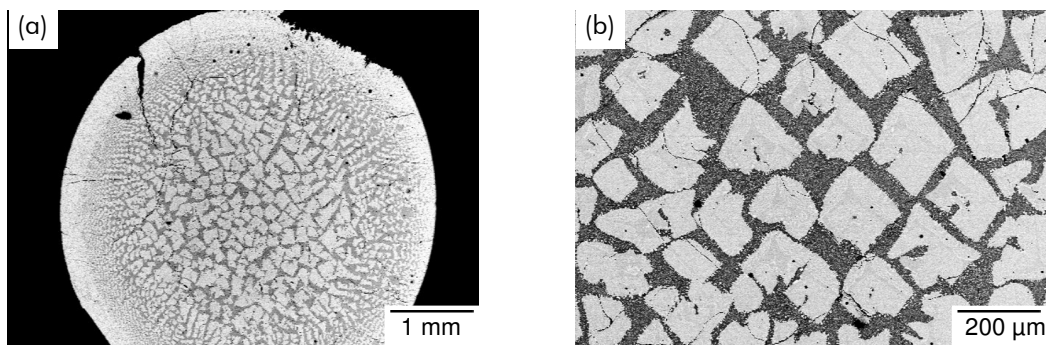
A plus fort grandissement (figure 3.41b), la microstructure présente également un caractère hétérogène : la phase zircon est dispersée au sein des phases grenat et pérovskite mais se présente localement sous la forme de nodules assez imposants (diamètre moyen de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ ). Cette répartition de la zircon provient certainement d'un excès de cette phase dans le mélange de poudres initial.

Les figures 3.42a et 3.43a correspondant aux compositions 2 et 3 révèlent, globalement, des microstructures plus homogènes que celles obtenues pour la composition 1. Toutefois, une observation, à plus fort grandissement, de la microstructure correspondant à la composition 3 révèle une absence quasi-totale de phase pérovskite (voir figure 3.43b)

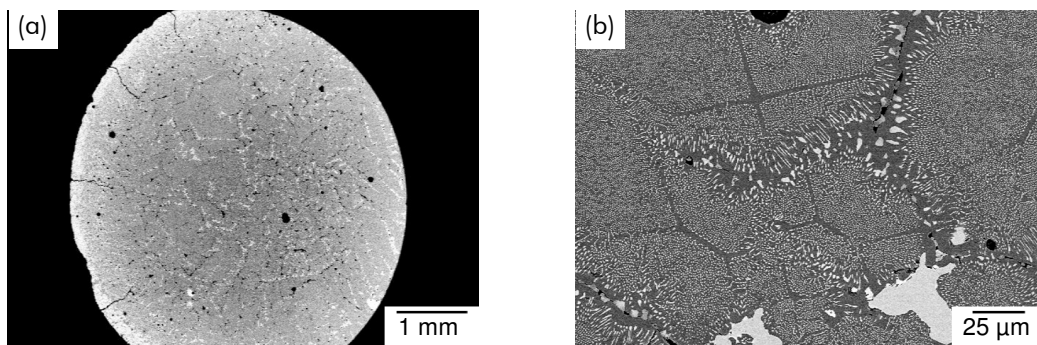
consécutives à un taux d'alumine très important dans le mélange de poudres initial (voir tableau 3.3). La diffraction X confirme ces observations, puisque les raies de la pérovskite sont beaucoup moins intenses pour la composition 3 que pour la composition 2 (figure 3.40). De plus, le mode de croissance semble être colonnaire (voir paragraphe 1.2), avec d'importantes hétérogénéités au niveau de la répartition et des dimensions des domaines de phase zircon (figure 3.43b).



**Figure 3.41** Système DyAG - DyAP - ZrO<sub>2</sub> composition 1 (42,6 %mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 37,1 %mol Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 20,3 %mol ZrO<sub>2</sub>) : micrographies MEB (contraste BSE) (a) vue d'ensemble en coupe transverse – (b) morphologie de la microstructure en coupe transverse.



**Figure 3.42** Système DyAG - DyAP - ZrO<sub>2</sub> composition 2 (45 %mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 40 %mol Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 15 %mol ZrO<sub>2</sub>) : micrographies MEB (contraste BSE) (a) vue d'ensemble en coupe transverse – (b) morphologie de la microstructure en coupe transverse.



**Figure 3.43** Système DyAG - DyAP - ZrO<sub>2</sub> composition 3 (53 %mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 35 %mol Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 12 %mol ZrO<sub>2</sub>) : micrographies MEB (contraste BSE) (a) vue d'ensemble en coupe transverse – (b) morphologie de la microstructure en coupe transverse.

La composition 2 conduit à l'obtention d'une microstructure très homogène qui reste similaire sur une grande partie des sections des barreaux eutectiques (voir figure 3.42a). La morphologie de la microstructure reste très semblable à celle obtenue dans le cas du système eutectique binaire DyAG - DyAP (voir figure 3.29) : les phases grenat et pérovskite forment une microstructure s'approchant d'un réseau interconnecté (voir figure 3.42b). Les domaines de phase présentent des interfaces assez planes et des angles assez marqués. La troisième phase de zircon est dispersée très finement au sein des deux autres phases, ainsi qu'aux interfaces grenat/pérovskite. Cette microstructure présente toutefois un grand nombre de fissures.

Au vu des observations menées sur ces trois compositions, la composition proposant une microstructure assimilable à une microstructure eutectique est la composition 2 (45 % mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 40 % mol  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , 15 % mol  $\text{ZrO}_2$ ).

### 3.4 Systèmes eutectiques retenus pour l'étude du comportement mécanique

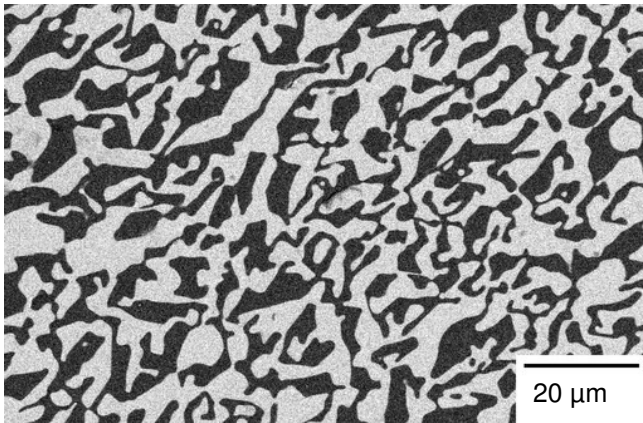
Compte tenu des résultats relatifs aux microstructures des différents composites eutectiques *in situ* préparés par solidification dirigée, six compositions eutectiques, rassemblées dans le tableau 3.12, ont été retenues pour les études sur le comportement mécanique.

Systèmes binaires	Systèmes ternaires
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - YAG	$\text{Al}_2\text{O}_3$ - YAG - $\text{ZrO}_2$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - ErAG	$\text{Al}_2\text{O}_3$ - ErAG - $\text{ZrO}_2$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - GdAP	$\text{Al}_2\text{O}_3$ - GdAP - $\text{ZrO}_2$

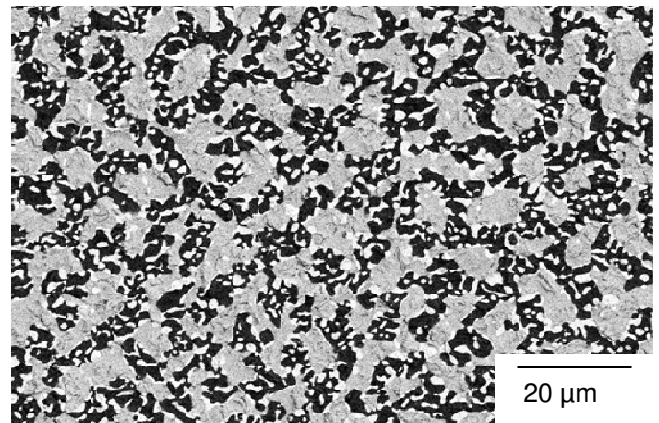
**Tableau 3.12** Composites eutectiques retenus pour les caractérisations mécaniques.

Les microstructures de ces six composites eutectiques *in situ*, élaborées au four à image, à une vitesse de solidification de  $10 \text{ mm.h}^{-1}$  ( $20 \text{ mm.h}^{-1}$  pour la composition ternaire à base d'oxyde d'erbium) sont représentées, pour rappel, en figures 3.44 à 3.49.

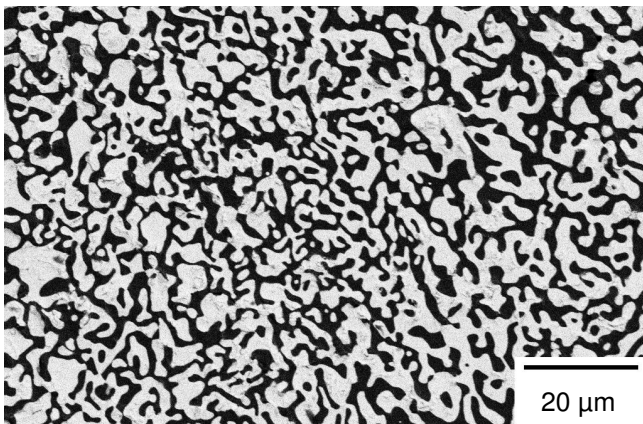




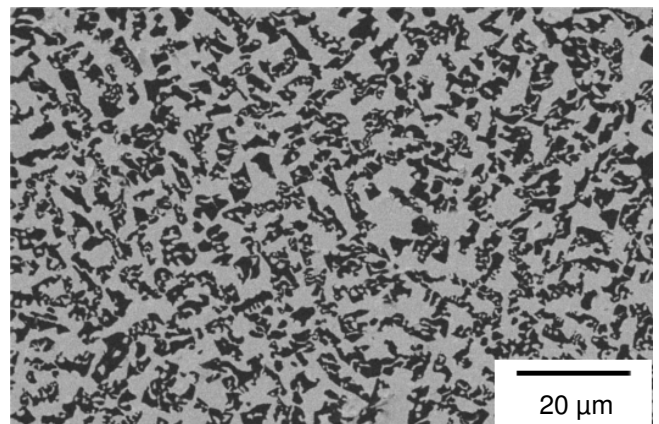
**Figure 3.44** Microstructure du composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG.



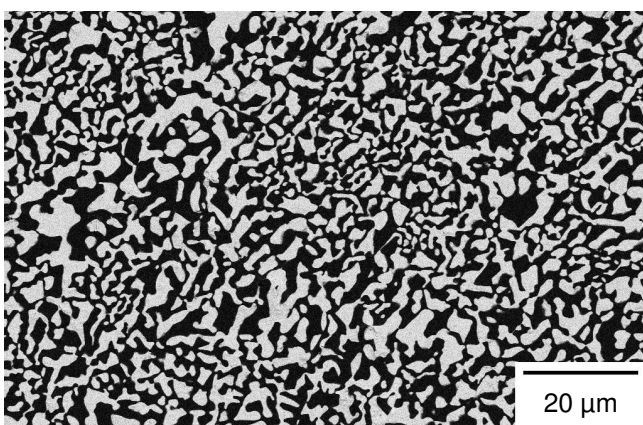
**Figure 3.45** Microstructure du composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG - ZrO<sub>2</sub>.



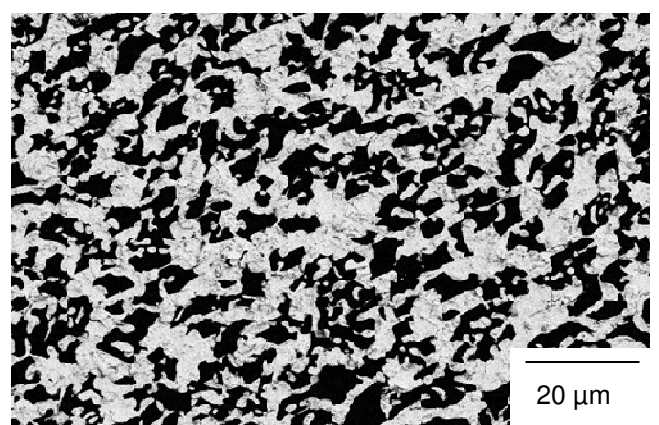
**Figure 3.46** Microstructure du composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG.



**Figure 3.47** Microstructure du composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG - ZrO<sub>2</sub>.



**Figure 3.48** Microstructure du composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP.



**Figure 3.49** Microstructure du composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP - ZrO<sub>2</sub>.

Le choix de ces systèmes eutectiques permet d'étudier trois points en particulier :

- L'influence de paramètres microstructuraux (dimensions des domaines de phase, morphologie des interfaces) en comparant les résultats des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG. Ces deux systèmes associent l'alumine à une phase grenat, mais présentent des microstructures différentes (figures 3.44 et 3.46).
- Le rôle de la phase associée à l'alumine, en comparant les résultats obtenus pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP. Ces deux systèmes présentent des microstructures similaires, mais associent à l'alumine des phases de structure cristallographique différente (voir figures 3.46 et 3.48).
- Une éventuelle influence de l'ajout d'une troisième phase de zircon sur les propriétés mécaniques, notamment la résistance au fluage. La zircon permet en effet de renforcer les eutectiques [Waku, 2000b ; Waku, 2002], mais cette phase présente également une résistance au fluage assez faible [Martinez-Fernandez, 2006] qui pourrait limiter la résistance au fluage des systèmes ternaires.

### 3.5 Bilan du chapitre 3

Les travaux exposés dans ce chapitre ont concerné l'élaboration de composites céramiques eutectiques dans les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Dy}$  ou  $\text{Gd}$ ). Les compositions eutectiques associant une phase alumine à une phase pérovskite (pour  $\text{Ln} = \text{Gd}$ ) ou grenat (pour  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Er}$  et  $\text{Dy}$ ) ont ainsi été élaborés par solidification dirigée. De plus, les systèmes associant une phase grenat à une phase pérovskite ont, quand la thermodynamique le permettait (c'est-à-dire pour l'yttrium, l'erbium et le dysprosium), également été élaborés dans les mêmes conditions. Pour les compositions ternaires, les mêmes compositions de base ont été reprises en ajoutant une phase zircon.

En ce qui concerne la microstructure des composites obtenus par solidification dirigée, huit systèmes eutectiques parmi ceux élaborés présentent des caractéristiques microstructurales susceptibles d'induire, d'après la littérature, de bonnes propriétés mécaniques. Pour tous ces composites binaires ou ternaires dont la microstructure est fine, sans défauts et interconnectée, il est à noter que l'alumine est présente en tant que phase eutectique.

Afin d'étudier l'influence de la phase associée à l'alumine, de la taille de la microstructure et de la morphologie des interfaces sur les propriétés mécaniques, trois composites binaires ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG, et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP) ont été sélectionnés. Trois composites ternaires ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG -  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ ) ont également été retenus afin d'évaluer l'effet de l'ajout d'une phase zircon sur les propriétés mécaniques de ces matériaux.

# Chapitre 4 : Rupture des composites eutectiques *in situ*

## 4.1 Objectifs du chapitre

Un des critères déterminants pour l'utilisation des composites eutectiques *in situ* en tant que matériaux de structure est leur ténacité, c'est-à-dire leur résistance à la propagation des fissures. En effet, les phases eutectiques constituant les composites étudiés dans ce mémoire sont intrinsèquement fragiles. Leurs valeurs de ténacité sont faibles (inférieures à  $4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ) et, par conséquent, on peut s'attendre à des valeurs modestes pour les systèmes eutectiques préparés.

Toutefois, les mesures effectuées montrent une légère amélioration de la ténacité, par rapport aux valeurs déterminées pour des monocristaux de rubis ou de YAG. De plus, l'addition d'une phase zirconne permet d'augmenter encore la ténacité des composites *in situ*. Nous avons ainsi cherché à déterminer la source de ce renforcement. Les systèmes eutectiques présentant une quantité importante d'interfaces, dont la qualité cristallographique a été mise en évidence (voir chapitre 1), ce chapitre a été orienté sur la compréhension du rôle de ces interfaces, et plus particulièrement l'influence des contraintes résiduelles, sur la rupture des composites eutectiques *in situ*.

Dans un premier temps, l'analyse des faciès de rupture, réalisée à la suite des essais de flexion biaxiale, sera présentée. Ensuite, la détermination expérimentale des contraintes résiduelles (fluorescence des impuretés de  $\text{Cr}^{3+}$  présentes dans l'alumine par spectroscopie Raman) et théorique à partir de calculs (analytique et numérique), permettra d'apprécier l'influence des interfaces sur les modes de fissuration.



## 4.2 Modes de propagation de fissures

La première étape de l'étude de la rupture des composites eutectiques *in situ* a consisté à créer des fissures au sein des microstructures afin d'observer leurs modes de propagation, et de détecter d'éventuels mécanismes renforçants (multi-fissuration, déviations de fissure, *etc.*). Les fissures ont donc été induites pendant des essais de flexion biaxiale, dont le protocole est décrit au paragraphe 2.4.1. Celui-ci, et plus particulièrement le pilotage de la translation, avait été prévu pour que les fissures induites dans les éprouvettes ne se propagent pas sur toute la surface du matériau. Le programme informatique qui pilote le moteur pas-à-pas a ainsi été conçu pour que l'avancée du poinçon soit stoppée, dès qu'une chute de charge (équivalente à 1 N) est détectée,

Malheureusement, malgré la rigidité notable de l'appareil expérimental (voir figure 2.4), la fragilité intrinsèque de ces matériaux n'a pas permis d'éviter la rupture totale des éprouvettes. Néanmoins, la symétrie axiale de l'essai engendre un état de contrainte constant et biaxial dans la partie centrale de l'éprouvette – voir équation (2.1). Ainsi, plusieurs fissures radiales peuvent être initiées dans cette zone, sans que toutes aient la possibilité de rejoindre le bord de l'éprouvette.

Les observations des fissures ont été réalisées sur la face inférieure des éprouvettes qui était soumise à une contrainte de traction biaxiale pendant l'essai de flexion. Les observations des chemins suivis par les fissures qui ne se sont pas propagées jusqu'au bord de l'éprouvette, ont permis de déceler d'éventuels mécanismes de renforcement (déviations de fissures, décohésion des interfaces, *etc.*).

### 4.2.1 Systèmes binaires

Des micrographies MEB, réalisées après les essais de flexion biaxiale, sont présentées en figures 4.1 à 4.6 (figures 4.1, 4.2 et 4.3 pour le composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG, figure 4.4 pour le système eutectique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG, et figures 4.5 et 4.6 pour le système eutectique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP).

Pour les trois systèmes eutectiques binaires étudiés, le mode de fissuration majoritairement présent est une fissuration transgranulaire, comme l'indiquent les figures 4.1 à 4.6. Toutefois, dans la majorité des éprouvettes analysées, la fissure principale, c'est-à-dire celle qui a conduit à la rupture du matériau, n'est pas complètement linéaire (elle est souvent déviée), et présente plusieurs ramifications. Une telle morphologie peut être induite par des changements de plan de clivage au sein d'une même phase, ce qui conduit à des déviations de la fissure. De plus, lorsque la fissure rencontre une interface, la déviation de cette fissure peut s'expliquer par des orientations différentes des plans de clivage les plus favorables dans chacune des deux phases eutectiques.

En effet, les micrographies présentées en figures 4.1 à 4.6, montrent que les déviations de la fissure se produisent majoritairement *via* un mécanisme de décohésion des interfaces. De nombreux cas de fissuration le long des interfaces ont ainsi été observés entre les phases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et YAG (voir les flèches bleues sur les figures 4.1, 4.2 et 4.3),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et ErAG (flèches bleues sur la figure 4.4), mais également entre les phases eutectiques  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et GdAP (flèches bleues sur les figures 4.5 et 4.6).

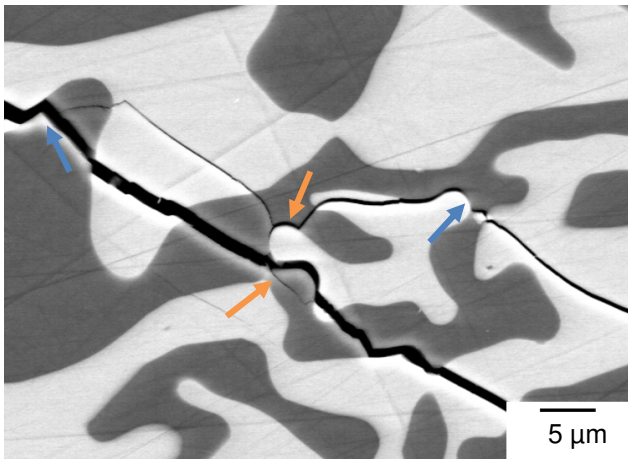
De plus, quelques cas de multi-fissuration (ramification de la fissure) ont également été détectés dans le cas des eutectiques binaires. Celles-ci, visibles sur les figures 4.1 et 4.5 (voir les flèches orange) se situent au niveau des interfaces. Dans la plupart des cas observés, les fissures secondaires (qui sont par ailleurs très fines) issues de ces divisions, s'arrêtent quelques micromètres plus loin (voir figure 4.5) ou rejoignent la fissure principale (figure 4.1).

Un autre exemple de fissuration, dans le cas du système eutectique binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG est présenté en figure 4.7. La figure se lit de bas en haut, et de gauche à droite, c'est-à-dire en remontant la série de micrographies de la colonne de gauche, puis la série de droite (voir la flèche noire). Cette figure montre le suivi d'une fissure secondaire, qui se sépare de la fissure principale au niveau de la flèche orange (en bas à gauche de la figure), et qui se propage parallèlement à la fissure principale sur environ deux cent micromètres.

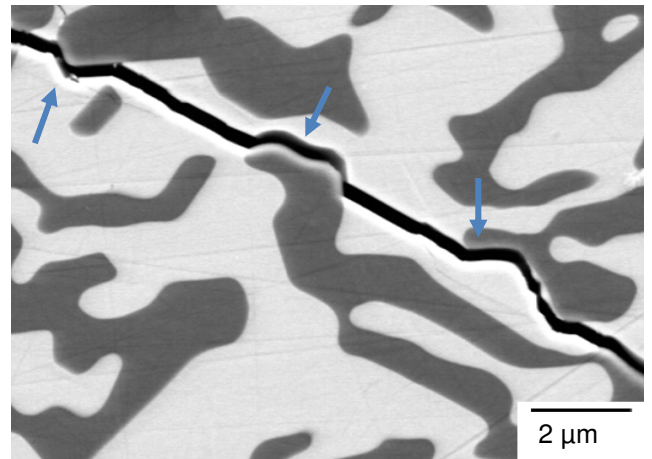
Tout au long de cette fissure, des déviations (identifiées par des flèches bleues), ainsi que deux nouvelles bifurcations (marquées par des flèches orange), sont détectées. Les deux fissures issues de ces bifurcations rejoignent la fissure principale (qui se propage sur la gauche des micrographies, mais est en grande partie masquée). Cette fissure secondaire subit également des changements de plan de clivage assez nets, qui sont mis en évidence au sein de la phase grenat par les flèches noires.

Dans les zones où elle est visible, il est remarquable que la fissure principale se propage selon un chemin peu linéaire, et qu'elle est déviée, *via* un mécanisme de décohésion, le long d'interfaces entre les phases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et YAG (voir flèches blanches sur la figure 4.7).

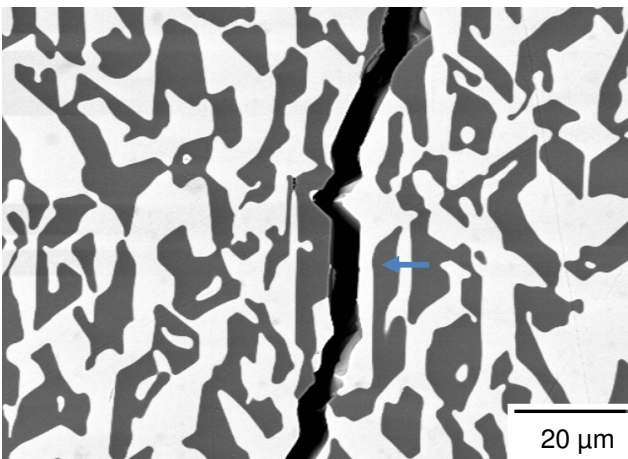
Les composites eutectiques binaires présentent un mode de rupture majoritairement transgranulaire, c'est-à-dire que la fissure se propage principalement au sein des domaines de phase. Néanmoins, ponctuellement, comme l'indiquent les figures 4.1 à 4.7, des modes de propagation supplémentaires interviennent pour les trois systèmes binaires  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP. Des déviations de fissure aux interfaces, ainsi que quelques cas de multi-fissuration ont ainsi été mis en évidence.



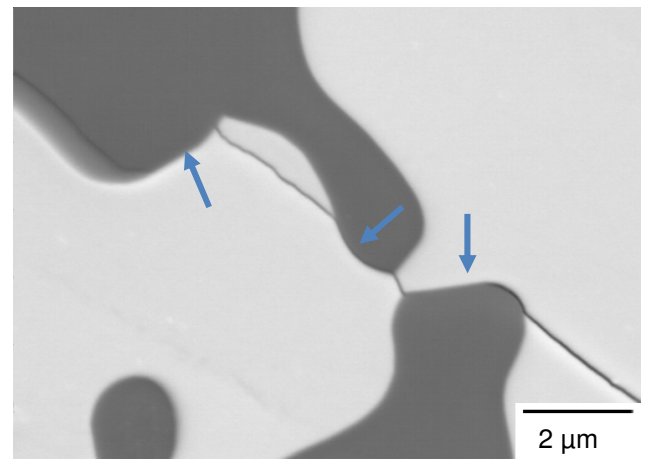
**Figure 4.1** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG : exemple de fissuration.



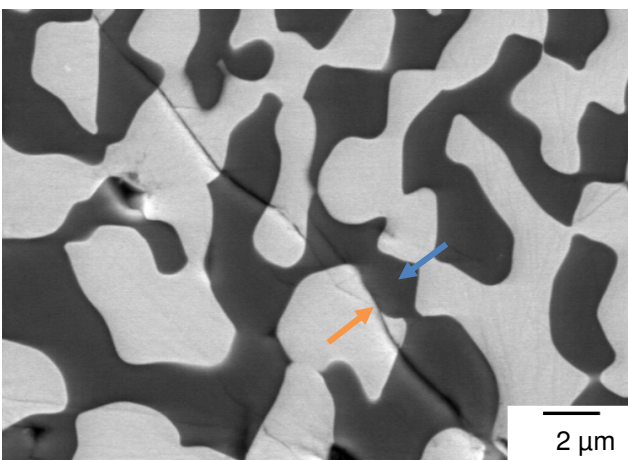
**Figure 4.2** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG : propagation de fissure au sein de la microstructure.



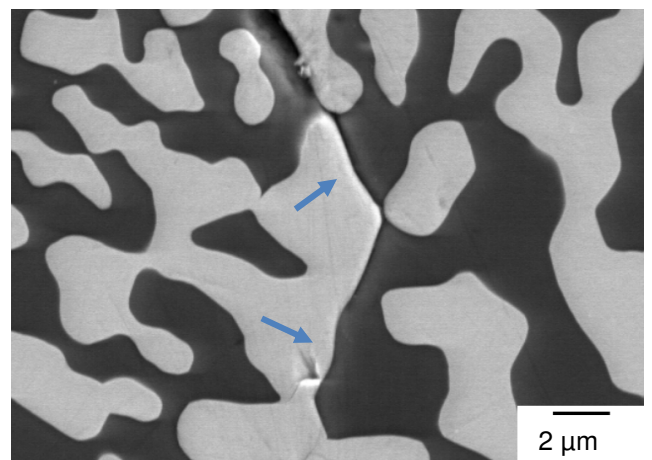
**Figure 4.3** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG : propagation de fissure au sein de la microstructure.



**Figure 4.4** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG : exemple de fissuration.



**Figure 4.5** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP : exemple de fissuration.



**Figure 4.6** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP : propagation de fissure au sein de la microstructure.

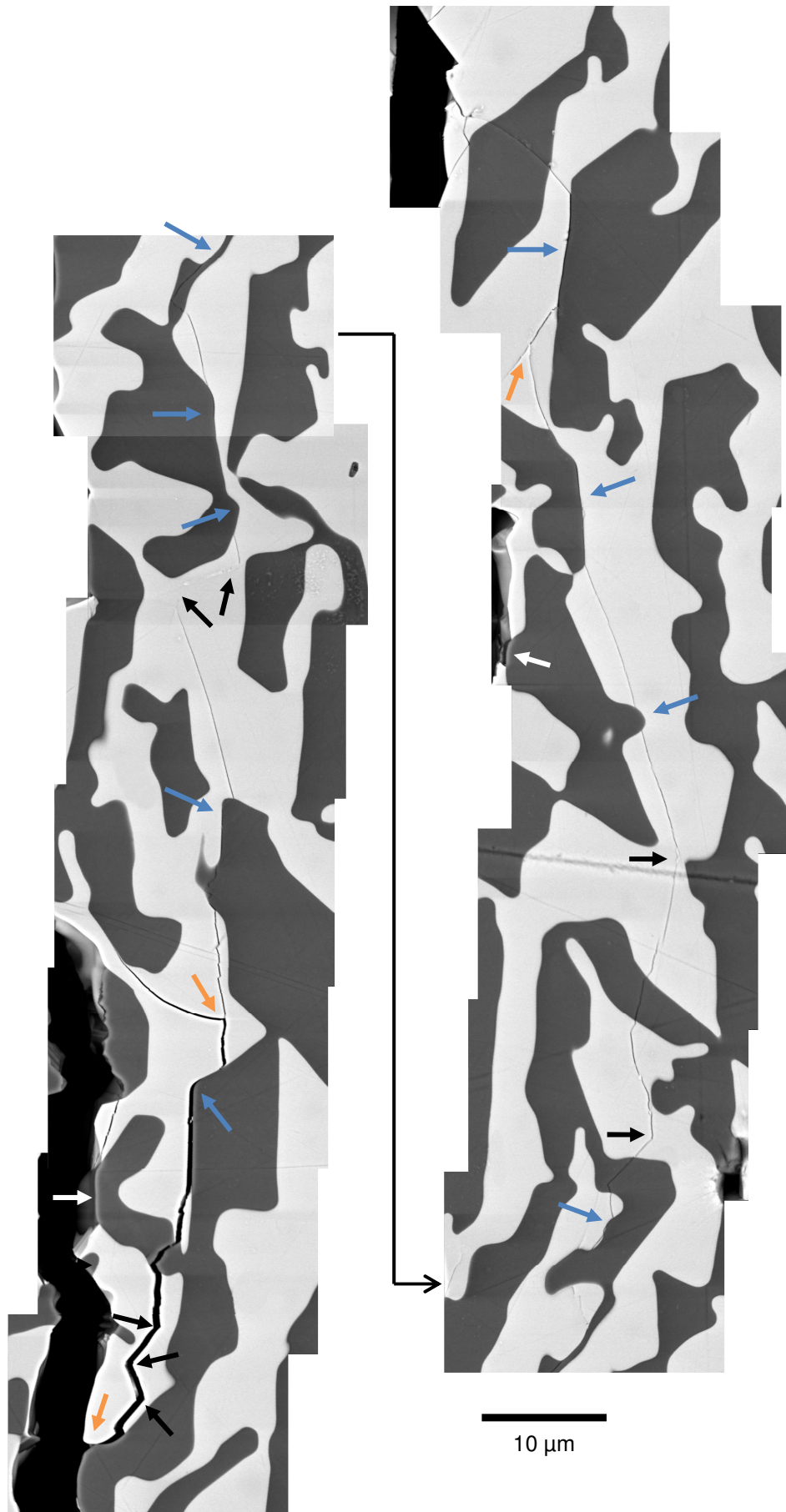


Figure 4.7 Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG : propagation de fissure au sein de la microstructure.

La détection de tels phénomènes renforçants permet de penser qu'une quantité d'énergie supplémentaire, par rapport à une rupture purement transgranulaire, est dissipée au cours de la rupture. Ces observations, réalisées à l'issue des essais de flexion biaxiale, sur les systèmes eutectiques binaires, sont en bon accord avec les valeurs de ténacité récemment rapportées pour le système eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, comprises entre 3,6 et 5,2  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  [Piquet, 2006 ; Mazerolles, 2008b ; Su, 2008b]. Ces valeurs de ténacité sont supérieures à celles du saphir et du YAG pris séparément (voir chapitre 1). Ainsi, les mécanismes de fissuration détectés confirment cette légère augmentation de ténacité des composites eutectiques *in situ* binaires par rapport à chacun des composants monophasés.

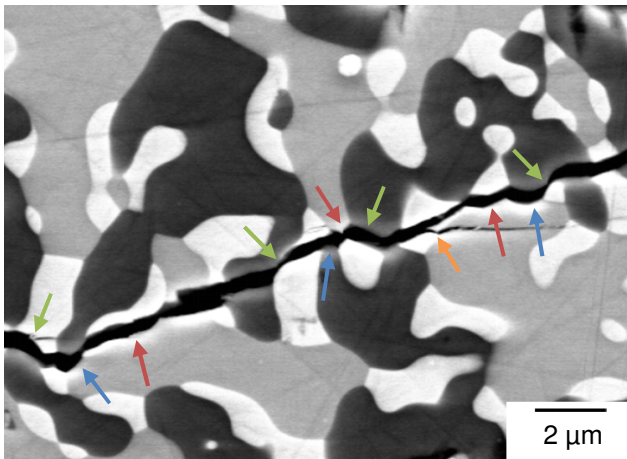
#### 4.2.2 Systèmes ternaires

Trois micrographies, concernant le système ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  et réalisées après les essais de flexion biaxiale sont présentées figures 4.8, 4.9 et 4.10. Les figures 4.11 et 4.12 sont relatives au système eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG -  $\text{ZrO}_2$ , et la figure 4.13 se rapporte au composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  (les limites des domaines de phase  $\text{ZrO}_2$  ont été surlignées par des traits en pointillés). Les observations réalisées sur les composites eutectiques *in situ* ternaires ont également permis de déceler quelques cas de multi-fissuration (voir flèches orange sur les figures 4.8, 4.9 et 4.13). Les divisions de fissure interviennent soit au niveau des interfaces (voir figure 4.13), soit au sein de domaines de phase (essentiellement des domaines de phase zircone), comme l'indiquent les figures 4.8 et 4.9.

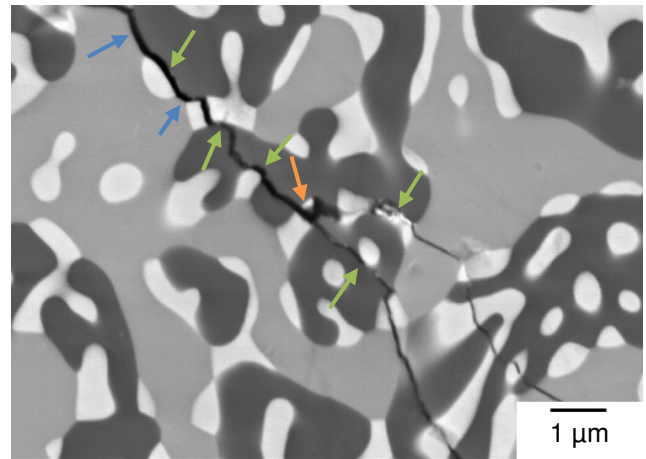
Les décohésions aux interfaces sont plus fréquentes dans le cas des systèmes eutectiques ternaires qu'elles ne l'étaient dans le cas des composites eutectiques *in situ* binaires. Ainsi, des déviations de fissure aux interfaces entre les phases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et YAG, ErAG ou GdAP ont été mises en évidence (flèches bleues), mais également entre les phases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$  (flèches vertes), et entre les phases  $\text{ZrO}_2$  et YAG, ErAG ou GdAP (flèches rouges).

Par rapport aux systèmes eutectiques binaires, l'ajout d'une phase zircone permet donc d'améliorer, la ténacité des systèmes eutectiques qui atteint, pour le système ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ , des valeurs proches de 9  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  [Calderon-Moreno, 2005 ; Piquet, 2006 ; Mazerolles, 2008b]. La détection de nombreuses décohésions aux interfaces  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{LnAG}$  et  $\text{ZrO}_2/\text{GdAP}$  permet d'expliquer cet accroissement de ténacité.

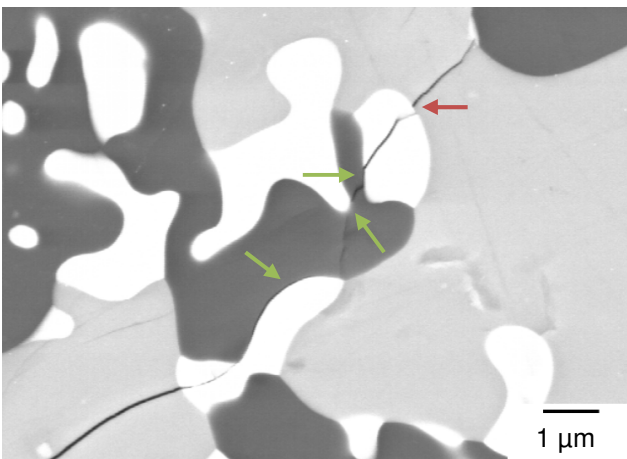




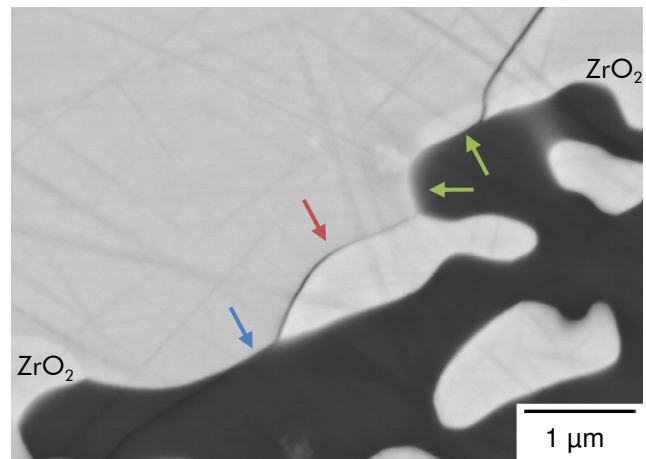
**Figure 4.8** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  : propagation de fissure au sein de la microstructure.



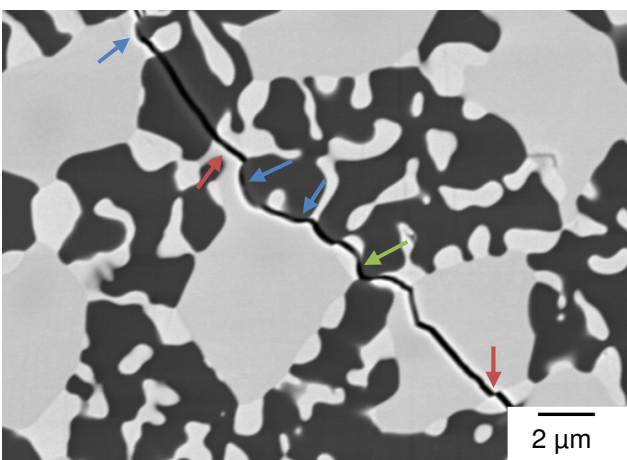
**Figure 4.9** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  : exemple de fissuration.



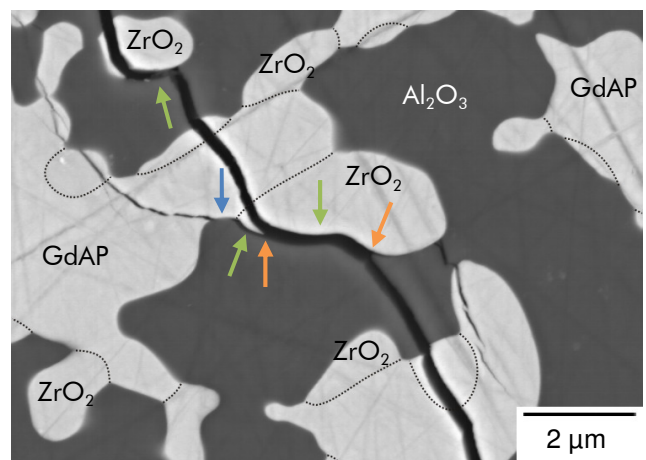
**Figure 4.10** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  : exemple de fissuration.



**Figure 4.11** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG -  $\text{ZrO}_2$  : propagation de fissure au sein de la microstructure.



**Figure 4.12** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAP -  $\text{ZrO}_2$  : propagation de fissure au sein de la microstructure.



**Figure 4.13** Système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  : exemple de fissuration.

## 4.3 Calcul des contraintes résiduelles

La cohésion des interfaces, mise en évidence par les relations cristallographiques existant entre phases et l'absence de phase intermédiaire entre elles [Mazerolles, 2008a] (voir chapitre 1), conduit à une rupture globalement fragile. Cependant, les essais de flexion biaxiale, et les observations des éprouvettes *post mortem*, montrent que la propagation des fissures au sein de la microstructure des composites eutectiques *in situ* n'est pas purement transgranulaire. En effet, plusieurs mécanismes de renforcement de ces matériaux (déviations de fissures aux interfaces, ramification de la fissure), faisant intervenir les interfaces, ont été mis en évidence.

Les différentes phases eutectiques ne possèdent pas les mêmes propriétés thermo-élastiques. Par conséquent, le refroidissement, consécutif à la solidification eutectique, génère un certain niveau de contraintes internes. La morphologie microstructurale (voir chapitre 3) joue un rôle important dans la répartition des contraintes résiduelles, et provoque vraisemblablement des concentrations de contrainte dans certaines zones de la microstructure. Ainsi, les observations présentées au paragraphe 4.2 doivent être corrélées aux niveaux des contraintes résiduelles.

Le calcul des contraintes résiduelles nécessite tout d'abord de disposer des données thermo-élastiques appropriées (coefficients de dilatation thermique et modules d'élasticité des différentes phases eutectiques et des composites *in situ*). Ces contraintes ont été estimées d'une part au moyen d'un modèle analytique développé par R. Valle (Onera/Dmsc) [Brunet, 2000] et d'autre part par des calculs par éléments finis (N. Carrère – Onera/Dmsc). Afin de confronter les résultats de ces calculs à des mesures, une détermination expérimentale des contraintes résiduelles, par fluorescence des impuretés présentes dans l'alumine, a également été entreprise. Ces différentes approches sont présentées dans les paragraphes suivants.

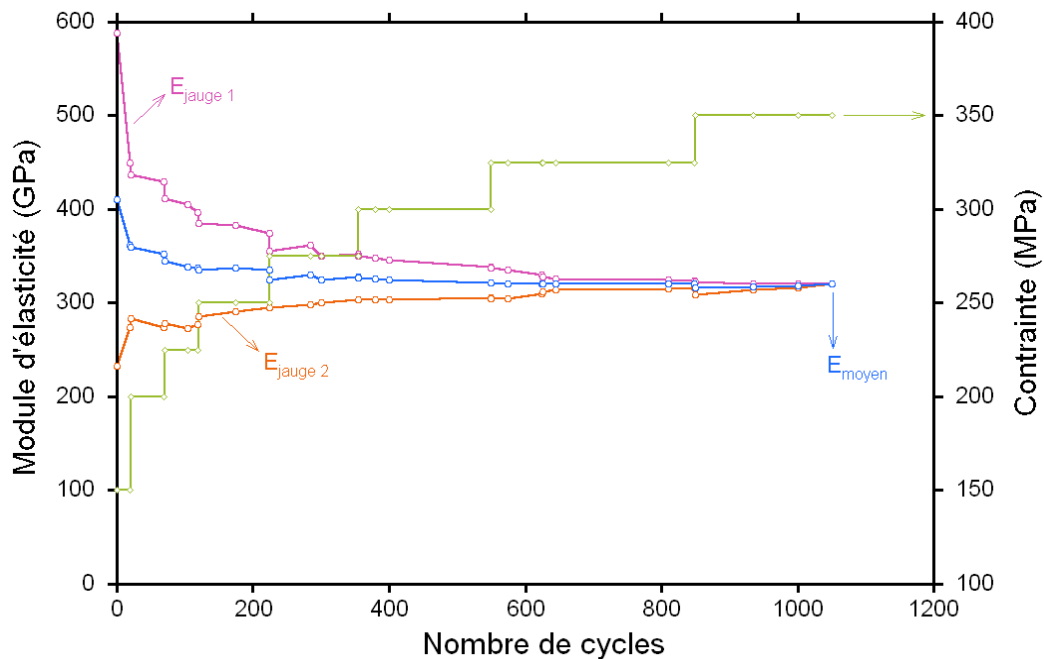
### 4.3.1 Etablissement d'une base de données thermo-élastiques

#### 4.3.1.1 Détermination des modules d'élasticité des composites *in situ*

Le calcul des contraintes internes nécessite la connaissance des modules d'élasticité et des coefficients de dilatation thermique des différentes phases eutectiques, mais aussi des composites eutectiques. Certaines phases, comme l'alumine  $\alpha$ , le grenat YAG ou encore la zircone cubique ont été largement étudiées d'un point de vue thermo-élastique. Toutefois, les données bibliographiques ne sont pas complètes, notamment pour les phases GdAP et ErAG.

Les modules d'élasticité de ces systèmes ont été mesurés par essais de compression, selon la méthode décrite au paragraphe 2.4.2. La détermination du module d'élasticité, dans le cas du système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG est présentée figure 4.14. Au cours des premiers cycles, les valeurs du module d'élasticité, mesurées sur les deux jauges, sont très différentes. Cette différence provient vraisemblablement d'un défaut de parallélisme des faces de l'éprouvette,

ou d'un défaut d'alignement. Après plusieurs paliers de charge, les valeurs relatives aux deux jauges convergent, dans cet exemple, au bout de 600 cycles. Le module d'élasticité moyen, 320 GPa, est quasiment constant après 200 cycles.



**Figure 4.14** Evolution du module d'élasticité mesuré sur le composite eutectique *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG, en fonction des paliers de charge et du nombre de cycles de compression réalisés. La moyenne des valeurs du module d'élasticité converge vers une valeur d'équilibre, ici 320 GPa.

Les autres résultats obtenus sur les systèmes eutectiques étudiés sont reportés dans le tableau 4.1. Dans le cas des systèmes ternaires  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG -  $\text{ZrO}_2$ , il n'a pas été possible d'obtenir des éprouvettes parallélépipédiques exemptes de défauts (amorces de fissures, cavités), ce qui explique l'absence de résultats pour ces deux systèmes.

Système eutectique	Module d'Young moyen	Nombre de cycles	Contrainte maximale
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - YAG	326 GPa	916	350 MPa
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - ErAG	320 GPa	1 050	375 MPa
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - GdAP	~ 345 GPa	933	425 MPa
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - GdAP - $\text{ZrO}_2$	300 GPa	270	325 MPa

**Tableau 4.1** Valeurs des modules d'Young déterminées, par essais de compression, sur les systèmes eutectiques *in situ*.



Les valeurs mesurées expérimentalement concordent avec les travaux de Ochiai *et al.*, qui a déterminé, par simulation numérique, un module d'élasticité de 345 GPa à température ambiante pour le composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG [Ochiai, 2001b]. Les modules d'élasticité de certaines phases individuelles, sont disponibles dans la littérature, et sont rassemblées dans le tableau 4.2.

	Phase	Module d'Young	Référence
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	selon $\bar{c}$	460 GPa	[Goto, 1989]
	dans le plan (0001)	430 GPa	
YAG		280 GPa	[Alton, 1967]
ZrO <sub>2</sub>	(12% mol Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	240 GPa	[Ingel, 1988]

**Tableau 4.2** Valeurs des modules d'Young pour les phases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YAG et ZrO<sub>2</sub>.

A partir des valeurs reportées dans le tableau 4.2, et en considérant que l'alumine est orientée perpendiculairement à l'axe  $\bar{c}$ , il est possible de comparer les valeurs de modules mesurées sur les composites *in situ* binaires à celles données par les modèles de Reuss et Voigt. Le modèle composite de Reuss (iso-contrainte) est décrit par l'équation (4.1) :

$$\frac{1}{E_c^{\text{Reuss}}} = \frac{f_1}{E_1} + \frac{f_2}{E_2} \quad (4.1)$$

où  $E_c$  est le module d'élasticité du composite, et  $E_i$  et  $f_i$ , respectivement le module d'élasticité et la fraction volumique de la phase  $i$ .

Dans le cas du composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG, ce modèle donne un module d'élasticité composite de 339 GPa (les fractions volumiques des deux phases étant égales [Piquet, 2006]).

Le modèle de Voigt (iso-déformation), décrit par l'expression (4.2) :

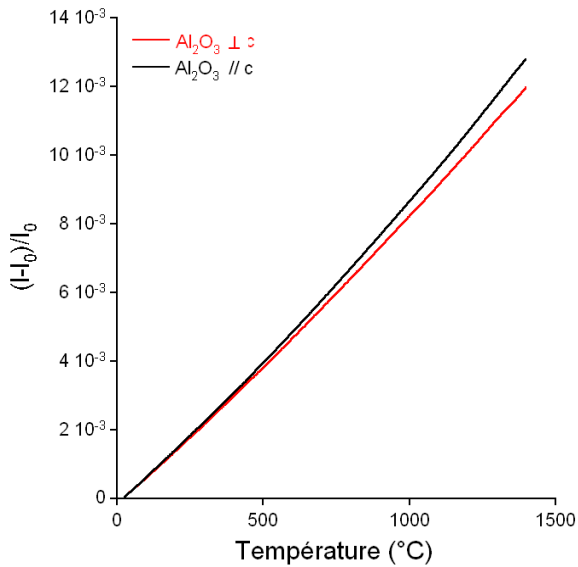
$$E_c^{\text{Voigt}} = f_1 \cdot E_1 + f_2 \cdot E_2 \quad (4.2)$$

indique une valeur de 355 GPa, pour le même système. Le comportement élastique de ce système eutectique, serait donc plutôt gouverné par un modèle iso-contrainte, ce qui, dans le cas d'un composite unidirectionnel à fibres longues, correspondrait au comportement élastique en sens travers.

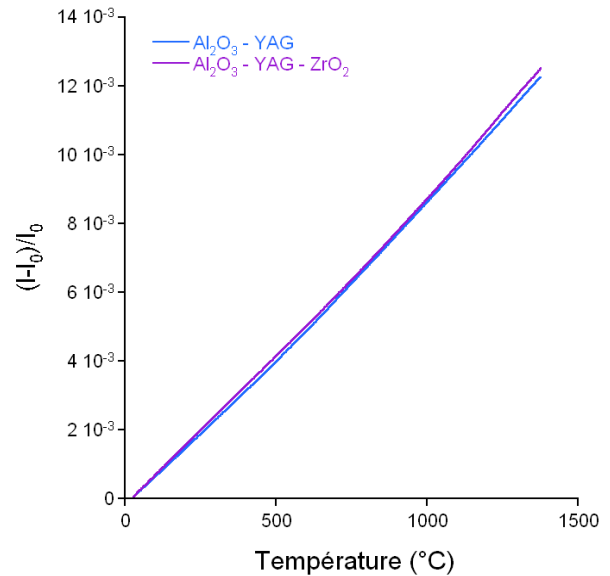
Pour la suite du chapitre, les modules d'élasticité des phases ErAG et GdAP ont été supposés égaux à celui de la phase YAG. En effet, en utilisant les valeurs du tableau 4.2, les équations (4.1) et (4.2), adaptées à un système triphasé, donnent, pour l'eutectique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG - ZrO<sub>2</sub> ( $f_A = 0,43$  ;  $f_Y = 0,43$  ;  $f_Z = 0,14$  [Piquet, 2006]),  $E_c^{\text{Reuss}} = 320$  GPa, et  $E_c^{\text{Voigt}} = 339$  GPa. Ces valeurs sont suffisamment proches du module d'élasticité déterminé pour le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP - ZrO<sub>2</sub> pour considérer l'hypothèse comme valable.

### 4.3.1.2 Mesure des coefficients de dilatation linéaire

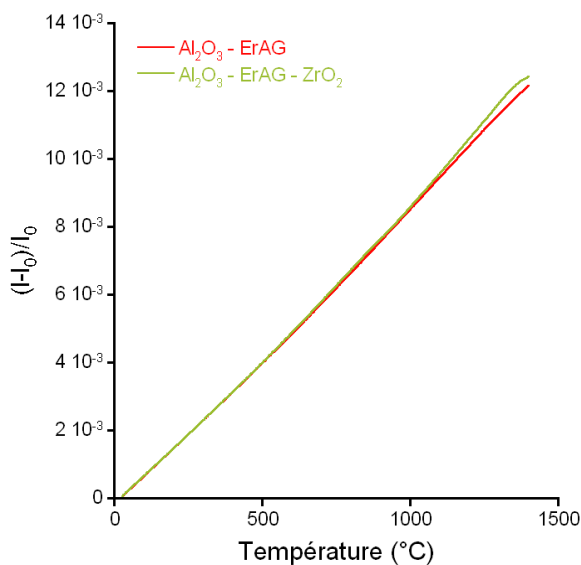
Les coefficients de dilatation linéaire des systèmes eutectiques ont été déterminés par dilatométrie, selon la méthode décrite au paragraphe 2.4.2. Les essais ont été comparés à la dilatation de monocristaux de saphir, orientés parallèlement et perpendiculairement à l'axe  $\bar{c}$  de la structure corindon (voir figure 4.15). Conformément aux résultats de la littérature, l'alumine  $\alpha$  se dilate plus selon l'axe  $\bar{c}$  que dans le plan de base [Wachtman, 1962]. Les résultats des essais de dilatation linéaire sont présentés figures 4.16, 4.17 et 4.18.



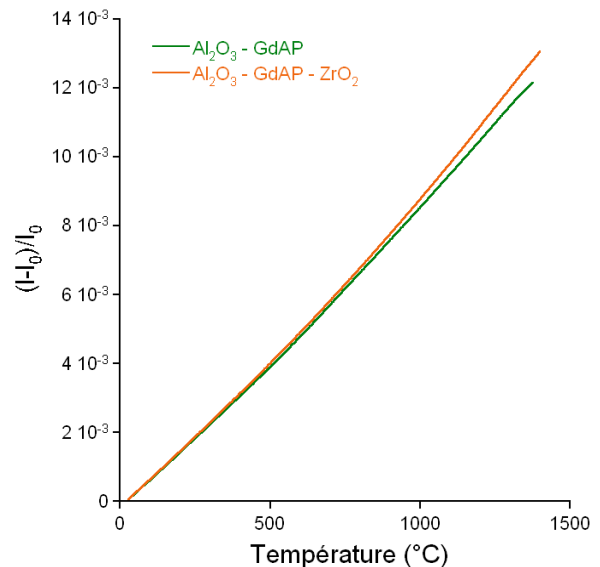
**Figure 4.15** Dilatation thermique du saphir (parallèlement et perpendiculairement à l'axe  $\bar{c}$ ).



**Figure 4.16** Dilatation thermique des composites eutectiques à base d'Y (selon l'axe de croissance).



**Figure 4.17** Dilatation thermique des composites eutectiques à base d'Er (selon l'axe de croissance).



**Figure 4.18** Dilatation thermique des composites eutectiques à base de Gd (selon l'axe de croissance).

Les valeurs des coefficients de dilatation, déterminées, à partir des figures ci-dessus, à 200°C, 700°C et 1 200°C, sont réunies dans le tableau 4.3.

	Coefficient de dilatation thermique $\alpha$ (K <sup>-1</sup> )		
	à 200°C	à 700°C	à 1 200°C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (// $\bar{c}$ )	8,2 10 <sup>-6</sup>	9,3 10 <sup>-6</sup>	10,5 10 <sup>-6</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\perp\bar{c}$ )	8,0 10 <sup>-6</sup>	8,7 10 <sup>-6</sup>	9,5 10 <sup>-6</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG	8,3 10 <sup>-6</sup>	9,1 10 <sup>-6</sup>	9,9 10 <sup>-6</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG - ZrO <sub>2</sub>	8,4 10 <sup>-6</sup>	9,2 10 <sup>-6</sup>	10,1 10 <sup>-6</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ErAG	8,2 10 <sup>-6</sup>	9,0 10 <sup>-6</sup>	9,3 10 <sup>-6</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ErAG - ZrO <sub>2</sub>	8,2 10 <sup>-6</sup>	9,3 10 <sup>-6</sup>	10,3 10 <sup>-6</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP	8,1 10 <sup>-6</sup>	9,1 10 <sup>-6</sup>	10,0 10 <sup>-6</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP - ZrO <sub>2</sub>	8,1 10 <sup>-6</sup>	9,5 10 <sup>-6</sup>	10,9 10 <sup>-6</sup>

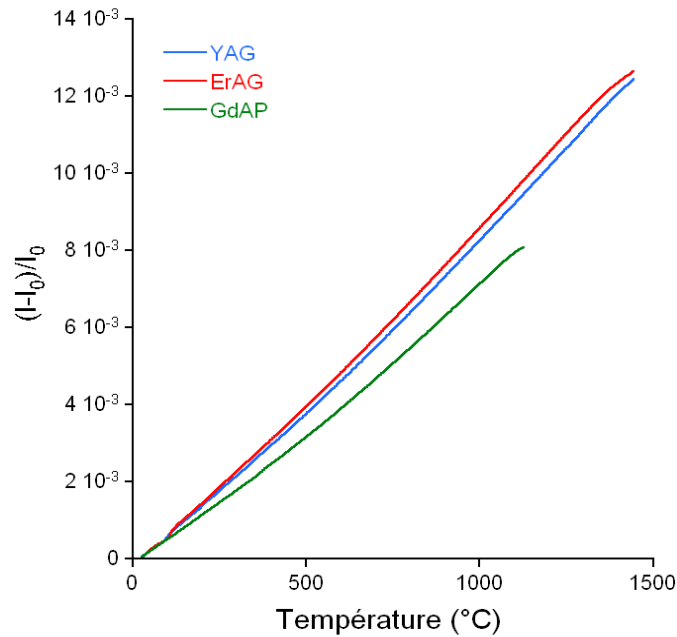
**Tableau 4.3** Valeurs des coefficients de dilatation thermique linéaire, selon l'axe de solidification, des différents composites eutectiques *in situ* à 200, 700 et 1 200°C.

Globalement, les coefficients de dilatation des systèmes eutectiques sont du même ordre de grandeur que ceux de l'alumine. Ils sont toutefois légèrement inférieurs, notamment dans le cas des systèmes binaires, ce qui indique que les phases grenat et pérovskite se dilateraient moins que l'alumine, selon l'axe  $\bar{c}$ . Bayer a rapporté, pour le YAG polycristallin, un coefficient de dilatation de 9,1 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> sur la plage de température 20 - 1 020°C [Bayer, 1973], ce qui est en bon accord avec les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessus.

En outre, les coefficients de dilatation des composites eutectiques ternaires sont systématiquement supérieurs à ceux de leurs équivalents binaires (voir tableau 4.3). Cette augmentation provient de l'ajout de zircone cubique, dont le coefficient de dilatation est assez élevé (environ 11,5 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, [Adams, 1985]).

En complément des mesures de dilatation linéaire sur les systèmes eutectiques, des essais de dilatation ont été réalisés sur des barreaux polycristallins de YAG, ErAG et GdAP, afin d'obtenir les coefficients de dilatation thermique des différentes phases nécessaires aux calculs des contraintes résiduelles. Ces barreaux ont été préparés, par frittage à 1 700°C, pendant 48h, des mélanges Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aux compositions des composés définis (voir figures 3.1, 3.2 et 3.4). Le palier de frittage a été choisi de manière à ce que la réaction entre les oxydes soit la plus complète possible. Le caractère monophasé des barreaux a été contrôlé par DRX.

Les résultats des mesures de dilatation linéaire sont présentés en figure 4.19.



**Figure 4.19** Dilatation thermique de barreaux polycristallins de YAG, ErAG et GdAP : déformation en fonction de la température.

A partir de ces courbes, les coefficients de dilatation linéaire ont été mesurés à 200°C, 700°C et 1 200°C. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau 4.4.

	Coefficient de dilatation thermique $\alpha$ ( $K^{-1}$ )		
	à 200°C	à 700°C	à 1200°C
YAG	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$
ErAG	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$
GdAP	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-6} *$

**Tableau 4.4** Valeurs des coefficients de dilatation thermique linéaire, des phases YAG, ErAG et GdAP, à 200, 700 et 1 200°C (\* : valeur à 1 125°C).

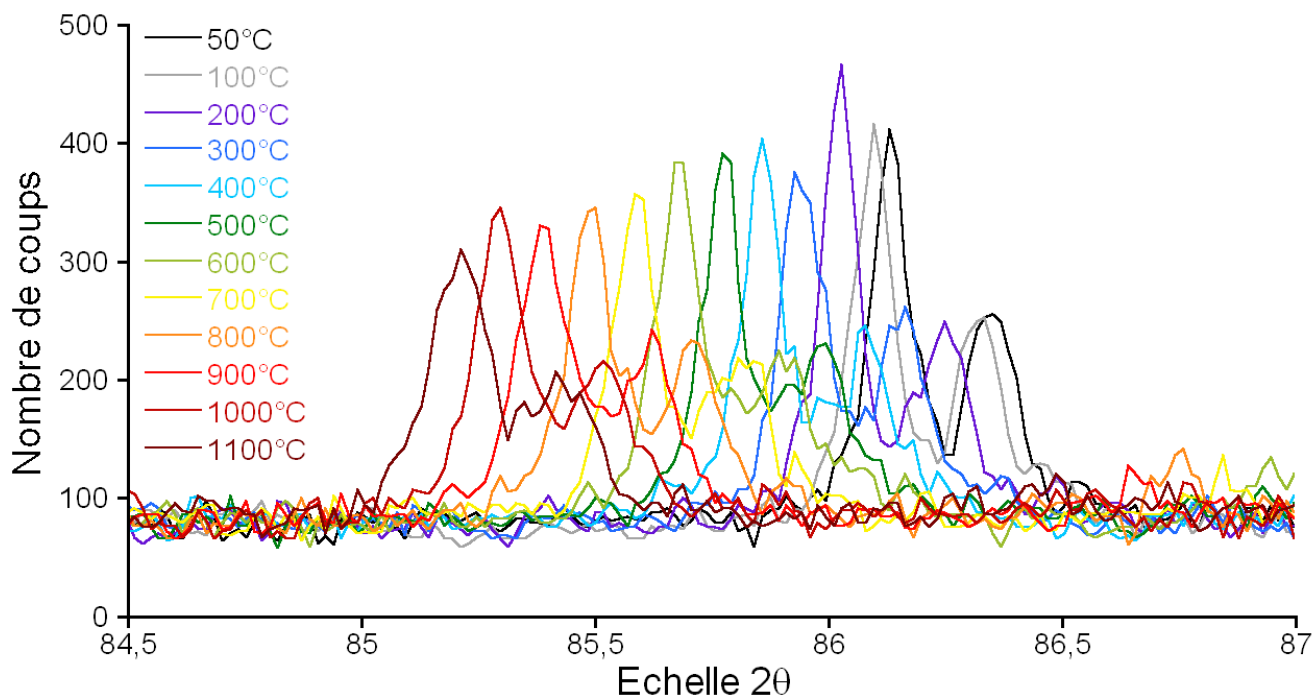
Les coefficients de dilatation de ces trois phases sont proches de ceux de l'alumine  $\alpha$ , quelle que soit son orientation (voir tableau 4.3), ce qui est favorable à des niveaux de contraintes résiduelles assez faibles, au moins dans le cas des composites *in situ* binaires.

Afin de confirmer ces valeurs des coefficients de dilatation linéaire, et de détecter un éventuel comportement anisotrope au niveau de la dilatation, des études par diffraction des rayons X ont été réalisées, entre 50 et 1 100°C, sur ces trois phases. L'alumine, sous forme de poudre, a également été testée, pour servir de base de comparaison.

Pour chaque température intermédiaire, au cours du chauffage, puis du refroidissement, un diffractogramme est enregistré (une portion des diffractogrammes réalisés pour le YAG est

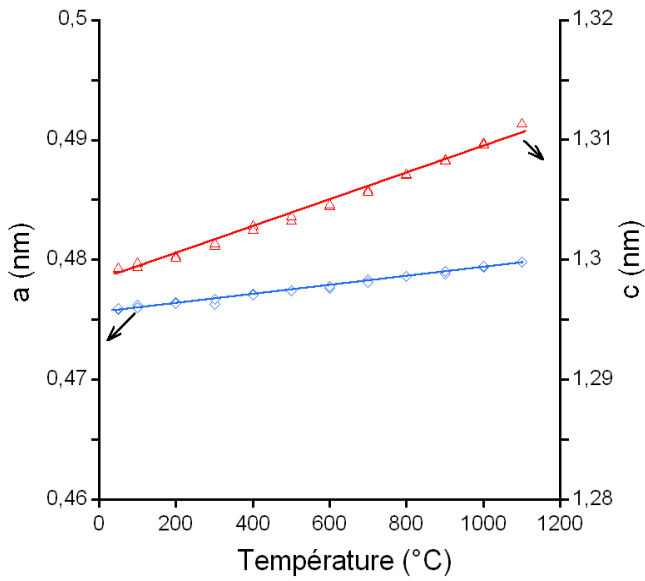
présentée figure 4.20), et les paramètres de maille sont calculés. Cela permet de suivre l'évolution, avec la température, des paramètres cristallins de chaque phase, pour ainsi déterminer un coefficient de dilatation thermique selon chaque direction cristallographique.

Pour ces essais de DRX, les barreaux utilisés pour les essais de dilatation linéaire ont été broyés, puis mélangés à un étalon interne de MgO, dont la dilatation thermique est connue [Hazen, 1976 ; Swanson, 1986 ; Reeber, 1995]. L'utilisation d'un étalon interne de MgO permet de vérifier la validité des essais, en recalculant la loi d'évolution de son paramètre de maille  $a$ .

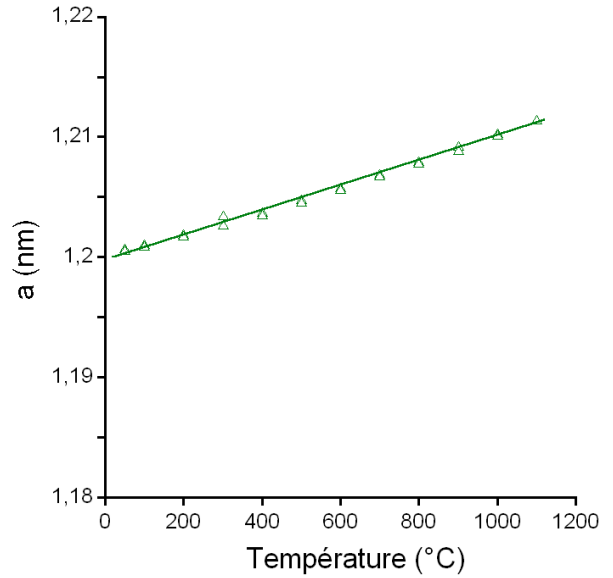


**Figure 4.20** Evolution de la position de la raie (842) de la phase YAG avec la température de mesure : la raie se décale vers les petits angles, indiquant une augmentation de la distance inter-planaire, et, par conséquent, une dilatation de la maille cristallographique.

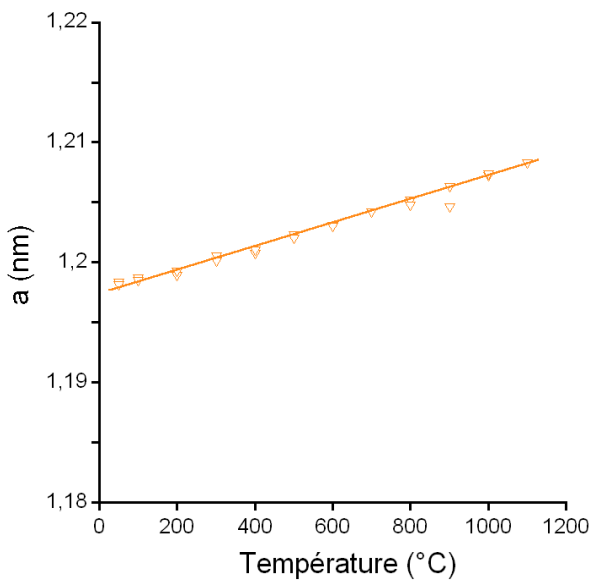
Les évolutions des paramètres de maille de l'alumine  $\alpha$ , du YAG, de ErAG et de GdAP sont représentées figures 4.21 à 4.24.



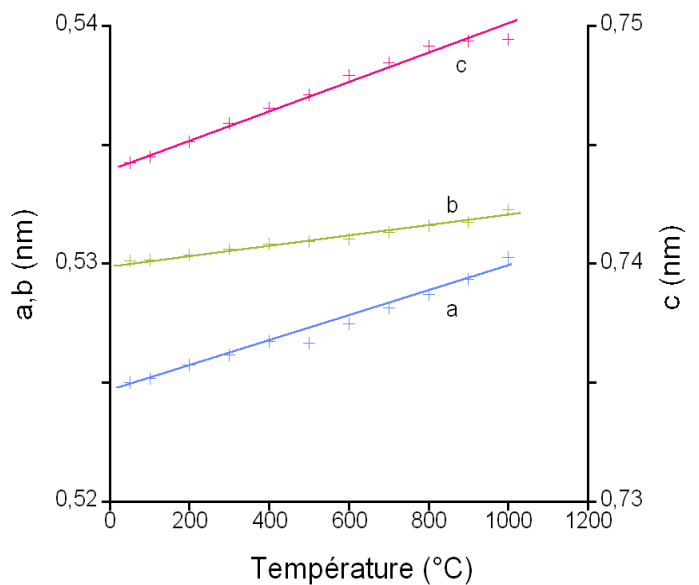
**Figure 4.21** Variation des paramètres de maille de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la température.



**Figure 4.22** Variation du paramètre de maille de YAG en fonction de la température.



**Figure 4.23** Variation du paramètre de maille de ErAG en fonction de la température.



**Figure 4.24** Variation des paramètres de maille de GdAP en fonction de la température.

Les valeurs des coefficients de dilatation, selon les axes cristallographiques, déterminées à partir de l'évolution des paramètres cristallins avec la température, sont rassemblées dans le tableau 4.5.

Phase	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		YAG	ErAG	GdAP		
Paramètre	a	c	a	a	a	b	c
Coefficient de dilatation thermique (K <sup>-1</sup> )	7,8 10 <sup>-6</sup>	8,7 10 <sup>-6</sup>	8,5 10 <sup>-6</sup>	7,9 10 <sup>-6</sup>	10,1 10 <sup>-6</sup>	3,9 10 <sup>-6</sup>	8,0 10 <sup>-6</sup>

**Tableau 4.5** Valeurs des coefficients de dilatation thermique linéaires, selon leurs axes cristallographiques, des phases  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YAG, ErAG et GdAP, déterminées par DRX, entre 50 et 1 100°C.

L'alumine  $\alpha$  présente un coefficient de dilatation plus élevé selon l'axe  $\vec{c}$  que dans le plan de base (voir figure 4.21), ce qui est cohérent avec les résultats de dilatation linéaire. Dans le cas du YAG, le coefficient de dilatation thermique déterminé par DRX est voisin de celui déterminé précédemment. Pour ErAG, la diffraction des rayons X conduit à un coefficient de dilatation thermique légèrement plus faible que la dilatation linéaire, mais la différence reste acceptable.

En ce qui concerne GdAP (voir figure 4.24), les essais de DRX mettent en évidence une forte anisotropie de la dilatation thermique, déjà signalée par Petit [Petit, 2006]. Cependant, en supposant que le barreau qui a servi à l'essai de dilatation linéaire présente une texture cristallographique isotrope, la contribution de chaque axe cristallographique sur la dilatation totale du barreau est équivalente. Il est alors possible d'écrire que :

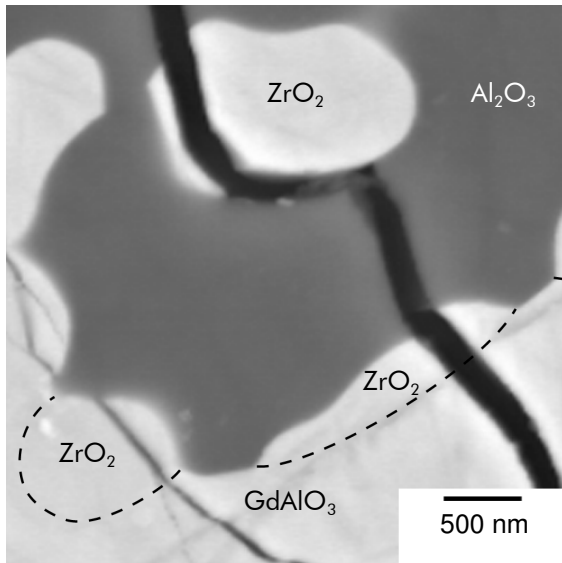
$$\alpha_{\text{linéaire}} \approx \frac{1}{3} \alpha_{\text{volume}} = \frac{1}{3} (\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c) \quad (4.3)$$

car la phase GdAP est orthorhombique. A partir des coefficients de dilatation selon les axes cristallographiques, le calcul de  $\alpha_{\text{linéaire}}$  conduit à une valeur de 7,3 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, qui est cohérente avec les valeurs de coefficients de dilatation thermique déterminées au cours de mesures de dilatation linéaire (voir tableau 4.4).

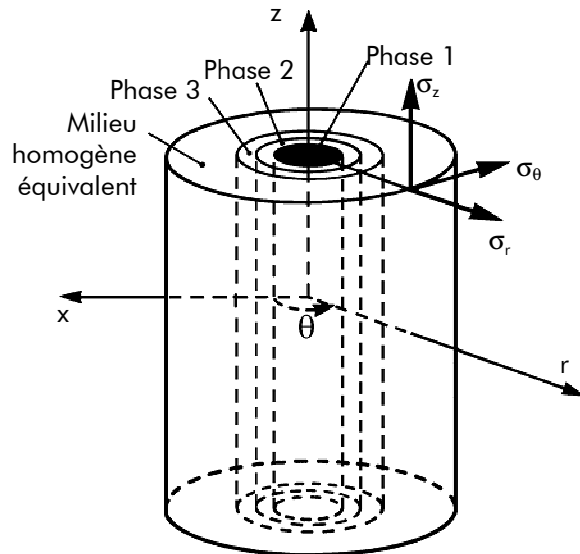
### 4.3.2 Calculs analytiques des contraintes résiduelles

Les modules d'élasticité et coefficients de dilatation thermique qui ont été mesurés permettent d'estimer les contraintes résiduelles qui sont générées au sein des microstructures interconnectées au cours du refroidissement. Comme il a déjà été explicité, la microstructure des systèmes eutectiques étudiés est constituée d'un entrelacement tridimensionnel des phases eutectiques, et les domaines de phase présentent très fréquemment des parois courbes. L'arrangement des phases ne peut donc pas être décrit par un empilement de plaques. La présence de domaines de phase zirconne au sein de la phase alumine (voir figure 4.25) suggère qu'un modèle de phases cylindriques et concentriques (voir figure 4.26) pourrait convenablement décrire une telle configuration. Un tel modèle de cylindres concentriques

permet de déterminer les contraintes normales qui agissent au niveau des interfaces entre les phases. Ces contraintes normales sont représentées par la composante radiale  $\sigma_r$  de la contrainte, à l'interface considérée.



**Figure 4.25** Configuration du composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  se rapprochant d'un modèle de cylindres concentriques au niveau de l'inclusion de  $\text{ZrO}_2$  (en haut au centre).



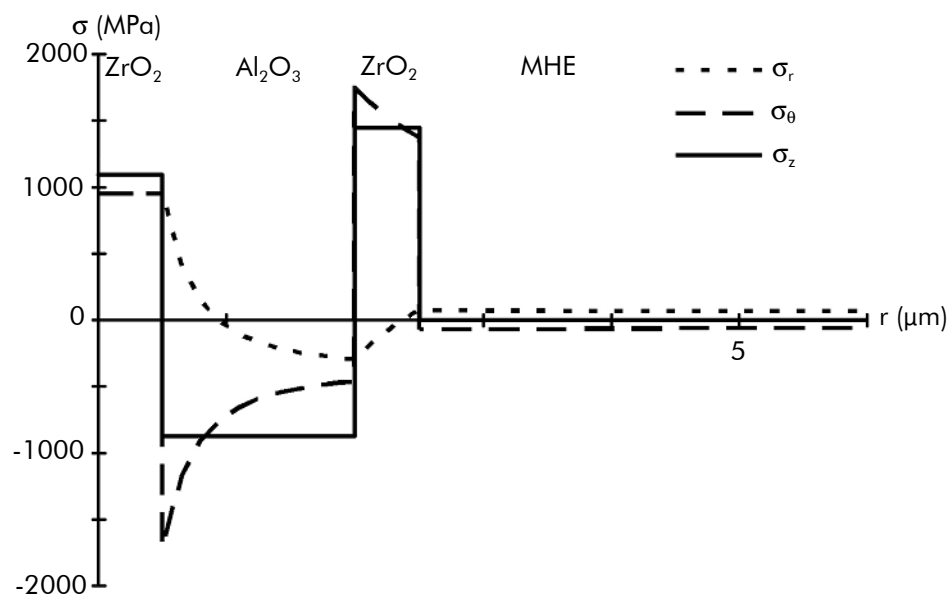
**Figure 4.26** Schéma descriptif du modèle analytique utilisé pour le calcul des contraintes résiduelles.

Ainsi, le domaine de zircone visible sur la figure 4.25 peut être représenté par un cylindre de  $\text{ZrO}_2$  d'un micromètre de diamètre, entouré par une couche d'alumine de  $1,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur, elle-même entourée par une autre couche de  $\text{ZrO}_2$  de  $0,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur. L'ensemble de ces trois domaines est placé au sein d'un milieu homogène équivalent (MHE), dont le diamètre est celui d'un barreau eutectique, et dont les propriétés thermo-élastiques macroscopiques sont celles du composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ .

Dans le cas présent, pour un système de quatre phases concentriques, soumis à un changement de température, une solution analytique complète a été obtenue [Brunet, 2000]. Les différentes composantes des contraintes, au sein des phases comme aux interfaces, peuvent donc être directement calculées par des formules analytiques, dans le cadre de la théorie de l'élasticité linéaire, d'une hypothèse de déformation plane généralisée, et d'une adhérence parfaite entre les phases concentriques.

Pour le composite eutectique *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  (voir figure 4.25), la contrainte normale agissant sur l'interface  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  atteint environ 1 GPa (voir figure 4.27). Cette forte contrainte de traction, perpendiculaire à l'interface, favorise une décohésion de l'interface, comme observé sur la figure 4.25. La couche externe de zircone est, quant à elle, soumise à une forte contrainte tangentielle ( $\sigma_\theta \sim 1,8 \text{ GPa}$ ) qui favorise une fissuration transgranulaire de ce domaine de phase. Cette situation a également été constatée (voir figure 4.11) au sein du système eutectique ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG -  $\text{ZrO}_2$ .





**Figure 4.27** Système de contraintes calculé, à partir du modèle analytique présenté figure 4.26, pour un composite eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAlO}_3 - \text{ZrO}_2$ .

D'après les calculs réalisés avec ce modèle, une grande partie de la phase alumine est soumise à des contraintes résiduelles de compression, pour les trois composantes  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\theta$  et  $\sigma_z$ . Des résultats analogues ont été obtenus sur le système ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$  par Peña *et al.* [Peña, 2006].

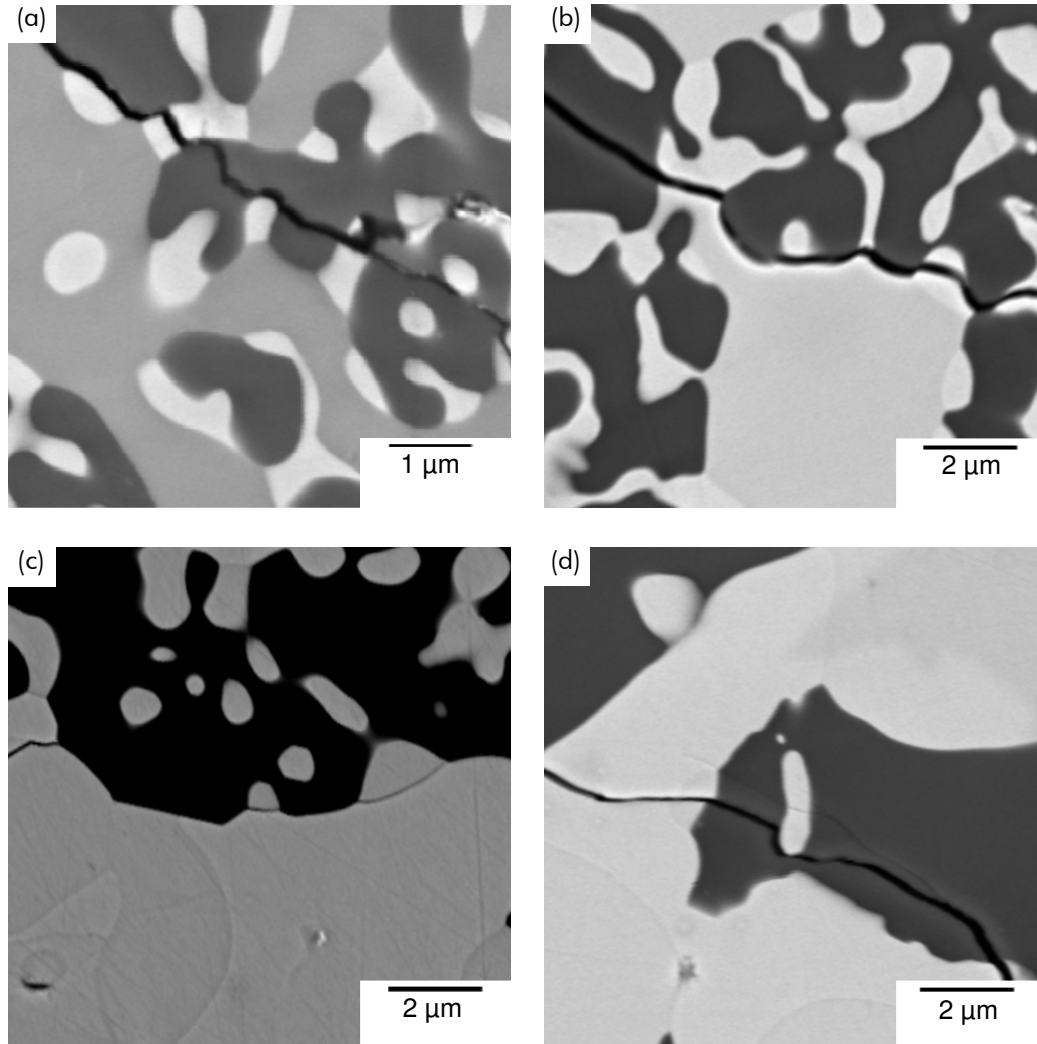
Cependant, le modèle des cylindres concentriques ne représente que grossièrement la configuration microstructurale réelle, et les valeurs des contraintes calculées avec ce modèle doivent être uniquement considérées comme des approximations. Par rapport à la contrainte à la rupture de ces matériaux [Waku, 1998b ; Peña, 2006], le niveau des contraintes résiduelles reste très élevé. Les valeurs des composantes de la contrainte au sein des différentes phases peuvent permettre d'interpréter le rôle des contraintes résiduelles dans la nucléation et la propagation des fissures. Ainsi, la détermination, au moyen de ce modèle, des contraintes normales agissant sur les interfaces (composante  $\sigma_r$ ), explique la possibilité de dévier les fissures aux interfaces, au moins dans le cas des systèmes eutectiques ternaires.

### 4.3.3 Simulation des contraintes résiduelles par calculs par éléments finis

Le modèle de cylindres concentriques à quatre phases a permis une première approximation du niveau de contraintes résiduelles existant au sein des microstructures ternaires. Toutefois, la symétrie axiale qui le caractérise limite son application car la microstructure des systèmes eutectiques est plus complexe. Son avantage réside cependant dans la résolution totalement analytique du problème.

Ainsi, pour estimer le niveau de contraintes résiduelles dans certaines configurations de microstructure où la symétrie axiale n'est plus vérifiée, une méthode numérique de calcul par éléments finis se révèle nécessaire. C'est le cas, lorsqu'un domaine de zircone, inclus dans un

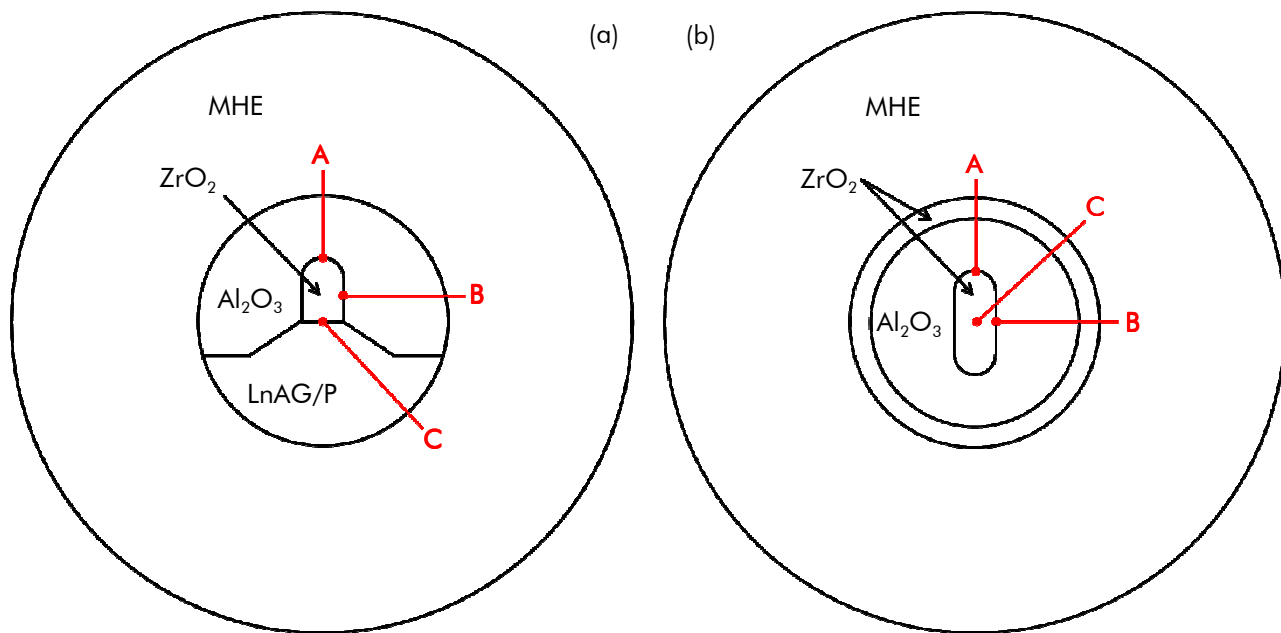
domaine d'alumine, n'est plus totalement rond, mais fortement oblong, ou encore lorsqu'un domaine de zircon, partiellement inclus dans l'alumine, est situé à une interface entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et, soit une phase grenat, soit une phase pérovskite. De tels exemples sont présentés ci-dessous (figure 4.28).



**Figure 4.28** Fissuration des systèmes eutectiques ternaires (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  – (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG -  $\text{ZrO}_2$  – (c et d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ .

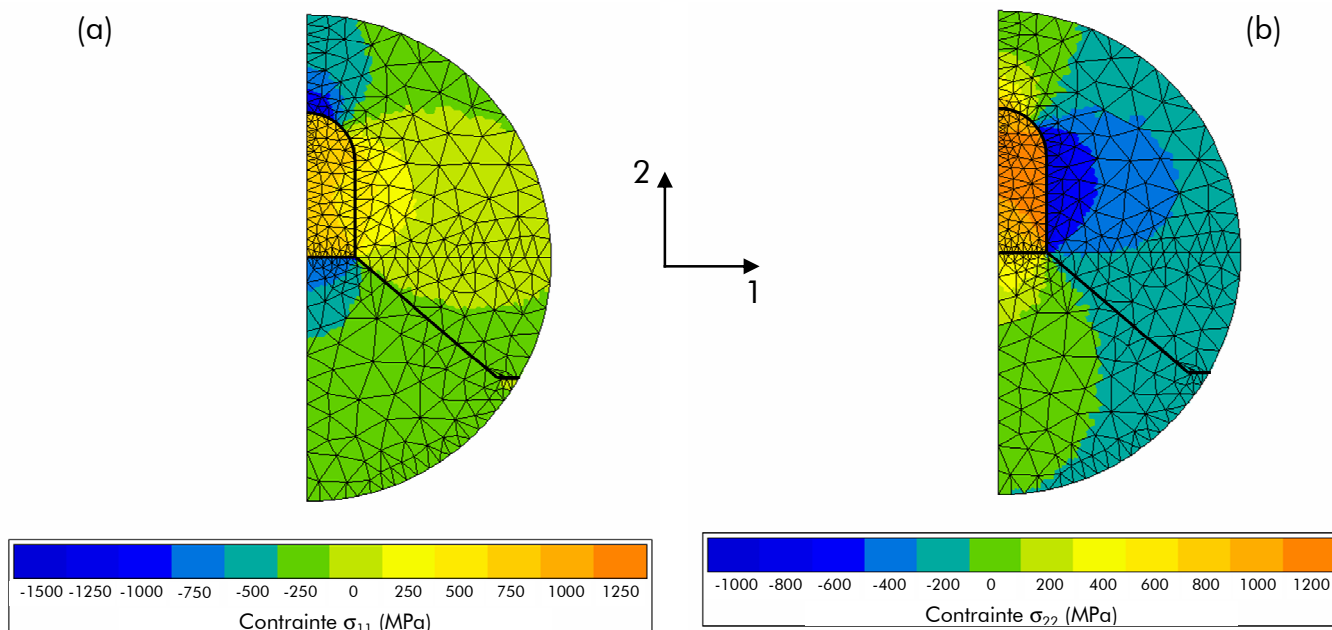
Ces situations microstructurales présentent un caractère général suffisant pour que leur traitement numérique soit effectué à travers un modèle reprenant une géométrie cylindrique pour les phases extérieures, notamment le milieu homogène équivalent. Ainsi, une phase  $\text{ZrO}_2$  allongée, partiellement incluse dans un domaine d'alumine, et présentant une interface avec une phase LnAG/P (figure 4.28a, b et c) donnera lieu à la représentation géométrique générale représentée en figure 4.29a.

De même, la situation pour laquelle une phase  $\text{ZrO}_2$ , totalement incluse dans un domaine d'alumine présente une forme très allongée s'écartant beaucoup de la symétrie axiale (figure 4.28d), sera décrite par la représentation géométrique générale donnée figure 4.29b. Celle-ci reprend la symétrie axiale pour les trois phases extérieures.

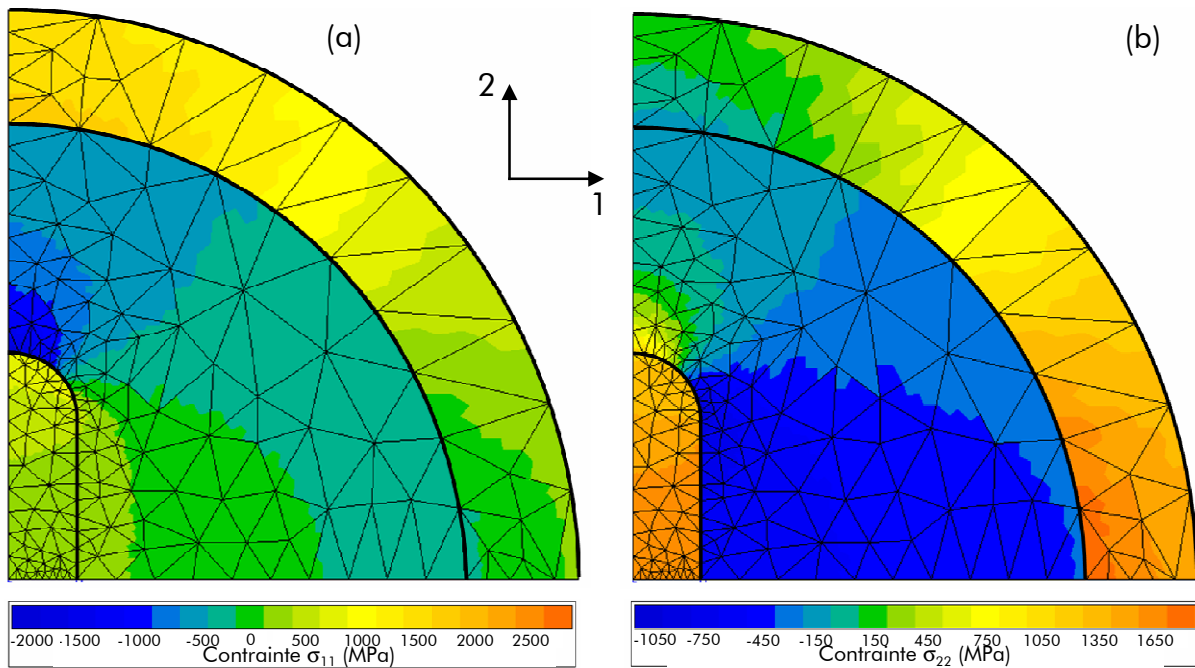


**Figure 4.29** Représentations géométriques générales des configurations s'écartant de la symétrie axiale : (a) domaine de zircone partiellement inclus dans un domaine d'alumine – (b) inclusion de zircone oblongue dans un domaine d'alumine.

Les calculs par éléments finis (code ZéBuLoN [ZéBuLoN, 2008]) sont réalisés dans le cadre de l'élasticité linéaire, en faisant, comme dans le cas des calculs analytiques, l'hypothèse de déformation plane généralisée et d'adhérence parfaite entre les phases. Le maillage utilisé dans le calcul par éléments finis, ainsi que les niveaux de contrainte, sont indiqués figures 4.30 et 4.31, dans les deux cas généraux décrits plus haut (figure 4.29).



**Figure 4.30** Niveaux des composantes  $\sigma_{11}$  (a) et  $\sigma_{22}$  (b) des contraintes résiduelles pour un composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ .



**Figure 4.31** Niveaux des composantes  $\sigma_{11}$  (a) et  $\sigma_{22}$  (b) des contraintes résiduelles pour un composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ .

Le calcul par éléments finis montre, que dans ces différentes configurations, le passage d'une symétrie axiale à une forme oblongue de la phase  $\text{ZrO}_2$  conduit à une augmentation de la composante normale ( $\sigma_{22}$ ) de la contrainte, au point A défini sur la figure 4.29 (voir figures 4.30b et 4.31b). Ceci explique la décohésion aux extrémités de la phase  $\text{ZrO}_2$  (figure 4.28a et d). La composante normale à l'intérieur de la phase de zircon (point C sur la figure 4.29b) est également très élevée (voir figure 4.31b) ce qui explique la rupture interne de la phase, mise en évidence sur la figure 4.28d.

Sur les parois planes du domaine central de zircon (point B), la composante normale de la contrainte ( $\sigma_{11}$ ) est plus faible que celle observée dans le cas d'une symétrie axiale. Ceci explique l'absence de décohésion dans les parties planes (voir figure 4.28).

Dans le cas d'un domaine de zircon partiellement inclus dans l'alumine, la composante normale de la contrainte à l'interface ( $\sigma_{22}$ ), au point C sur la figure 4.29a, bien que moins élevée que la même composante au point A (figure 4.30b), est suffisamment élevée pour permettre la décohésion le long de cette interface (voir figure 4.28b et c).

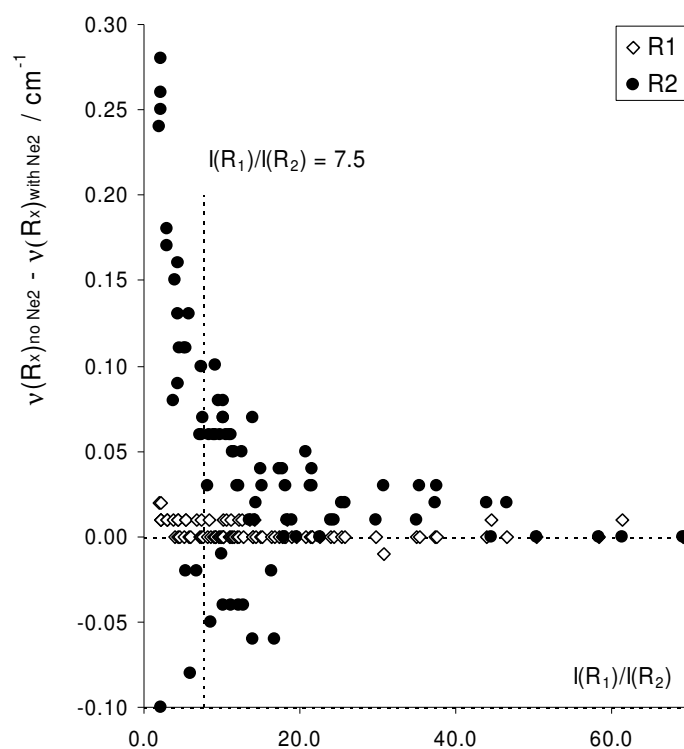
#### 4.4 Détermination des contraintes résiduelles par spectroscopie Raman

Afin de valider les valeurs des contraintes résiduelles calculées au cours du paragraphe précédent, une détermination expérimentale des contraintes résiduelles, dans la phase alumine, a été entreprise. Ces mesures ont été réalisées en déterminant le décalage des raies de

fluorescence des impuretés de  $\text{Cr}^{3+}$ , naturellement présentes dans la phase alumine, au moyen d'un spectromètre Raman. Le protocole expérimental est détaillé au paragraphe 2.4.3.

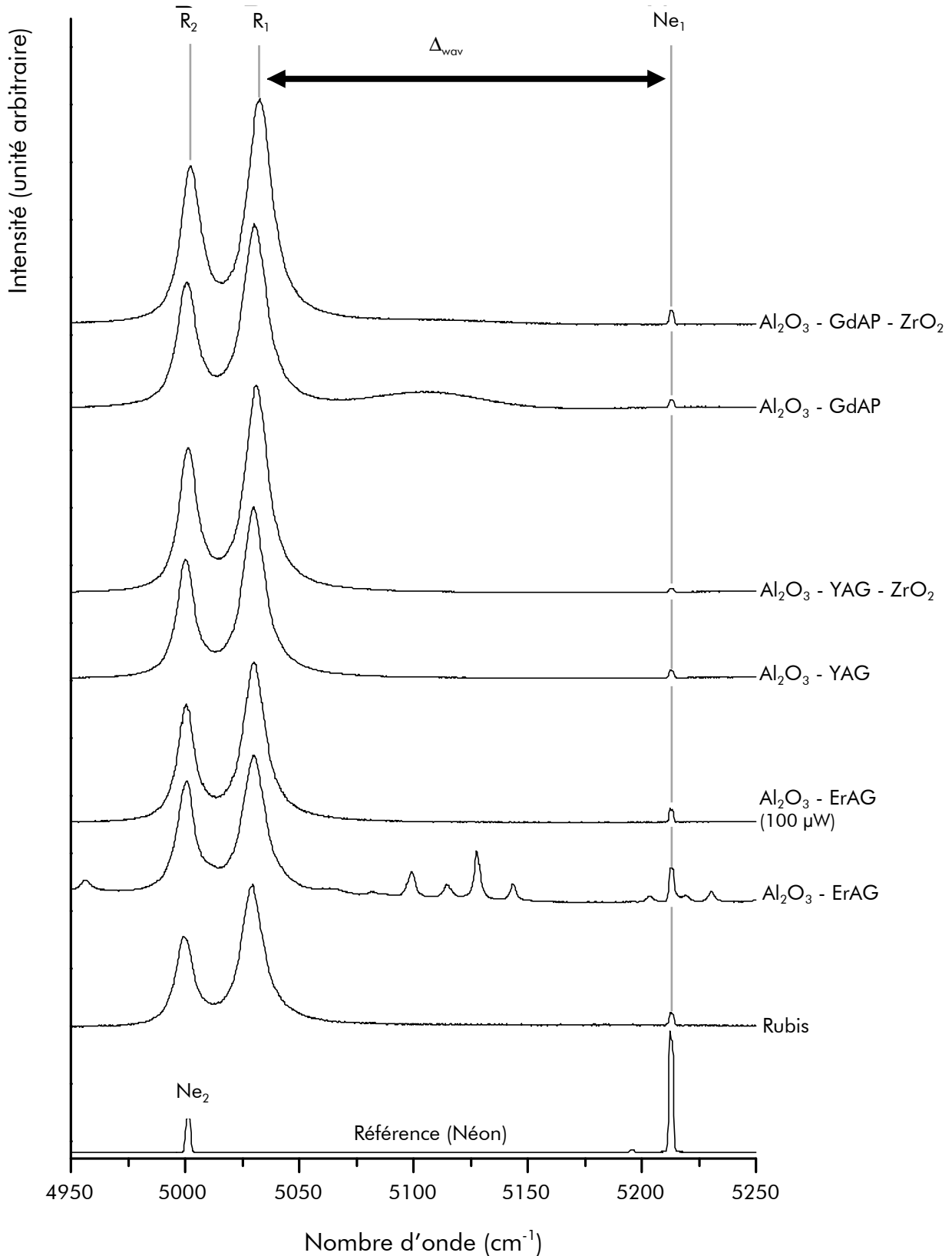
Le traitement du spectre de référence (spectre du néon) montre que les raies  $\text{Ne}_1$  et  $\text{Ne}_2$  peuvent être représentées par des gaussiennes. La raie  $\text{Ne}_2$  possède une largeur à mi-hauteur de  $1,95 \text{ cm}^{-1}$ , et une intensité égale à environ 30 % de l'intensité de la raie  $\text{Ne}_1$ . Selon que la raie  $\text{Ne}_2$  est prise en compte ou non dans la détermination des positions des raies  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ , celles-ci ne sont pas positionnées au même nombre d'onde (voir figure 4.32). La prise en compte de la raie  $\text{Ne}_2$  n'a *a priori* aucune influence sur la position de la raie  $\text{R}_1$ . Par contre, la position de  $\text{R}_2$  ne peut être déterminée avec une précision inférieure à  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  que si le rapport d'intensité des raies  $\text{R}_1$  et  $\text{Ne}_1$  est supérieur à 7,5 (ce qui représente un rapport  $I(\text{R}_2)/I(\text{Ne}_2) \sim 25$ ).

Par conséquent, les spectres pour lesquels les raies du néon sont trop intenses ont été écartés, afin que la détermination des contraintes résiduelles hydrostatiques puisse être effectuée à partir des deux raies  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ .



**Figure 4.32** Effet de la prise en compte de la raie  $\text{Ne}_2$  sur la précision de la détermination des positions des raies de fluorescence  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ .

Des spectres Raman, dans la zone de nombre d'onde correspondant à la fluorescence de  $\text{Cr}^{3+}$ , pour la longueur d'onde utilisée, sont représentés figure 4.33, pour les différents systèmes eutectiques testés. Le spectre acquis sur un cristal de rubis est également représenté. Dans le cas du système  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ErAG}$ , un spectre réalisé à  $100 \mu\text{W}$  a été utilisé pour la détermination des contraintes car le spectre effectué à  $6 \text{ mW}$  est perturbé par les raies du néon, trop intenses.



**Figure 4.33** Déplacement des raies de fluorescence  $R_1$  et  $R_2$  de  $\text{Cr}^{3+}$ , enregistré avec une longueur d'onde excitatrice de 514 nm. La puissance d'illumination est de 6 mW, sauf mention contraire ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG, 100  $\mu\text{W}$ ). La raie du néon est utilisée comme référence.

Par rapport à la référence, que constitue le spectre du rubis, les raies de fluorescence relatives aux différents composites eutectiques *in situ* sont décalées vers les nombres d'onde supérieurs, ce qui implique un état de contraintes résiduelles de compression dans la phase alumine. En particulier, les raies de fluorescence correspondant aux systèmes eutectiques ternaires semblent plus décalées vers les grands nombres d'onde, ce qui laisse présager des contraintes résiduelles plus importantes dans le cadre de ces systèmes.

Les valeurs des contraintes hydrostatiques, au sein de la phase alumine, ont été calculées à partir de ces spectres – voir équations (2.5) et (2.6). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.6. L'écart entre la raie de référence du néon Ne<sub>1</sub> et la raie R<sub>1</sub> du rubis, qui n'est pas soumis à une contrainte, est noté  $\Delta_{\text{wav}}$ . Les écarts des raies R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> par rapport à leurs positions d'équilibre (quand le matériau n'est soumis à aucune contrainte) sont respectivement notés  $\Delta\bar{\nu}_{R_1}$  et  $\Delta\bar{\nu}_{R_2}$ . Les contraintes qui en résultent, sont appelées  $\sigma_{\text{hydro}}^{R_1}$  et  $\sigma_{\text{hydro}}^{R_2}$ .

Système	$\Delta_{\text{wav}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\bar{\nu}_{R_1}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{\text{hydro}}^{R_1}$ (MPa)	$\Delta\bar{\nu}_{R_2}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{\text{hydro}}^{R_2}$ (MPa)
Saphir	183,63 ± 0,23	–	–	–	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG	183,02 ± 0,17	0,61	- 80	0,56	- 74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG - ZrO <sub>2</sub>	181,45 ± 0,11	2,18	- 287	1,93	- 254
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ErAG	182,85 ± 0,23	0,68	- 90	0,51	- 67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP	182,08 ± 0,43	1,55	- 204	1,27	- 167
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP - ZrO <sub>2</sub>	180,46 ± 0,17	3,17	- 418	2,76	- 363

**Tableau 4.6** Valeurs des contraintes résiduelles hydrostatiques, mesurées dans la phase alumine, par la mesure du déplacement des raies de fluorescence des impuretés de Cr<sup>3+</sup>.

Quel que soit le composite eutectique *in situ* considéré, la contrainte résiduelle correspond à un état de compression de la phase alumine. La raie choisie (R<sub>1</sub> ou R<sub>2</sub>) pour déterminer  $\sigma_{\text{hydro}}$  a peu d'influence. Trois groupes se distinguent cependant, d'après les valeurs résumées dans le tableau 4.6 :

- Les systèmes binaires à base de grenat, pour lesquels  $\sigma_{\text{hydro}}$  est inférieure à 100 MPa (en valeur absolue), car les coefficients de dilatation thermique des phases alumine et grenat sont très proches (voir paragraphe 4.3.1),
- Le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAlO<sub>3</sub>, dont la contrainte hydrostatique est voisine de - 200 MPa,
- Les systèmes ternaires Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG - ZrO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP - ZrO<sub>2</sub>, pour lesquels la contrainte hydrostatique est plus importante, et supérieure à 200 MPa, en

compression. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Peña *et al.* sur le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  [Peña, 2006]. L'ajout d'une troisième phase de zircon, au coefficient de dilatation thermique plus élevé, permet d'atteindre des contraintes de compression plus élevées dans la phase alumine.

La contrainte hydrostatique donne une première approximation de l'état de contrainte des composites eutectiques, mais est assez éloignée de la réalité. En effet, l'acquisition des spectres Raman étant réalisée sur une surface libre, la détermination d'une contrainte plane peut paraître plus appropriée.

Or, le repère  $(x, y, z)$  associé au tenseur piézo-spectroscopique  $\pi$  est indexé suivant les directions cristallographiques  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ ,  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , et  $\langle 0001 \rangle$  de l'alumine [He, 1995] (voir paragraphe 2.4.3). De plus, les études cristallographiques ont déterminé que, pour tous les systèmes eutectiques préparés dans les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (-  $\text{ZrO}_2$ ), la direction de croissance de la phase alumine est son axe  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  (voir tableau 1.2). Dans une situation de contrainte plane, la contrainte dans cette direction ( $\sigma_{22}$ ) peut donc être supposée nulle. Par conséquent, comme les contraintes résiduelles sont d'origine thermique, donc de nature assez fortement hydrostatique dans un tel système tridimensionnel interconnecté, ce qui permet de négliger les termes de cisaillement, le tenseur des contraintes peut alors s'écrire, en supposant un état de contrainte plane :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Si, de plus, l'état de contrainte est supposé isotrope dans le plan perpendiculaire à la direction de croissance (plan 13, ce qui induit  $\sigma_{11} = \sigma_{33} = \sigma_p$ ), les relations (2.5) et (2.6) peuvent s'écrire :

$$\Delta\bar{v}^{R_1} = 4,09 \cdot \sigma_p \quad (4.5)$$

$$\Delta\bar{v}^{R_2} = 4,81 \cdot \sigma_p \quad (4.6)$$

Les valeurs des contraintes planes, déterminées à partir des relations (4.5) et (4.6) sont rassemblées dans le tableau 4.7. Elles sont plus élevées que les valeurs des contraintes hydrostatiques (voir tableau 4.6). Cependant, la contrainte plane déterminée, dans le cas du composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ , au sein de la phase alumine concorde avec le niveau de contrainte qui a été déterminé par le modèle de cylindres concentriques à quatre phases. En effet, la composante  $\sigma_z$ , au sein du domaine d'alumine est proche de 800 MPa, en compression, et la moyenne de la composante  $\sigma_\theta$  se situe autour du même niveau de contrainte.

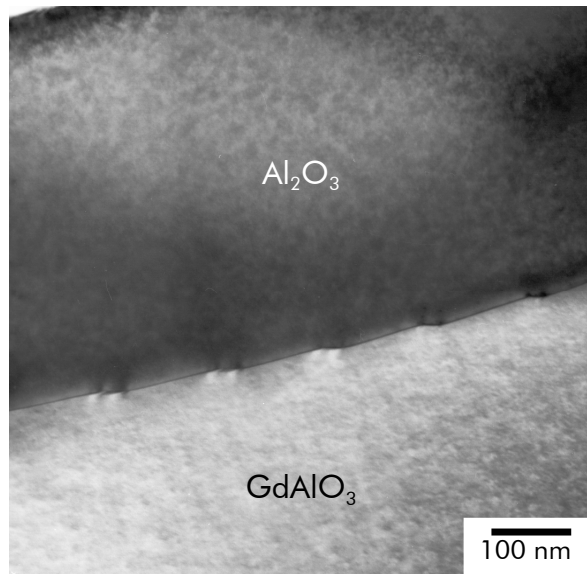


Système	$\sigma_p^{R1}$ (MPa)	$\sigma_p^{R2}$ (MPa)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG	- 149	- 137
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG - ZrO <sub>2</sub>	- 533	- 472
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ErAG	- 166	- 125
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP	- 379	- 311
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP - ZrO <sub>2</sub>	- 775	- 675

**Tableau 4.7** Valeurs des contraintes résiduelles planes.

Pour les systèmes eutectiques binaires, les mesures par fluorescence indiquent des niveaux de contrainte plus faibles, et en compression dans l'alumine. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Torii *et al.*, qui ont signalé, pour le système eutectique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG, des déformations de l'ordre de  $-10^{-4}$  dans la phase alumine [Torii, 2005]. Pourtant, malgré ce faible niveau de contraintes internes, des phénomènes de décohésion aux interfaces ont été mis en évidence (voir paragraphe 4.2.1) alors que, dans les systèmes ternaires, de forts niveaux de contraintes résiduelles semblent nécessaires à l'apparition de tels phénomènes (voir paragraphe 4.3.2).

Cependant, dans les systèmes binaires, les décohésions aux interfaces, bien qu'elles puissent se produire dans des interfaces planes (figure 4.7), semblent intervenir préférentiellement lorsque celles-ci sont très courbées (voir figures 4.1 et 4.4). Ainsi, ces observations suggèrent l'effet d'une faiblesse locale de ces interfaces à forte courbure. En effet, les phases eutectiques étant liées par des relations d'épitaxie bien définies (voir chapitre 1), le plan cristallographique tangent à l'interface, et défini dans chacun des deux réseaux, varie continuellement le long de l'interface courbe. La nature du joint de phase (réseau de coïncidence et réseau de défauts d'interface) doit donc évoluer le long des interfaces courbes (voir figure 4.34). De plus, le rayon de courbure des interfaces peut, dans certains cas, être suffisamment petit pour isoler une portion de phase, assimilable à un demi-cylindre (voir figure 4.1). Pendant le refroidissement consécutif à la solidification, ce demi-cylindre et la matière environnante sont sujets à un champ de contraintes thermiques, qui peut être déterminé par le calcul (voir paragraphe 4.3). Ce champ de contraintes conduit, à température élevée, lors du refroidissement, à une déformation plastique, dont les dislocations résultantes peuvent « pénétrer » dans les interfaces (elles interviennent alors comme des dislocations extrinsèques), et fragiliser l'interface en question.



**Figure 4.34** Micrographie MET, réalisée sur le composite *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAlO<sub>3</sub> : interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GdAlO<sub>3</sub>, dont la courbure est accommodée par une série de marches, qui contiennent chacune une paire de dislocations (en « haut » et en « bas » de chaque marche). Un tel réseau de défauts, dont le pas est ici relativement grand étant donnée la faible courbure, serait susceptible de fragiliser une interface de plus forte courbure.

Les déterminations des contraintes résiduelles qui ont été effectuées par des calculs analytiques ou numériques (éléments finis) restent totalement dépendantes des valeurs des données thermo-mécaniques introduites dans les calculs. En effet, les coefficients de dilatation thermique des phases eutectiques (voir tableaux 4.4 et 4.5) sont relativement proches, et une incertitude peut demeurer sur la nature de la phase qui se dilate le plus, et sera, par conséquent, en traction à l'issue du refroidissement. Ochiai *et al.* qui utilisent, dans leurs simulations, des valeurs des coefficients de dilatation de l'alumine plus élevés que celles des phases grenat et pérovskite, déterminent, dans la phase YAG, des contraintes résiduelles en compression, de l'ordre de -200 MPa [Ochiai, 2008]. Ces simulations corroborent les résultats d'une étude expérimentale récente, qui a permis de déterminer des contraintes résiduelles comprises entre -160 et -220 MPa dans la phase YAG par DRX [Sha, 2008].

Ces deux études ont été menées à partir d'échantillons élaborés au four Bridgman, qui permet un refroidissement plus lent (inférieur à 5 mm.h<sup>-1</sup>), et qui évite surtout un gradient thermique radial trop important. Il est donc possible de penser que le mode d'élaboration a une influence importante sur le niveau de contraintes résiduelles au sein de la microstructure. Par exemple, le four Bridgman nécessitant une vitesse de solidification plus lente, le temps pendant lequel la déformation plastique à haute température peut avoir lieu dans les différentes phases, au cours du refroidissement, augmente. La déformation plastique de certaines phases peut alors être beaucoup plus importante et suffisante pour inverser les valeurs des contraintes résiduelles.

## 4.5 Bilan du chapitre 4

L'objectif de ce chapitre était de comprendre l'influence de la microstructure, et plus particulièrement des contraintes résiduelles, sur la rupture des composites eutectiques *in situ*.

Des mécanismes de fissuration permettant d'expliquer l'augmentation de ténacité de ces matériaux, par rapport aux phases individuelles, ont été détectés grâce à des observations MEB réalisées après les essais de flexion biaxiale. Ces mécanismes de fissuration sont des décohésions aux interfaces qui permettent des déviations de fissures, et des ramifications de fissures qui permettent de multiplier le nombre des extrémités de fissures.

Afin d'interpréter ces mécanismes, des calculs analytiques et numériques ont été réalisés. Ceux-ci ont permis de confirmer que la configuration microstructurale peut exercer une influence assez marquée sur les mécanismes de fissuration qui interviennent au cours de la rupture des systèmes eutectiques.

Enfin, les niveaux des contraintes résiduelles calculés ont été confirmés par des mesures spectroscopiques (fluorescence des impuretés de chrome au sein de l'alumine  $\alpha$ ). Ces mesures ont mis en évidence des contraintes résiduelles en compression dans la phase alumine, quel que soit le système eutectique, binaire ou ternaire, considéré. Conformément aux prévisions, l'addition de zircone modifie la répartition des contraintes résiduelles, du fait de son coefficient de dilatation thermique élevé, et de par sa répartition (petits nodules dispersés au sein des phases et aux interfaces  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LnAG-LnAP}$ ).

# Chapitre 5 : Etude expérimentale de la déformation plastique des composites *in situ*

## 5.1 Objectifs du chapitre

L'étude du comportement en fluage des composites *in situ*, préparés dans les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ , a été entreprise dans un double objectif :

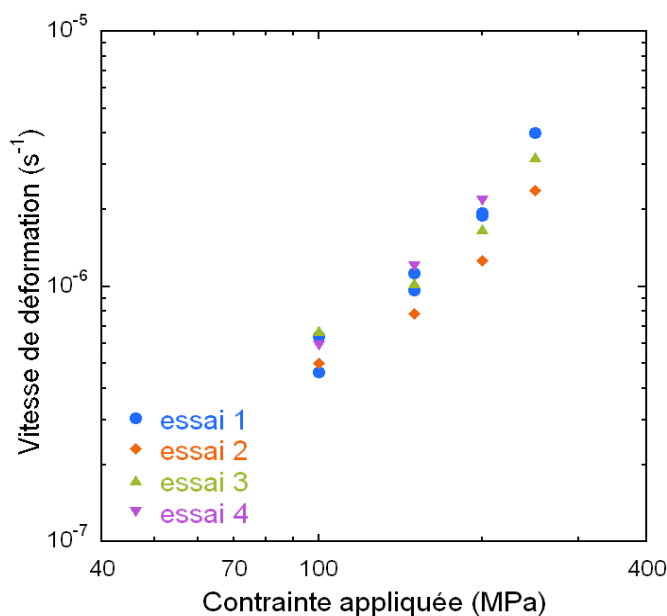
- Mesurer les vitesses de déformation de ces matériaux dans des conditions d'utilisation réalistes (température et contrainte),
- Déterminer l'exposant de sensibilité à la contrainte,  $n$ , et l'énergie d'activation,  $Q$ , afin de proposer des mécanismes physiques qui contrôlent la déformation plastique de ces composites.

Pour découpler les influences de la contrainte appliquée et de la température sur la vitesse de déformation plastique, deux types d'essai de fluage ont été effectués : des essais par sauts de contrainte (à température constante) et des essais par sauts de température (à contrainte constante).

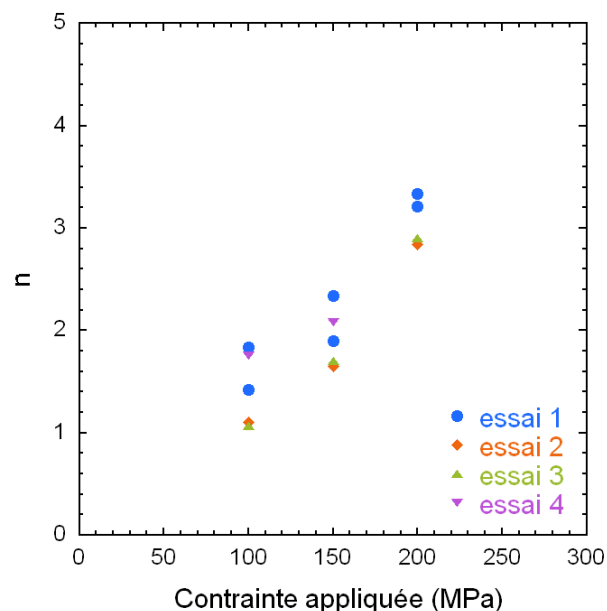
## 5.2 Validation de l'appareillage expérimental

La première étape du travail expérimental, concernant les essais de fluage, a consisté à valider l'appareillage et la méthode. Cette validation a été effectuée en répétant plusieurs fois le même essai sur des éprouvettes de composition identique. Dans le cas présent, le système ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  a été sélectionné pour réaliser cette validation. Quatre éprouvettes, issues de deux barreaux de ce composite ont été déformées à  $1500^\circ\text{C}$ , pour des paliers de contrainte compris entre 100 et 250 MPa.

Les évolutions, en fonction de la contrainte appliquée, des vitesses de déformation, déterminées en utilisant la méthode expérimentale décrite au paragraphe 2.5, sont représentées en figure 5.1. Comme l'indique cette figure, les vitesses de déformation, mesurées pour chaque essai, se corrént d'une manière assez satisfaisante.



**Figure 5.1** Vitesses de déformation mesurées, pour plusieurs essais, sur le système eutectique ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ .



**Figure 5.2** Exposants de sensibilité à la contrainte  $n$  calculés, pour plusieurs essais, dans le cas du composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ .

Pour chaque contrainte, la vitesse de déformation moyenne, ainsi que la dispersion expérimentale (écart type à la moyenne), ont été calculées. Les valeurs relatives aux essais reportés en figure 5.1 sont rassemblées dans le tableau 5.1. L'augmentation de l'écart type avec la contrainte est sans doute liée aux taux de déformation, différents pour chaque essai, auxquels sont mesurées les vitesses de déformation.

Contrainte (MPa)	100	150	200	250
Vitesse de déformation moyenne ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ )	$0,57 \pm 0,088$	$1,02 \pm 0,16$	$1,79 \pm 0,35$	$3,19 \pm 0,81$

**Tableau 5.1** Vitesses de déformation moyennes, déterminées à partir de quatre essais, par sauts de contrainte, à 1 500°C, dans le cas du composite eutectique ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ .

Néanmoins, l'objectif étant de déterminer les mécanismes gouvernant la déformation plastique des composites eutectiques *in situ*, une erreur sur les paramètres  $n$  et  $Q$  sera plus critique. Ce sont, en effet, ces paramètres qui renseignent sur le type de mécanisme de déformation actif sur un intervalle de contraintes, ou une plage de température, donné.

Ainsi, pour chaque saut de contrainte, l'exposant de sensibilité à la contrainte,  $n$ , a été calculé *via* l'équation (2.13) :

$$n = \frac{\ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_{\text{II},i+1}}{\dot{\epsilon}_{\text{II},i}}\right)}{\ln\left(\frac{\sigma_{i+1}}{\sigma_i}\right)} \quad (5.1)$$

Les valeurs déterminées, en fonction de la contrainte, sont représentées figure 5.2. Comme pour les valeurs de vitesse de déformation, les valeurs des exposants de sensibilité à la contrainte sont similaires, pour un intervalle de contrainte donné.

Pour chaque intervalle de contraintes, un exposant de contrainte moyen a été calculé (voir tableau 5.1). Quel que soit l'intervalle de contrainte, la dispersion reste stable, et indique ainsi la précision de la mesure de l'exposant de sensibilité à la contrainte.

Intervalle de contraintes	100 → 150 MPa	150 → 200 MPa	200 → 250 MPa
$n_{\text{moyen}}$	$1,44 \pm 0,36$	$1,93 \pm 0,28$	$3,13 \pm 0,26$

**Tableau 5.1** Exposants de sensibilité à la contrainte  $n$ , calculés à partir de quatre essais, par sauts de contrainte, à 1 500°C, sur le composite eutectique ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ .

### 5.3 Étude de la déformation plastique par essais de fluage des composites eutectiques *in situ* binaires

Les systèmes binaires retenus pour cette étude, et présentés au chapitre 3, sont  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP. Deux températures de test, 1 450°C et 1 525°C, ont été choisies afin d'observer l'effet de la température à la fois sur les vitesses de déformation et sur les valeurs mesurées de sensibilité à la contrainte. Ces températures correspondent à un rapport température d'essai sur température eutectique voisin de 0,9. Le domaine de contraintes exploré est compris entre 70 et 200 MPa.

Les températures auxquelles sont effectués les essais par sauts de température ont été choisies afin de compléter celles utilisées pendant les essais par sauts de contrainte. Ainsi, les températures limites ont été fixées à 1 440°C et 1 540°C. Afin de déceler d'éventuels effets de la température sur les énergies d'activation, une valeur intermédiaire a été choisie, dans un premier temps, à approximativement 1 490°C. Dans le but de détecter un effet de la contrainte appliquée, les essais par sauts de température ont été réalisés pour deux niveaux de contrainte, choisis à 70 et 200 MPa. Les conditions expérimentales de ces essais de fluage sont résumées dans le tableau 5.2.

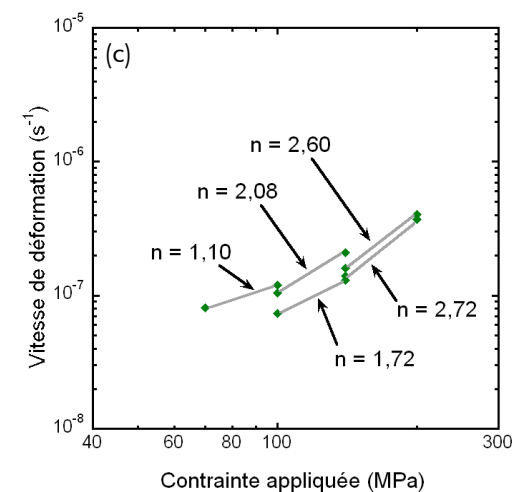
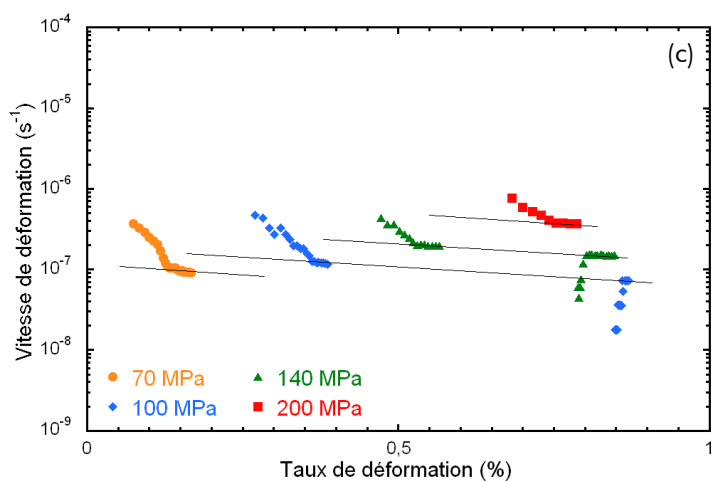
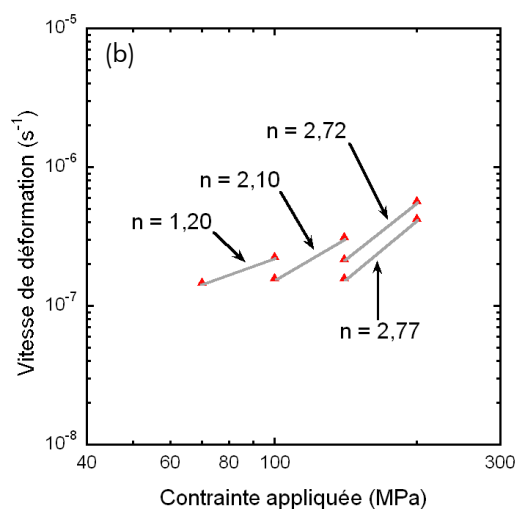
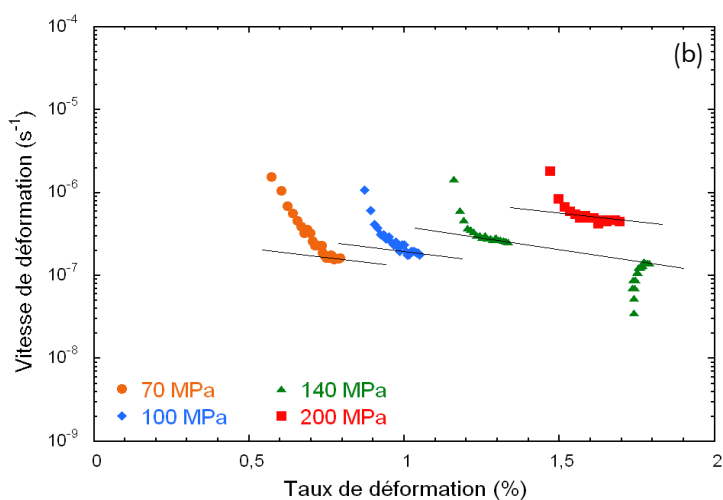
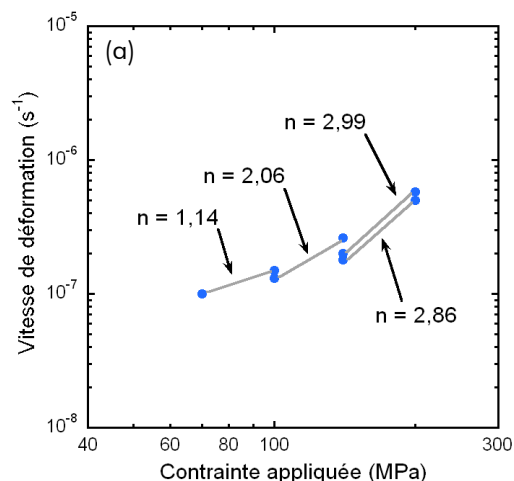
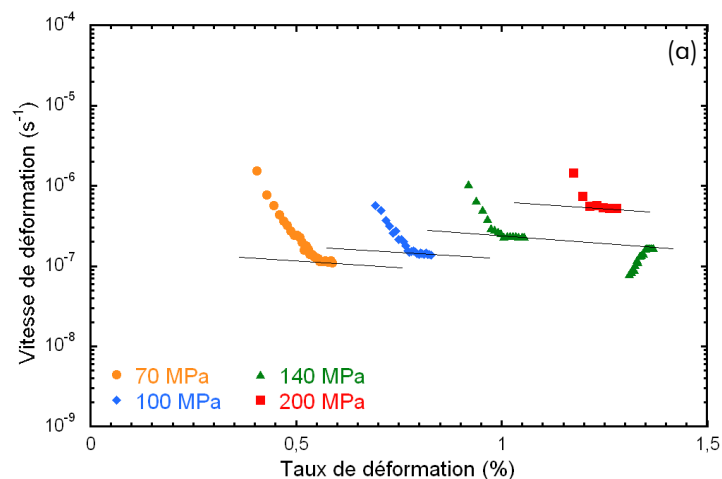
Composite	Essais par sauts de contrainte		Essais par sauts de température	
	1 450°C	1 525°C	70 MPa	200 MPa
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - YAG	70 → 200 MPa		1 440 → 1 540°C	
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - ErAG	70 → 200 MPa		1 440 → 1 540°C	
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - GdAP	70 → 200 MPa		1 440 → 1 540°C	

**Tableau 5.2** Résumé des conditions expérimentales utilisées pour les essais de fluage effectués sur les composites eutectiques binaires.

#### 5.3.2 Résultats des essais par sauts de contrainte

##### 5.3.2.1 Résultats pour une température d'essai de 1 450°C

Les variations des vitesses de déformation de chaque eutectique en fonction du taux de déformation, pour différentes contraintes, sont représentées sur la figure 5.3.



**Figure 5.3** Evolution, à 1 450°C, des vitesses de déformation en fonction du taux de déformation, des composites *in situ* binaires : (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG, (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP.

**Figure 5.4** Evolution, à 1 450°C de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée, des systèmes binaires : (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG, (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP.



A partir de ces courbes, le calcul des exposants de sensibilité à la contrainte est effectué, au moyen de la méthode décrite au chapitre 2. Les valeurs de  $n'$  ainsi obtenues pour les trois composites eutectiques binaires déformés à 1 450°C sont résumées dans le tableau 5.3.

Composite	70 → 100 MPa	100 → 140 MPa	140 → 200 MPa
		140 → 100 MPa	200 → 140 MPa
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG	1,14	2,06	2,99
	–	–	2,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ErAG	1,20	2,10	2,72
	–	–	2,77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP	1,10	2,08	2,60
	–	1,72	2,72

**Tableau 5.3** Valeurs des exposants de sensibilité à la contrainte «  $n'$  » obtenues à 1450°C pour les différents composites binaires.

L'exposant de sensibilité à la contrainte augmente avec la contrainte appliquée, pour les trois composites binaires. De plus, les valeurs de  $n'$  varient peu entre chaque composition et semblent suivre une évolution similaire en fonction de la contrainte appliquée au matériau. Afin d'apprécier l'évolution de l'exposant de sensibilité à la contrainte avec la contrainte appliquée, la vitesse de déformation des composites binaires a été tracée en fonction de la contrainte appliquée (figure 5.4). Cette représentation graphique, en coordonnées logarithmiques, permet de déduire directement  $n$  de la pente de la courbe.

Ces résultats indiquent que les exposants de sensibilité à la contrainte apparents varient peu avec le taux de déformation. En effet, les valeurs de  $n'$ , obtenues pour les différents sauts effectués entre 140 et 200 MPa, en chargement et en déchargement, sont très proches. Ainsi, les exposants de sensibilité à la contrainte peuvent être considérés comme caractéristiques de l'intervalle de contrainte sur lesquels ils sont calculés. On peut alors poser  $n = n'$ .

Cependant, sans modifier les valeurs de  $n$ , la vitesse de déformation a globalement tendance à diminuer avec le taux de déformation (voir figure 5.3). Cet effet peut être attribué à deux causes :

- Soit le stade secondaire du fluage des eutectiques composites binaires est un état quasi-stationnaire, pour lequel la vitesse de déformation diminue continuellement. Cette hypothèse est acceptable, étant donné l'interconnexion de la microstructure (voir figures 3.39, 3.41 et 3.42), qui peut influencer de manière non négligeable les éventuels mouvements de dislocations au sein des phases. Les interfaces entre les phases sont en effet très nombreuses et très rapprochées (notamment pour les composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP – voir figures 3.41 et 3.43) et peuvent perturber le glissement des dislocations en les épinglant sur des défauts

d'interfaces (dislocations d'accommodation de réseaux, marches). Cette hypothèse revient à interpréter ce phénomène comme un durcissement des composites eutectiques au cours de leur déformation (écrouissage cinématique).

- Soit au moment des sauts, spécialement les premiers, le stade primaire n'est pas totalement achevé. Cela expliquerait que, lorsqu'on revient à une faible contrainte, après avoir réalisé toute une série de sauts en augmentant la contrainte, la vitesse de déformation soit plus faible au cours du nouveau palier.

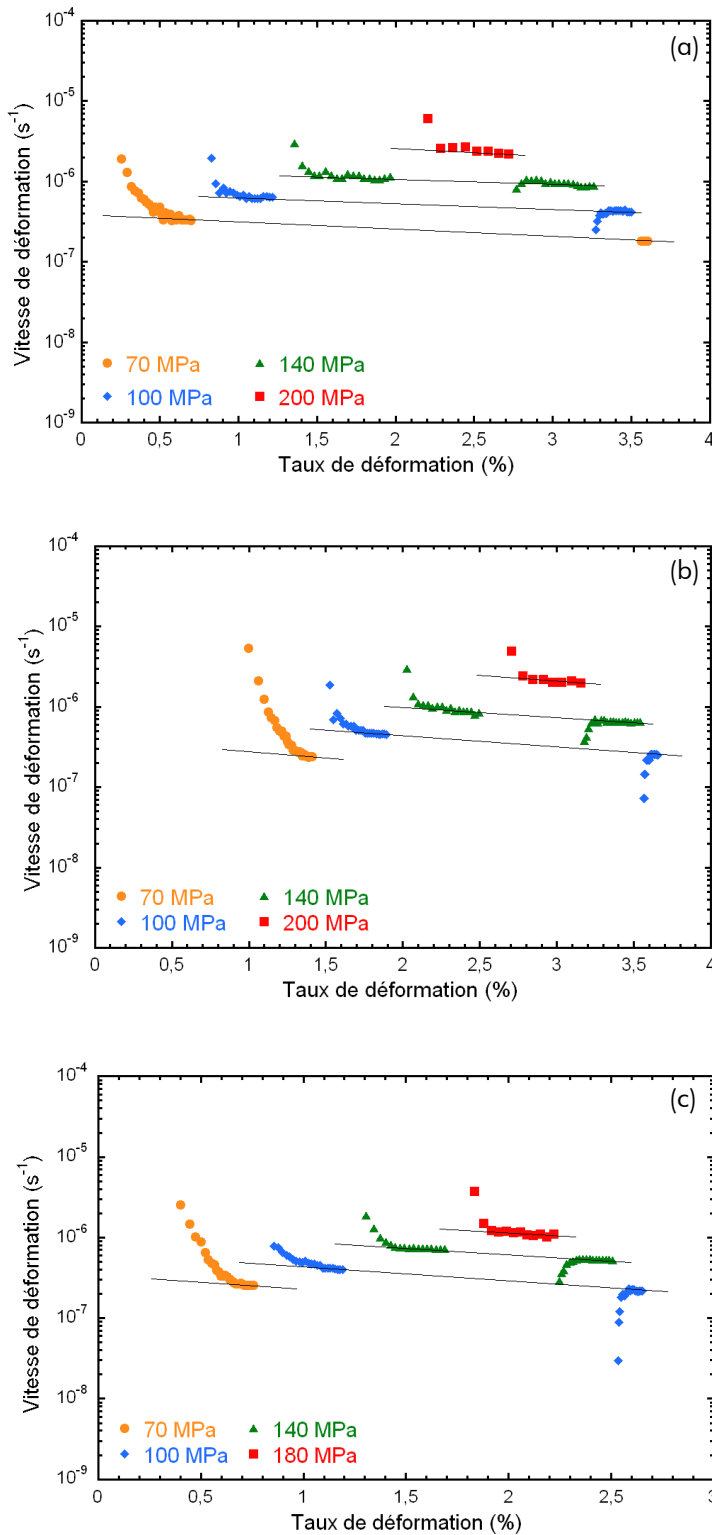
Néanmoins, quelle que soit l'hypothèse retenue, il ressort de ces essais par sauts de contrainte à 1 450°C que les valeurs des exposants de sensibilité à la contrainte semblent assez indépendantes du taux de déformation. Il est donc justifié de les utiliser pour interpréter les mécanismes qui gouvernent la déformation plastique des composites eutectiques.

A partir des valeurs résumées dans le tableau 5.3, nous constatons que :

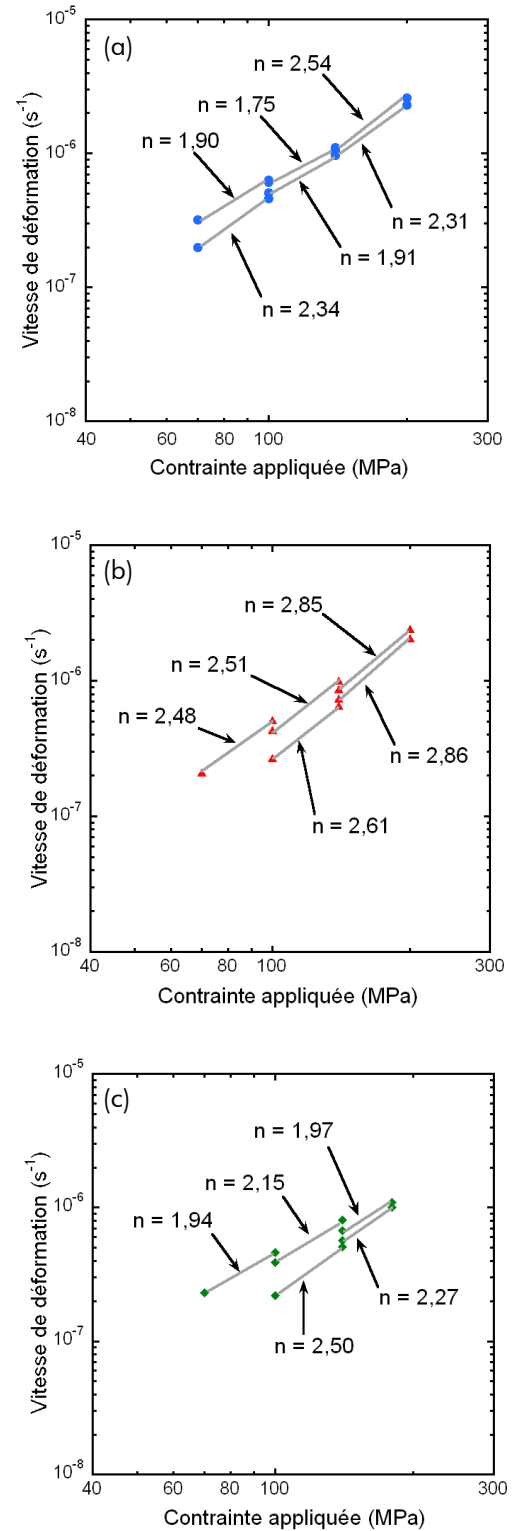
- D'une manière générale, la valeur de  $n$  augmente lorsque la contrainte augmente. Cette évolution montre que la déformation plastique semble être gouvernée par plusieurs mécanismes, qui sont activés pour différents niveaux de contrainte.
- A basse contrainte, les valeurs de  $n$  sont proches de 1. Autrement dit, la vitesse de déformation est directement proportionnelle à la contrainte appliquée, lorsque celle-ci est inférieure à 100 MPa. Cette dépendance linéaire peut être interprétée par une déformation plastique contrôlée par la diffusion [Poirier, 1985].
- A contrainte plus élevée ( $\sigma > 100$  MPa), les valeurs des exposants de sensibilité à la contrainte sont compris entre 2 et 3. Les mécanismes mis en jeu, dans ces conditions, impliquent des mouvements de dislocations, que ce soit par glissement ou par montée [Poirier, 1985].

### *5.3.2.2 Résultats pour une température d'essai de 1525°C*

Après les premiers essais à 1 450°C, le même protocole d'essais, pour la même gamme de contraintes, a été utilisé à une température de 1 525°C. La réalisation de la même série d'essais, à une température différente, permet de quantifier l'effet de la température sur les vitesses de déformation et sur les valeurs des exposants de sensibilité à la contrainte  $n$ . La figure 5.5 présente les évolutions des vitesses de déformation obtenues pour les eutectiques binaires à 1 525°C.



**Figure 5.5** Evolution, à 1 525°C, des vitesses de déformation en fonction du taux de déformation, des eutectiques binaires : (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG, (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP.



**Figure 5.6** Evolution, à 1 525°C, de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée, pour les systèmes binaires : (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG, (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP.

L'allure des courbes représentant l'évolution de la vitesse de déformation en fonction du taux de déformation est sensiblement identique à celle obtenue pour les essais à 1 450°C (voir figure 5.3), mais les valeurs de déformation sont plus élevées, ce qui est logique. De plus, l'effet de diminution de la vitesse de déformation au stade quasi-stationnaire, décrit au paragraphe précédent, est nettement moins marqué qu'au cours des essais à 1 450°C, mais est toujours présent. Cette observation semble confirmer que le stade secondaire du fluage des composites eutectiques céramiques binaires est bien un état quasi-stationnaire, pour lequel la vitesse de déformation dépend du taux de déformation.

Ces essais par sauts de contrainte à 1 525°C conduisent à des déformations de l'ordre de 3,5 – 4 % pour les composites à base de grenat (voir figure 5.5a et 5.3b) et d'un peu moins de 3 % pour le composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP (voir figure 5.5c). Bien qu'une partie de cette différence de déformation finale provienne d'un comportement élastique différent (le saut dans le domaine élastique en début d'essai est particulièrement marqué dans le cas du composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG ; voir figure 5.5b), il est clair que le composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP présente des vitesses de déformation plus faibles à 1 525°C que les deux composites à base de grenat. Cette différence était également observable pour les essais par sauts de contrainte à 1 450°C (voir figures 5.1 et 5.2).

Les valeurs des exposants de sensibilité à la contrainte à 1 525°C sont rassemblées dans le tableau 5.4. Pour tous les sauts effectués, leur dispersion est plus étroite qu'à 1 450°C (voir tableau 5.3), dans la gamme de contraintes explorée. Cette observation marque une première différence par rapport aux essais à 1 450°C, puisqu'*a priori*, un changement de mécanisme de déformation est moins clairement mis en évidence, à partir de l'évolution des valeurs des exposants de sensibilité à la contrainte.

Composite	70 → 100 MPa	100 → 140 MPa	140 → 200 MPa
	100 → 70 MPa	140 → 100 MPa	200 → 140 MPa
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG	1,90	1,75	2,54
	2,30	1,91	2,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ErAG	2,48	2,51	2,85
	–	2,61	2,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP	1,94	2,15	1,97 *
	–	2,50	2,27 *

**Tableau 5.4** Valeurs des exposants de sensibilité à la contrainte obtenus à 1 525°C pour les différents composites binaires. (\* : saut effectué entre 140 et 180 MPa).

De plus, les valeurs de  $n$  sont assez proches des valeurs obtenues à forte contrainte à 1 450°C (voir tableau 5.3, colonne de droite). Ceci indique la présence de mécanismes de déformation thermiquement activés, puisque des valeurs similaires d'exposant de sensibilité à

la contrainte sont obtenues, d'une part, à forte contrainte et basse température (sauts de 140 à 200 MPa pour une température de 1 450°C) et, d'autre part, à plus faible contrainte et plus haute température (sauts entre 70, 100 et 140 MPa, pour une température de 1 525°C).

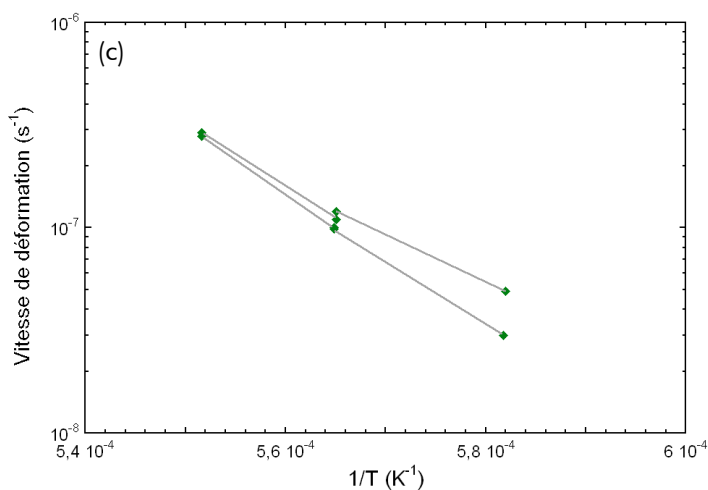
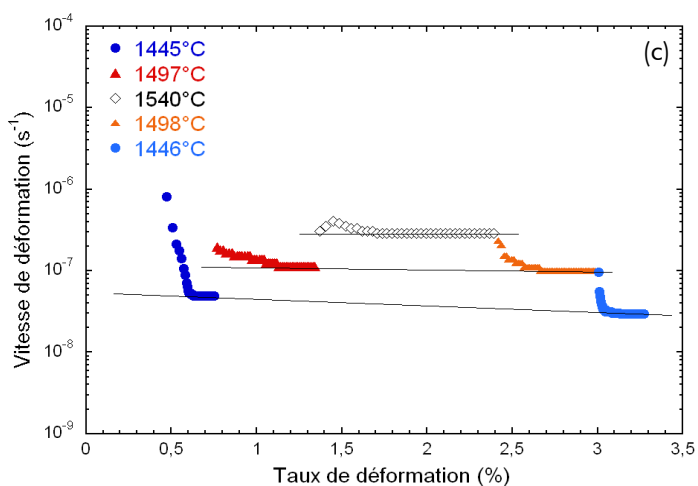
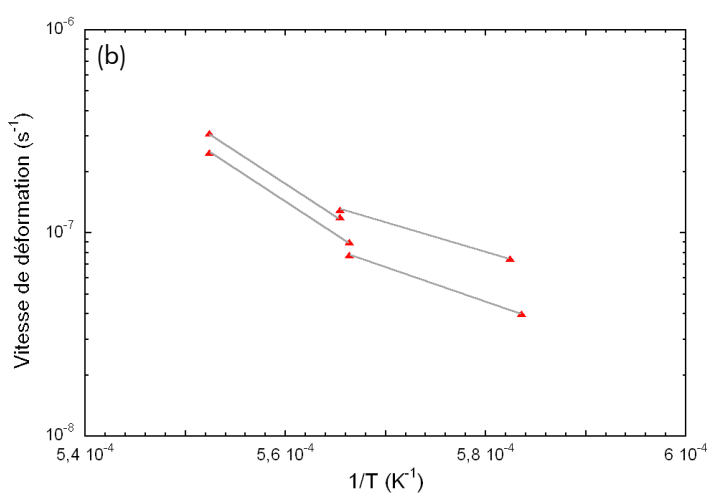
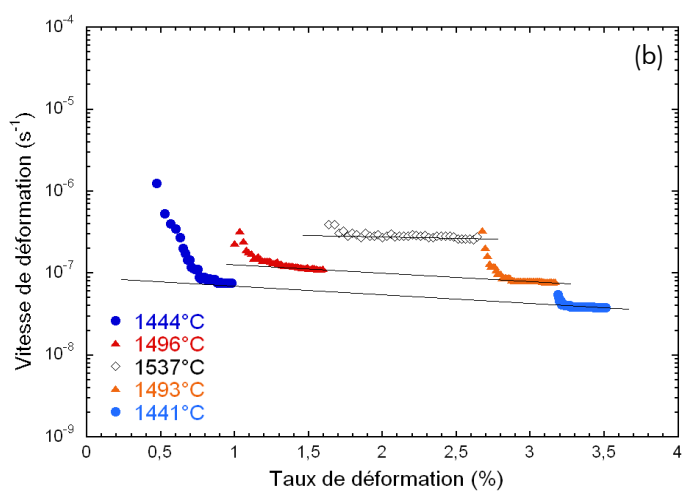
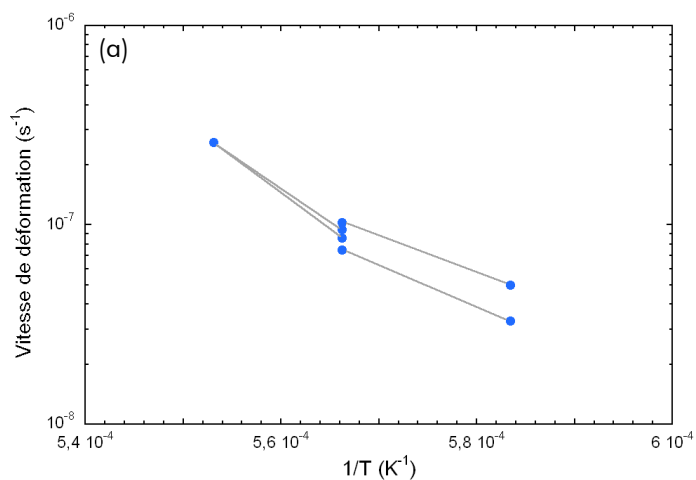
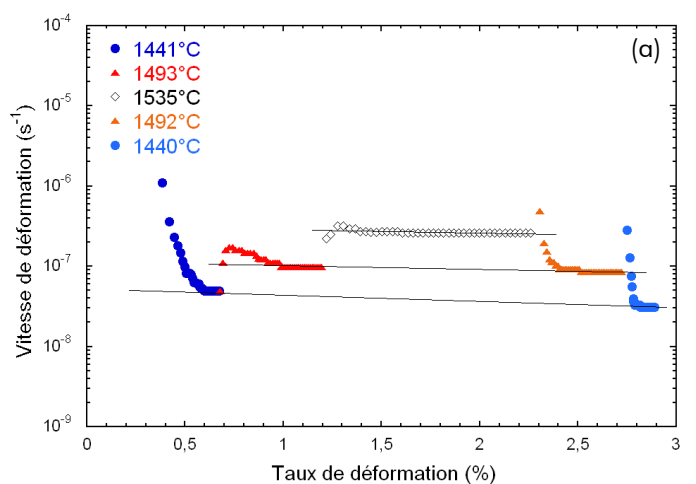
### 5.3.3 Résultats des essais par sauts de température

Comme indiqué au paragraphe 5.2, les essais par sauts de température permettent de calculer les énergies d'activation du ou des mécanismes physiques qui gouvernent la déformation plastique au cours du stade secondaire du fluage. Le paragraphe précédent a permis de montrer que la contrainte avait un effet non négligeable sur la valeur des exposants de sensibilité à la contrainte. Afin de mieux expliciter cette dépendance, des essais par sauts de température ont été réalisés entre 1 450 et 1 530°C, soit la gamme de température étudiée au cours des essais par sauts de contrainte. Deux contraintes de 70 et 200 MPa, caractérisant les différents régimes de déformation détectés au cours des essais par sauts de contrainte, ont été choisies pour mener les essais par sauts de température (voir tableau 5.2).

#### 5.3.3.1 Cas des éprouvettes déformées sous une contrainte de 70 MPa

De manière similaire aux essais par sauts de contrainte, au cours des essais par sauts de température, les paliers de températures ont été effectués deux fois, pour deux taux de déformation différents. Ce protocole expérimental a été utilisé, comme précédemment, pour vérifier une éventuelle influence du taux de déformation sur la valeur de l'énergie d'activation calculée au cours d'un saut sur un intervalle de température donné. La figure 5.7 résume l'évolution de la vitesse de déformation avec le taux de déformation pour les essais par sauts de température réalisés sur les trois eutectiques binaires.

Un léger écart subsiste entre les vitesses de déformation calculées pour les mêmes températures, après un saut croissant ou décroissant. Or, les essais par sauts de température durent plus longtemps que les essais par sauts de contrainte, et il est clair que, d'après la figure 5.7, dès le premier palier, le stade secondaire du fluage est atteint. En effet, la vitesse reste constante après que le taux de déformation ait atteint 0,5 %. Il est donc probable que, lors des essais par sauts de contrainte, la diminution de  $\dot{\epsilon}_{II}$  pour une contrainte donnée est due à la fois à un effet de durcissement, et à des changements de contrainte un peu trop rapides, notamment en début d'essai. Ce dernier point explique d'ailleurs l'écart que l'on peut constater entre certaines valeurs de vitesses de déformation mesurées au cours des essais par sauts de contrainte et celles mesurées par sauts de température, particulièrement pour les basses contraintes et les basses températures.



**Figure 5.7** Evolution de la vitesse de déformation en fonction du taux de déformation pour les composites eutectiques binaires : (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG, (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP.

**Figure 5.8** Evolution de la vitesse de déformation en fonction de l'inverse de la température pour les eutectiques binaires déformés à 70 MPa : (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG, (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP.

La variation, en fonction de l'inverse de la température, des vitesses de déformation mesurées au stade secondaire pendant les essais par sauts de température à 70 MPa, est reportée sur la figure 5.8. Pour chaque saut de température, une énergie d'activation apparente a été calculée. Ces valeurs sont résumées dans le tableau 5.5.

Composite	1 440 → 1 490°C	1 490 → 1 530°C
	1 490 → 1 440°C	1 530 → 1 490°C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG	350	637
	398	698
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ErAG	270	606
	322	608
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP	440	600
	587	648

**Tableau 5.5** Valeurs, exprimées en kJ.mol<sup>-1</sup>, des énergies d'activation mesurées au cours des essais par sauts de température sous une contrainte de 70 MPa pour les composites eutectiques binaires.

A partir de la figure 5.8 et du tableau 5.5, deux types de comportement bien distincts, selon le système eutectique, se dégagent :

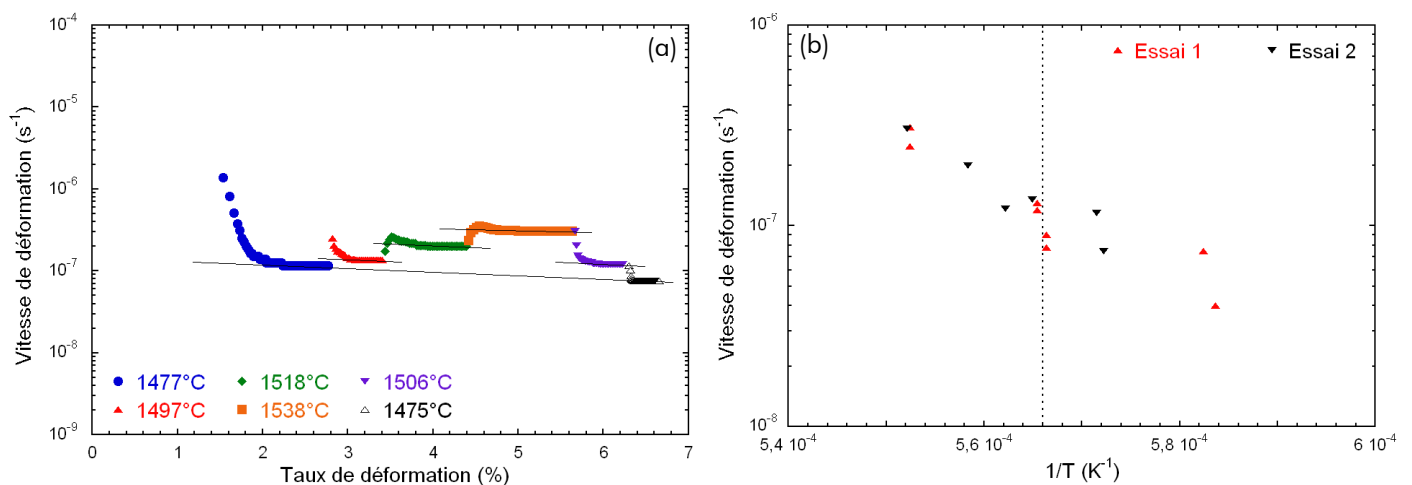
- Les composites *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG, d'une part, qui présentent clairement deux régimes de déformation, puisque les énergies d'activation varient du simple au double entre le saut entre 1 440 et 1 490°C et le saut entre 1 490 et 1 530°C. Cette transition, très marquée, est bien visible sur la figure 5.8a et 5.8b : la pente de la droite, qui est directement proportionnelle à l'énergie d'activation, augmente très nettement pour les valeurs élevées de température.
- Le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP, d'autre part, qui ne semble pas présenter plusieurs régimes de déformation. En effet, même si les valeurs d'énergies d'activation varient pour les différents sauts, la différence n'est pas assez significative pour être interprétée comme un changement de régime de déformation, surtout pour la deuxième partie de l'essai.

Ces valeurs d'énergie d'activation sont très comparables à celles mesurées, dans des conditions équivalentes, lors de la déformation de monocristaux Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, qui constituent certaines des phases eutectiques des composites *in situ* [Cannon, 1983 ; Corman, 1991 ; Deng, 1995 ; Deng, 1996]. Notamment, les valeurs d'énergie d'activation, mesurées dans les systèmes à base de grenat, sont très proches des valeurs d'énergie d'activation mesurées pour l'auto-diffusion des atomes d'oxygène dans la phase grenat (T < 1 500°C) [Corman, 1993], et dans la phase alumine (T > 1 500°C) [Oishi, 1960 ; Heuer, 2008].

Afin de vérifier si cette transition n'est pas due à un artefact expérimental, ou à une mesure erronée des vitesses de déformation, un essai de fluage supplémentaire, par sauts de température, sur le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG, a été réalisé. Tout d'abord, le premier palier de température a été maintenu deux fois plus longtemps qu'au cours de la première série d'essais (dont les résultats sont exposés en figures 5.5 et 5.6). De plus, les températures choisies pour cet essai l'ont été de manière à compléter celles auxquelles ont été réalisés les sauts lors du premier essai sur ce composite. Ainsi, les cycles thermiques suivants ont été adoptés :

- Au cours du premier essai, les températures de déformation avaient été fixées à 1 440°C, 1 490°C, 1 530°C, puis à nouveau 1 490°C et enfin 1 440°C.
- Pour le deuxième essai, le premier palier de déformation a été effectué à 1 470°C, puis les paliers suivants ont été effectués à 1 490°C, 1 510°C et 1 530°C pour la partie « chauffe ». Deux derniers paliers, à 1 500°C et finalement 1 470°C, complètent l'essai.

Les évolutions de la vitesse de déformation en fonction du taux de déformation et de l'inverse de la température sont reportées en figure 5.9. A nouveau, une diminution de la vitesse de déformation, lorsque l'éprouvette se déforme, est observée : la vitesse de déformation obtenue pour le deuxième palier de température effectué à 1 470°C est légèrement inférieure à celle mesurée pendant le premier palier. Dans le cas de cet essai, c'est bien l'hypothèse d'un durcissement du matériau qui est privilégiée, car les conditions expérimentales ont été choisies afin de s'assurer que le stade secondaire du fluage est atteint au cours du premier palier. L'allure de la courbe représentée en figure 5.9a nous en apporte la confirmation, puisque le premier palier, qui correspond à environ 3% de déformation, présente une vitesse quasiment constante sur une plage d'environ 1%. Ceci indique clairement que le stade secondaire est atteint et ce, dès le premier palier. Ainsi, la seule origine possible de l'écart de vitesse de déformation entre le premier et le dernier palier de température, réalisés à la même température, est l'existence d'un stade secondaire quasi-stationnaire.



**Figure 5.9** Résultats de l'essai complémentaire par sauts de température, sous une contrainte de 70 MPa, effectué sur le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ErAG : (a) évolution de la vitesse de déformation en fonction du taux de déformation, (b) vitesses de déformation en fonction de l'inverse de la température.



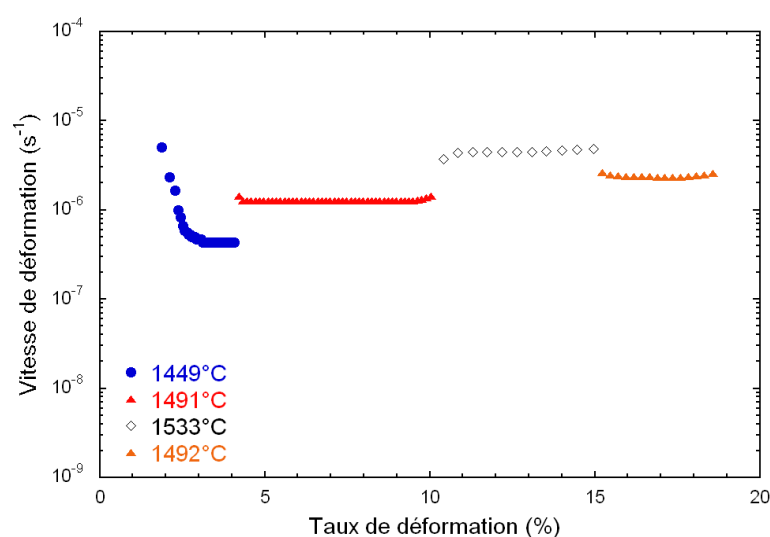
L'évolution de la vitesse de déformation en fonction de l'inverse de la température, représentée sur la figure 5.9b, est similaire à celle obtenue au cours du premier essai par sauts de température effectué sur le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG. Cet essai confirme, ainsi, l'existence de deux régimes de déformation pour les composites *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG.

Les composites binaires à base de grenat présentent un comportement différent du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP, qui associe l'alumine à une phase pérovskite. Ces observations suggèrent que, si la phase associée à l'alumine n'influence que peu la vitesse de déformation globale du matériau, elle perturbe, en revanche, les mécanismes qui contrôlent cette déformation. En effet, comme les figures 5.5 et 5.7 l'indiquent, les essais par sauts de température, sous une contrainte de 70 MPa, montrent une nette différence de comportement entre les composites *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG, d'une part, et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP, d'autre part.

### 5.3.3.2 Cas des éprouvettes déformées sous une contrainte de 200 MPa

Dans le but d'observer un effet de la contrainte sur les énergies d'activation, et donc sur les mécanismes de déformation, une série d'essais par sauts de température sous une contrainte de 200 MPa a été entreprise. Cette série d'essais à contrainte élevée s'est révélée nécessaire après les essais par sauts de contrainte, qui nous indiquent, que les valeurs d'exposants de sensibilité à la contrainte calculés évoluent avec la contrainte.

Ainsi, c'est en se basant sur la même série de paliers de température que pour les essais sous une contrainte de 70 MPa (1 440°C, 1 490°C, 1 530°C, puis 1 490°C, et 1 440°C) que la série d'essais par sauts de température sous une contrainte de 200 MPa a été entreprise. L'évolution de la vitesse de déformation en fonction du taux de déformation pour le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG est représentée figure 5.10.



**Figure 5.10** Evolution de la vitesse de déformation en fonction du taux de déformation pour le composite eutectique binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG déformé au cours d'un essai par sauts de température sous une contrainte de 200 MPa.

Malheureusement, ce protocole expérimental n'a pu être mené à son terme. En effet, dès la fin du deuxième palier de température (pour environ 10% de déformation), la vitesse de déformation commence à augmenter, ce qui indique le début de l'endommagement final de l'éprouvette (voir figure 5.10). Dans ce cas précis, l'essai a alors été interrompu, puisque les vitesses de déformation mesurées après le second palier ne correspondent pas au stade secondaire du fluage. Ainsi, pour éviter l'endommagement de l'éprouvette, le protocole a été modifié afin de pouvoir raccourcir l'essai. Seuls trois paliers de température ont donc été réalisés, à 1 440°C, 1 490°C et 1 530°C. Les résultats de ces essais sont présentés en figure 5.11.

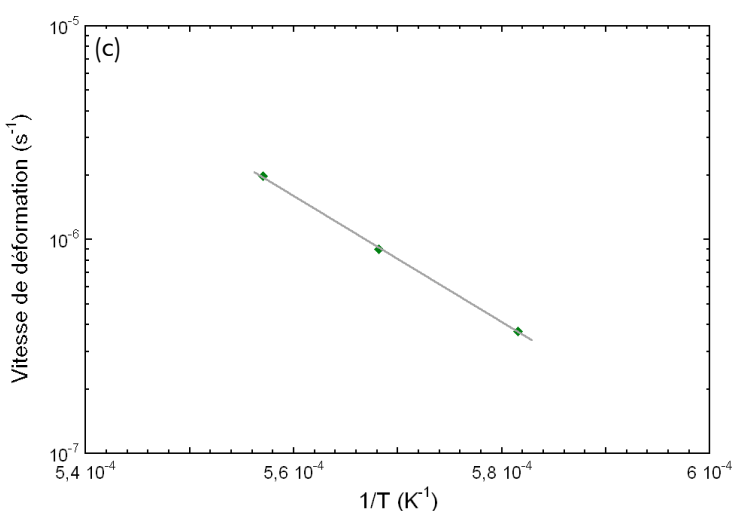
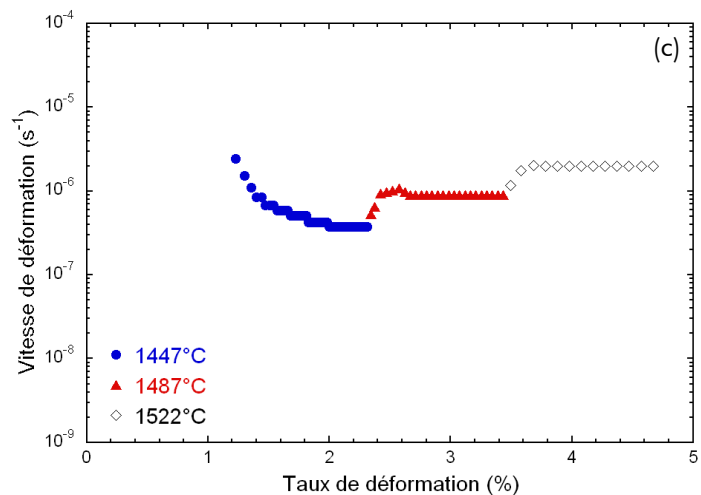
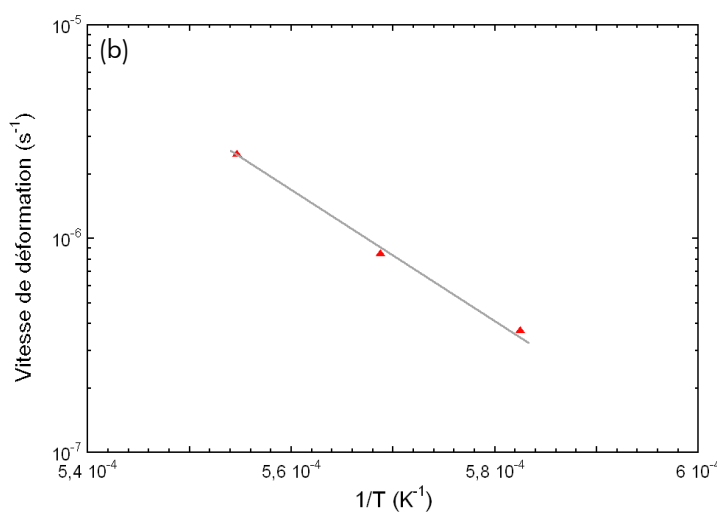
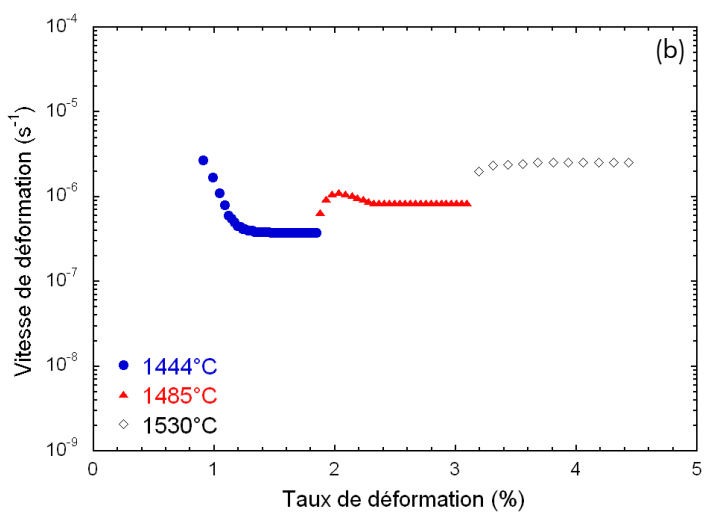
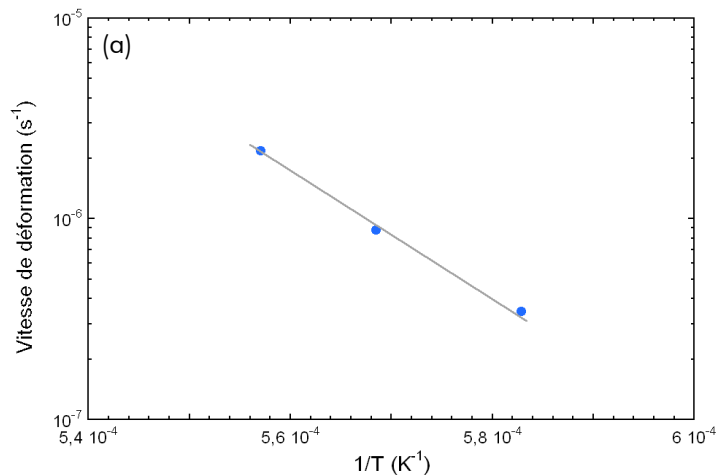
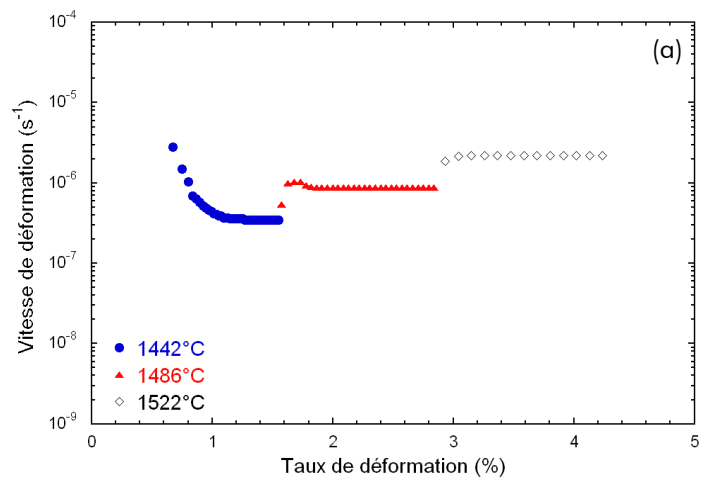
L'évolution de la vitesse de déformation, avec le taux de déformation, est comparable à celle des essais précédents : après un stade primaire pour lequel la vitesse de déformation diminue, celle-ci se stabilise pendant le stade secondaire. L'augmentation de température se traduit, en termes de déformation, par une accélération de la déformation jusqu'à l'établissement d'un nouveau régime stationnaire correspondant aux nouvelles conditions imposées au matériau.

A partir de ces courbes, présentées figure 5.11, les différentes vitesses de déformation au stade secondaire pour les différents paliers de température ont été déterminées. Afin de calculer les énergies d'activation correspondant aux sauts de température, la vitesse de déformation a été représentée en fonction de l'inverse de la température (figure 5.12). Contrairement à ce qui a été observé pour les essais par sauts de température sous une contrainte de 70 MPa (voir figures 5.6a, 5.6b et 5.7b), aucun changement de régime de déformation ne semble se produire au cours de ces essais effectués sous une contrainte élevée, ce qui se traduit par un alignement des points expérimentaux sur une même droite (figure 5.12).

Les valeurs d'énergies d'activation, calculées par régression à partir de la figure 5.12, pour les différents eutectiques, sont rassemblées dans le tableau 5.6.

Composite	Résultats du calcul par régression	
	Q (kJ.mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG	590	0,997
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ErAG	570	0,995
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP	565	0,999

**Tableau 5.6** Valeurs, exprimées en kJ.mol<sup>-1</sup>, des énergies d'activation mesurées au cours des essais par sauts de température sous une contrainte de 200 MPa, pour les composites eutectiques binaires.



**Figure 5.11** Evolution, sous une contrainte de 200 MPa, des vitesses de déformation en fonction du taux de déformation pour les systèmes binaires :  
 (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG,  
 (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP.

**Figure 5.12** Evolution de la vitesse de déformation en fonction de l'inverse de la température pour les eutectiques binaires déformés à 200 MPa :  
 (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG, (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP.

Les valeurs des coefficients de régression  $R^2$ , reportées dans le tableau 5.6, confirment l'hypothèse de la présence d'un unique régime de déformation au cours de ces essais par sauts de température sous une contrainte de 200 MPa. De plus, les valeurs d'énergie d'activation calculées, proches de  $600 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , se rapprochent des valeurs calculées au cours des essais par sauts de température sous 70 MPa, pour les températures élevées (voir tableau 5.5). Ainsi, ce mécanisme de déformation, présentant une énergie d'activation d'environ  $600 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , s'active à haute température si la contrainte est faible. Dans le cas où la contrainte appliquée est plus importante, il est activé dans toute la gamme de température.

Toutefois, sans chercher à attribuer cette valeur d'énergie d'activation à un mécanisme particulier, il faut remarquer que les valeurs mesurées au cours des essais par sauts de température sous une contrainte de 200 MPa, s'approchent des valeurs des énergies d'activation de la diffusion en volume de l'oxygène dans le saphir [Heuer, 2008]. Ces similitudes pourraient faire envisager qu'un mécanisme de déformation contrôlé par la diffusion des atomes d'oxygène dans la phase alumine est à l'origine de la déformation plastique des composites eutectiques binaires sous une contrainte élevée et/ou à température élevée (supérieure à  $1\ 500^\circ\text{C}$ ).

#### 5.4 Réponse en fluage des composites eutectiques *in situ* ternaires

Les trois composites eutectiques ternaires choisis pour les essais de fluage associent une phase zirconne aux mêmes phases que celles des eutectiques binaires. Pour les essais par sauts de contrainte, les deux températures d'essai utilisées sont les mêmes que celles choisies pour les systèmes eutectiques binaires :  $1\ 450^\circ\text{C}$  et  $1\ 525^\circ\text{C}$ . La gamme de contraintes explorée est comprise entre 50 et 140 MPa, car les systèmes eutectiques ternaires sont supposés se déformer plus rapidement que les binaires (leur température de fusion est plus faible). Pour les essais par sauts de température, les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées pour les composites eutectiques binaires. Elles sont résumées dans le tableau 5.7.

Composite	Essais par sauts de contrainte		Essais par sauts de température	
	1 450°C	1 525°C	70 MPa	200 MPa
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - GdAP - $\text{ZrO}_2$	50 → 140 MPa		1 440 → 1 540°C	
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - YAG - $\text{ZrO}_2$	50 → 140 MPa		1 440 → 1 540°C	
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - ErAG - $\text{ZrO}_2$	50 → 140 MPa	–	–	–

**Tableau 5.7** Résumé des conditions expérimentales utilisées pour les essais de fluage effectués sur les composites eutectiques ternaires.

## 5.4.2 Essais par sauts de contrainte

### 5.4.2.1 Résultats pour une température d'essai de 1450°C

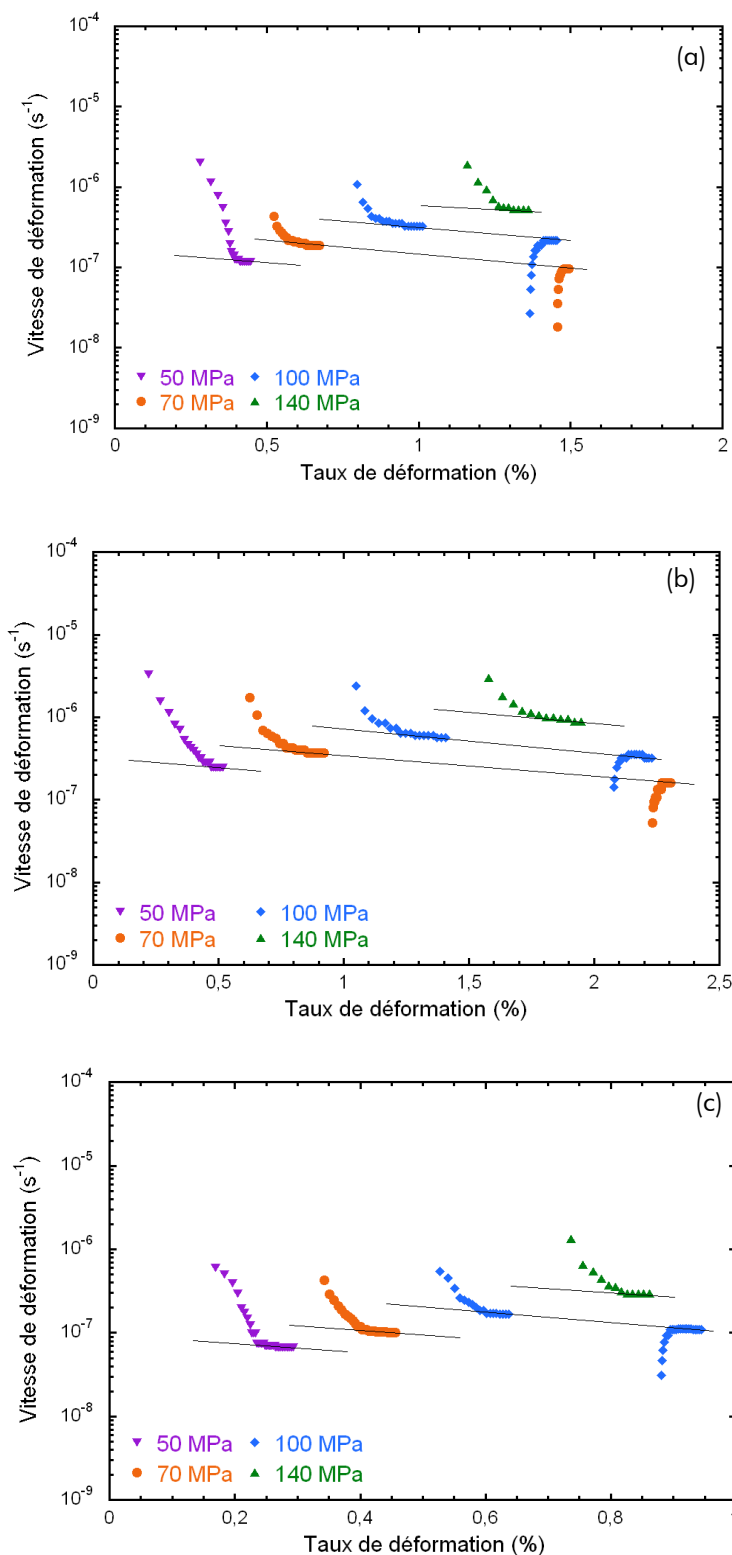
La figure 5.13 résume l'évolution de la vitesse de déformation en fonction du taux de déformation, pour les essais de fluage réalisés à 1450°C sur les trois systèmes eutectiques ternaires sélectionnés. Comme dans le cas des composites eutectiques binaires (voir figure 5.3), la vitesse de déformation évolue rapidement au début de chaque palier pour atteindre un stade où elle reste quasiment constante. Comme pour les composites eutectiques binaires, le taux de déformation a une influence sur la vitesse de déformation au stade secondaire.

A partir des courbes présentées en figure 5.13, les vitesses de déformation pour les différents paliers sont déterminées. La représentation graphique de l'évolution de la vitesse de déformation au stade secondaire, en fonction de la contrainte appliquée, est présentée figure 5.14.

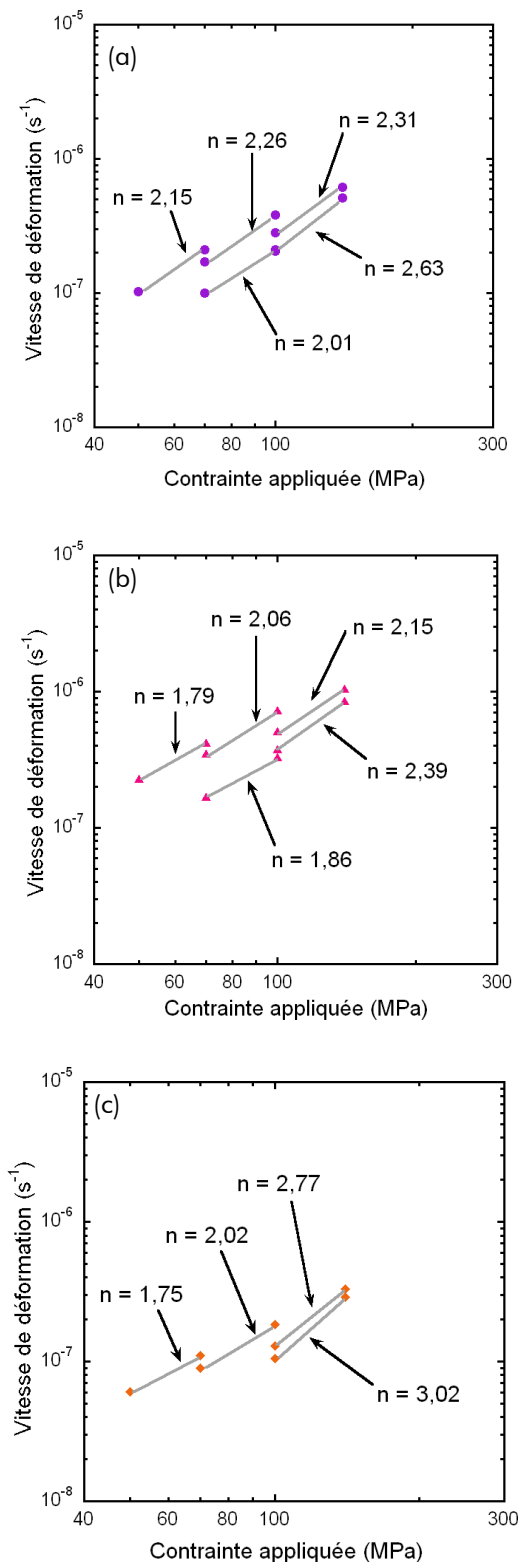
Les composites *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  présentent des vitesses comparables à celles mesurées pour les composites binaires (voir figure 5.4). Par contre, le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG -  $\text{ZrO}_2$  présente des vitesses de déformation plus élevées que tous les autres composites eutectiques binaires et ternaires. L'explication de ces performances en retrait vient peut-être du fait que la composition eutectique, pour ce système, n'est pas connue avec précision. Pour cette raison, nous avons décidé de l'exclure de la suite de l'étude.

Le calcul des exposants de sensibilité à la contrainte est effectué, selon la méthode décrite dans le paragraphe 2.5.1. Les valeurs de  $n'$  ainsi obtenues pour les trois composites eutectiques ternaires déformés à 1450°C sont résumées dans le tableau 5.8.

L'exposant de sensibilité à la contrainte augmente peu avec la contrainte appliquée et ce, pour les composites  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG -  $\text{ZrO}_2$ . De plus, les valeurs de  $n'$  sont, d'un composite eutectique à l'autre, similaires et semblent suivre une évolution identique en fonction de la contrainte appliquée au matériau. Ce comportement est semblable à celui observé pour les composites eutectiques binaires (voir tableau 5.3). Les valeurs de  $n'$  sont toutefois globalement plus élevées que pour les composites eutectiques binaires, notamment pour les sauts effectués entre 100 et 140 MPa, pour lesquels des valeurs de  $n$  supérieures à 2 sont obtenues (elles étaient voisines de 2 pour les composites binaires – voir tableau 5.3).



**Figure 5.13** Evolution, à 1450°C, des vitesses de déformation en fonction du taux de déformation pour les composites eutectiques ternaires :  
 (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ , (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG -  $\text{ZrO}_2$ ,  
 (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ .



**Figure 5.14** Evolution, à 1450°C, des vitesses de déformation en fonction de la contrainte appliquée, pour les systèmes ternaires : (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ ,  
 (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG -  $\text{ZrO}_2$ ,  
 (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ .

En revanche, dans le cas du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ , la valeur de  $n$  augmente de manière plus marquée que pour les deux autres composites eutectiques ternaires. De plus, même si, pour ce composite, la vitesse de déformation diminue lorsque le taux de déformation augmente (voir les paliers réalisés à 100 MPa sur la figure 5.13c), les valeurs de  $n$  restent similaires pour les sauts effectués entre les deux mêmes contraintes.

Composite	50 → 70 MPa	70 → 100 MPa	100 → 140 MPa
		100 → 70 MPa	140 → 100 MPa
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - YAG - $\text{ZrO}_2$	2,15	2,26	2,31
	–	2,01	2,63
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - ErAG - $\text{ZrO}_2$	1,79	2,06	2,15
	–	1,86	2,39
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - GdAP - $\text{ZrO}_2$	1,75	2,02	2,77
	–	–	3,02

**Tableau 5.8** Valeurs des exposants de sensibilité à la contrainte obtenus à 1 450°C pour les différents composites ternaires.

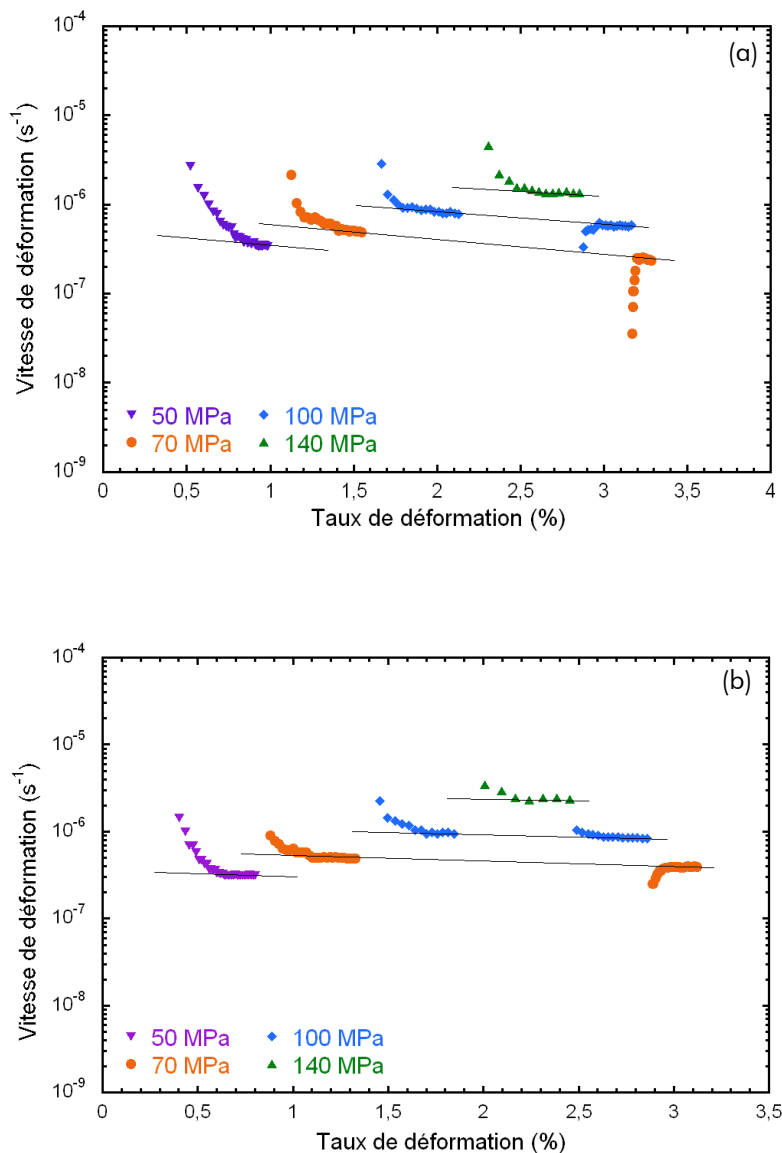
A partir des valeurs reportées dans le tableau 5.8 et des courbes représentées en figure 5.14, il est donc possible de déduire que :

- Les composites ternaires à base de grenat se distinguent du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ , les évolutions respectives de  $n$  avec la contrainte étant différentes (nette augmentation dans ce dernier cas).
- La présence de zircone semble avoir un effet sur les exposants de sensibilité à la contrainte puisque, dans les mêmes conditions, les eutectiques ternaires présentent des valeurs de  $n$  plus élevées que les eutectiques binaires.
- Pour  $\text{Ln} = \text{Y}$  et  $\text{Gd}$ , l'ajout de phase zircone n'influence pas le comportement macroscopique des composites, puisqu'ils présentent des vitesses de déformation semblables.

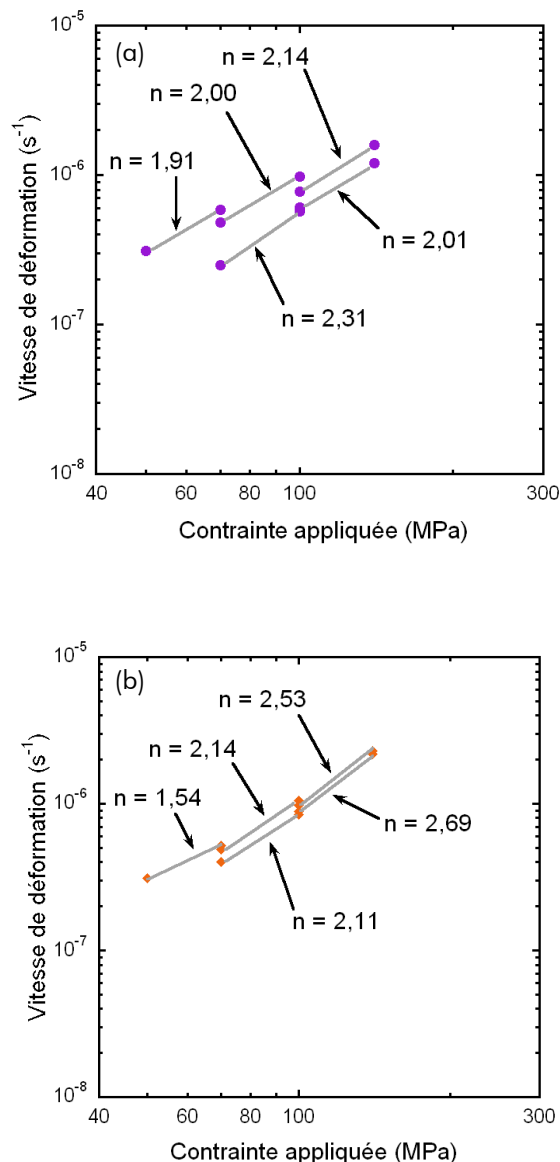
#### 5.4.2.2 Résultats pour une température d'essai de 1525°C

De manière analogue à l'étude des composites eutectiques binaires, la même série d'essais, à une température de 1 525°C, a été réalisée, afin de quantifier l'effet de la température sur les vitesses de déformation et sur les valeurs des exposants de sensibilité à la contrainte  $n$ . La figure 5.15 expose les évolutions des vitesses de déformation obtenues pour les eutectiques ternaires à 1 525°C. Les courbes d'évolution de la vitesse de déformation en

fonction du taux de déformation ont, encore une fois, la même allure que celle obtenue pour les essais précédents.



**Figure 5.15** Evolution, à 1 525°C, des vitesses de déformation en fonction du taux de déformation pour les composites eutectiques ternaires :  
 (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ , (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ .



**Figure 5.16** Evolution, à 1 525°C de la vitesse de déformation, en fonction de la contrainte appliquée, des systèmes ternaires :  
 (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ ,  
 (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ .

L'effet de la diminution de la vitesse de déformation au stade quasi-stationnaire, décrit au paragraphe précédent, est moins marqué qu'au cours des essais à 1450°C, mais est toujours présent. Cette observation confirme que le stade secondaire du fluage des composites eutectiques céramiques ternaires, à l'instar de celui des eutectiques binaires, est bien un état quasi-stationnaire, pour lequel la vitesse de déformation dépend du taux de déformation.

Le bilan de ces résultats montre clairement que le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  présente des vitesses de déformation plus élevées à 1 525°C que le composite



$\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ , alors que, lors des essais par sauts de contrainte à  $1450^\circ\text{C}$ , un comportement inverse est observé (voir figures 5.11 et 5.12).

Cette différence de comportement peut provenir :

- de la présence d'une troisième phase de zircone,
- ou de l'affinement de la microstructure constaté dans le cas du système ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ , par rapport au système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG. Celui-ci existe aussi pour les systèmes eutectiques à base de GdAP, mais est beaucoup moins marqué.

En effet, pour les systèmes binaires, c'est le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP qui présente des valeurs de vitesses de déformation plus faibles que le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, quelle que soit la température (voir paragraphe 5.3.2.2). Par contre, pour les systèmes ternaires correspondant, la situation s'inverse.

L'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée est représentée figure 5.16. Les valeurs calculées des exposants de sensibilité à la contrainte  $n$  sont rassemblées dans le tableau 5.9.

Composite	50 → 70 MPa	70 → 100 MPa	100 → 140 MPa
		100 → 70 MPa	140 → 100 MPa
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - YAG - $\text{ZrO}_2$	1,91	2,00	2,14
	–	2,31	2,01
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - GdAP - $\text{ZrO}_2$	1,54	2,14	2,54
	–	2,11	2,69

**Tableau 5.9** Valeurs des exposants de sensibilité à la contrainte obtenus à  $1450^\circ\text{C}$  pour les différents composites ternaires.

Pour les différents sauts concernant les mêmes intervalles de contraintes, les valeurs de  $n$  sont assez proches. Le mécanisme qui contrôle la déformation peut ainsi être considéré comme identique, quel que soit le taux de déformation, sur un intervalle de contraintes donné.

D'autre part, de manière similaire aux essais effectués à  $1450^\circ\text{C}$ , les comportements des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  sont différents. En effet, si pour le composite ternaire à base de grenat, l'exposant de sensibilité à la contrainte reste sensiblement constant sur tout l'intervalle de contraintes testé, dans le cas du composite à base de pérovskite, les valeurs de  $n$  augmentent lorsque la contrainte augmente.

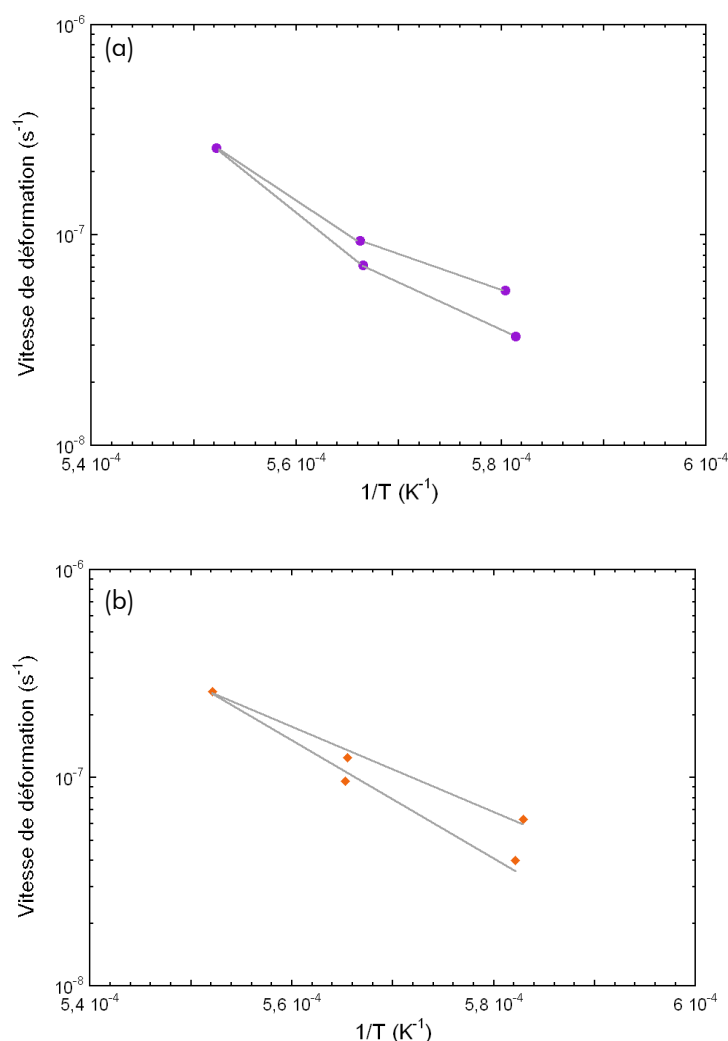
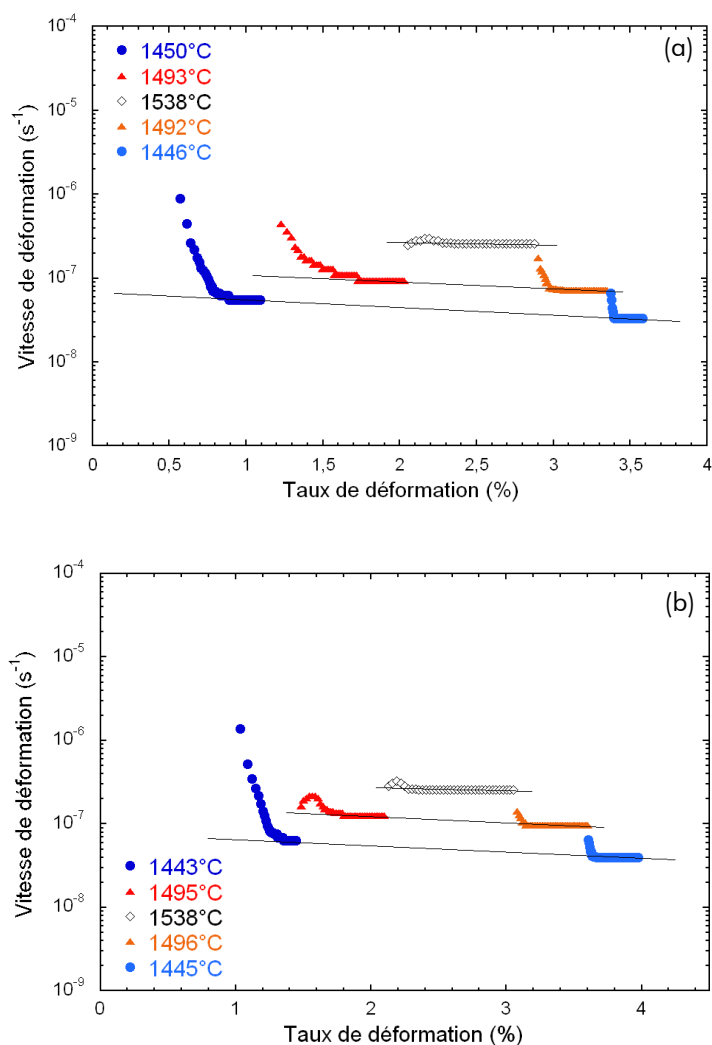
### 5.4.3 Essais par sauts de température

Les énergies d'activation relatives au fluage pour les deux composites eutectiques ternaires  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  ont été calculées avec la même

démarche expérimentale que pour les composites eutectiques binaires (voir paragraphe 5.3.3). Nous avons, pour ces deux composites, réalisé des essais par sauts de température sous des contraintes de 70 et 200 MPa, dans l'intervalle de température 1 440°C – 1 540°C.

#### 5.4.3.1 Cas des éprouvettes déformées sous une contrainte de 70 MPa

Les courbes relatives à la vitesse de déformation des composites eutectiques ternaires  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  en fonction du taux de déformation sont représentées en figure 5.17.



**Figure 5.17** Evolution, pendant un essai de fluage par sauts de température sous une contrainte de 70 MPa, des vitesses de déformation en fonction du taux de déformation pour les composites eutectiques ternaires : (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ , (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ .

**Figure 5.18** Evolution de la vitesse de déformation en fonction de l'inverse de la température pour les eutectiques ternaires déformés à 70 MPa : (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ , (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ .

Dans le cas du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ , le temps correspondant au premier palier réalisé est peut-être trop court, de sorte que le régime secondaire ne serait pas tout à fait atteint (voir figure 5.17b). Il en résulte une possible surestimation de la vitesse mesurée. En

tout état de cause, il aurait fallu effectuer un nouvel essai, en prolongeant le premier palier effectué à 1 440°C, mais le nombre d'éprouvettes limité ne nous a pas permis de réitérer celui-ci.

De manière similaire aux essais précédents, la diminution de  $\dot{\epsilon}_{II}(T_i)$ , lorsque le taux de déformation augmente, est à nouveau observée.

A partir des valeurs de vitesse de déformation, déterminées sur la figure 5.17, leur évolution est tracée, en fonction de l'inverse de la température (voir figure 5.18). Ces courbes mettent en évidence une différence de comportement entre les composites *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ . En effet, si pour le composite ternaire comportant une phase grenat, un changement de régime de déformation semble se produire aux alentours de 1 500°C (traduit par un changement de pente sur la figure 5.18a), un seul régime est constaté pour le composite à base de pérovskite. Que les sauts soient effectués en augmentant la température, ou en la diminuant, la régression des vitesses de déformation en fonction de l'inverse de la température par une seule droite donne des résultats acceptables (voir figure 5.18b).

Les valeurs calculées d'énergie d'activation, pour le composite eutectique ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  sont rassemblées dans le tableau 5.10.

Composite	1 440°C → 1 490°C	1 490°C → 1 540°C
	1 490°C → 1 440°C	1 540°C → 1 490°C
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - YAG - $\text{ZrO}_2$	401	627
	420	701

**Tableau 5.10** Valeurs, exprimées en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , des énergies d'activation mesurées au cours des essais par sauts de température sous une contrainte de 70 MPa pour le composite eutectique ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ .

Dans le cas du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ , les valeurs calculées pour chaque saut sont sans ambiguïté : la déformation plastique change de régime aux alentours de 1 500°C. L'énergie d'activation présente une valeur d'environ 400  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  en dessous de cette température et d'environ 650  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  au dessus. C'est un comportement similaire à celui observé dans le cas des composites eutectiques binaires  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG (voir paragraphe 5.3.3).

Pour le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ , étant donné l'incertitude sur la vitesse de déformation du premier palier de température, les énergies d'activation ont été calculées par deux approches. Tout d'abord, comme pour le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ , nous avons calculé l'énergie d'activation associée à chaque saut de température. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 5.11.

Une régression linéaire, par la méthode des moindres carrés a également été réalisée sur l'ensemble des vitesses de déformation impliquées dans la partie « chauffe » et celles de la

partie « refroidissement ». Les résultats sont également résumés dans le tableau 5.11. Comme l'indiquent les valeurs des coefficients de régression  $R^2$ , l'hypothèse de la présence d'un unique mécanisme de déformation, présentant une énergie d'activation comprise entre 400 et 500  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , au cours de cet essai par sauts de température sous une contrainte de 70 MPa, est confirmé.

Approche par sauts individuels		
	1 440°C → 1 490°C	1 490°C → 1 540°C
	1 490°C → 1 440°C	1 540°C → 1 490°C
Q ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	362	479
	414	574
Résultats du calcul par régression		
	1 440°C → 1 540°C	1 540°C → 1 440°C
Q ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	387	495
$R^2$	0,987	0,986

**Tableau 5.11** Valeurs, exprimées en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , des énergies d'activation calculées par deux approches différentes, au cours des essais par sauts de température sous une contrainte de 70 MPa pour le composite eutectique ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{GdAlO}_3$  -  $\text{ZrO}_2$ .

Ainsi, la présence d'une phase grenat ou pérovskite influence la déformation plastique des composites eutectiques ternaires. Cette différence est commune à tous les composites eutectiques, binaires et ternaires. En effet, pour les composites eutectiques binaires  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG, un changement de régime a été détecté, à la même température que pour le composite ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ .

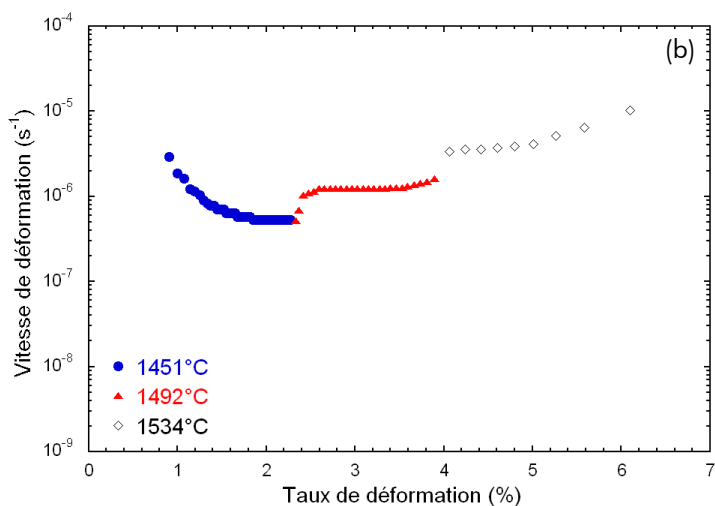
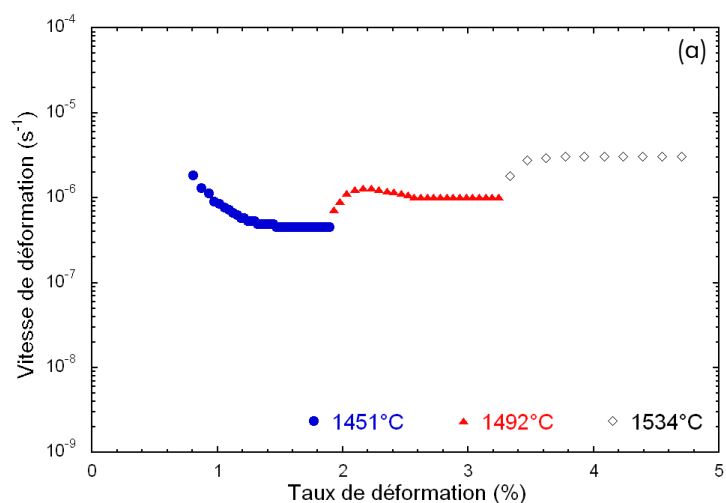
De plus, le composite binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP et le composite ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  présentent également un comportement similaire, avec, d'après les essais par sauts de température sous une contrainte de 70 MPa, un seul mécanisme de déformation actif sur toute la plage de température testée.

Il est important de souligner que la présence de zircone joue un rôle mineur sur la déformation plastique. En effet, elle n'intervient pas sur le comportement global des composites eutectiques ternaires, puisque ceux-ci présentent des vitesses de déformation comparables à celles des composites eutectiques binaires. Cependant, au moins dans le cas du composite ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ , la présence de zircone a une influence sur les valeurs d'énergie d'activation. Celles-ci sont, effectivement, légèrement plus élevées que les énergies d'activation mesurées pour le composite eutectique binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG.

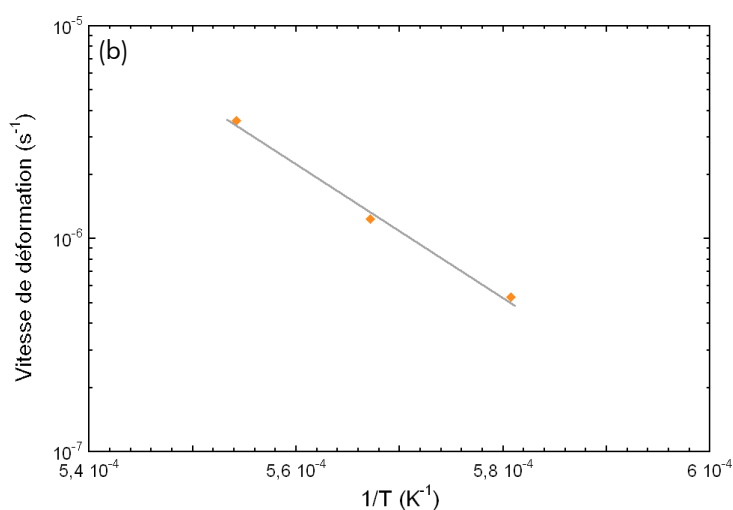
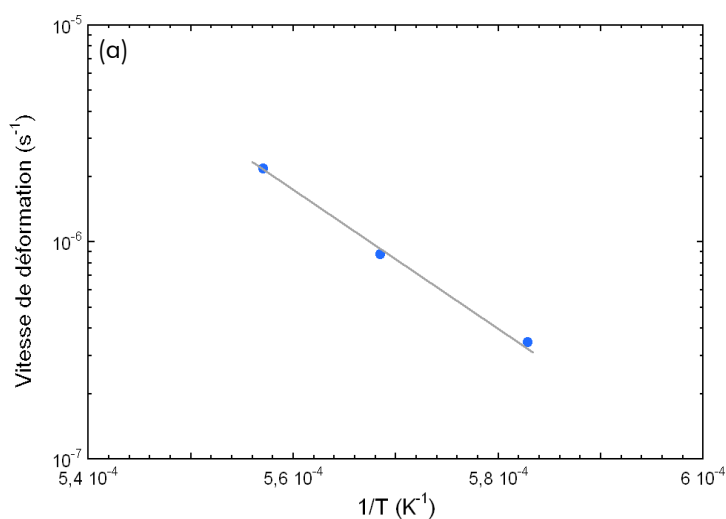
### 5.4.3.2 Cas des éprouvettes déformées sous une contrainte de 200 MPa

Dans le but d'observer un effet de la contrainte sur les énergies d'activation, et donc sur les mécanismes de déformation, une série d'essais par sauts de température sous une contrainte de 200 MPa a été réalisée, comme pour les composites eutectiques binaires. Les essais par sauts de contrainte ont, en effet, montré que les mécanismes de déformation évoluent avec la contrainte appliquée.

Trois paliers de température ont été effectués à 1 440°C, 1 490°C et 1 540°C, sous une contrainte de 200 MPa. Les résultats de cette série d'essais sont reportés figure 5.19.



**Figure 5.19** Evolution, pendant un essai de fluage par sauts de température sous une contrainte de 200 MPa, des vitesses de déformation en fonction du taux de déformation pour les composites eutectiques ternaires : (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG - ZrO<sub>2</sub>, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP - ZrO<sub>2</sub>.



**Figure 5.20** Evolution de la vitesse de déformation en fonction de l'inverse de la température pour les eutectiques ternaires déformés à 200 MPa : (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG - ZrO<sub>2</sub>, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP - ZrO<sub>2</sub>.

L'allure des courbes est similaire à celle observée pour les essais précédents. Par contre, pour le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ , l'essai a entraîné un endommagement de l'éprouvette, qui se traduit, sur la figure 5.19b, par une augmentation de la vitesse de déformation, importante en fin d'essai. Notons par ailleurs que les premières traces d'endommagement apparaissent dès 4% de déformation. Cet endommagement est assez pénalisant pour le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ , puisque sa ruine intervient après à peine quelques pourcents de déformation. Néanmoins, le calcul des énergies d'activation, associées aux mécanismes de déformation est toujours possible, en utilisant les premières valeurs de vitesse de déformation obtenues pour le troisième palier.

L'évolution de la vitesse de déformation au stade secondaire en fonction de l'inverse de la température est représentée sur la figure 5.20. Dans le cas du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ , l'utilisation des premières valeurs de vitesse de déformation relatives au troisième palier permet de calculer une énergie d'activation cohérente avec les résultats obtenus précédemment. Contrairement à ce qui a été observé pour les essais par sauts de température, sous une contrainte de 70 MPa (voir figure 5.18b), aucun changement de régime de déformation ne semble se produire au cours de ces essais effectués sous une contrainte élevée.

La figure 5.20 reflète cette différence, puisque, que ce soit pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ , les points s'alignent plutôt bien. Cet alignement des points expérimentaux indique qu'un seul régime de déformation est actif dans toute la plage de température testée. Les valeurs d'énergies d'activation, calculées par régression à partir de la figure 5.20, pour les différents composites eutectiques ternaires sont rassemblées dans le tableau 5.12.

Composite	Résultats du calcul par régression	
	Q ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - YAG - $\text{ZrO}_2$	599	0,993
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - GdAP - $\text{ZrO}_2$	600	0,992

**Tableau 5.12** Valeurs, exprimées en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , des énergies d'activation mesurées au cours des essais par sauts de température sous une contrainte de 200 MPa pour les composites eutectiques ternaires.

Comme l'indiquent les valeurs des coefficients de régression R<sup>2</sup>, reportés dans le tableau 5.12, l'hypothèse de la présence d'un unique mécanisme de déformation au cours de ces essais par sauts de température sous une contrainte de 200 MPa semble correcte. De plus, dans le cas du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ , les valeurs d'énergie d'activation calculées, proches de  $600 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , se rapprochent des valeurs calculées au cours des essais par sauts de température sous 70 MPa, pour les températures élevées (voir tableau 5.6). D'après ces valeurs, il est imaginable qu'il s'agisse d'un seul et même mécanisme de déformation.

Ainsi, ce mécanisme de déformation, présentant une énergie d'activation d'environ  $600 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , s'active à haute température si la contrainte est faible. Dans le cas où la contrainte appliquée est plus importante, il est activé dans toute la gamme de températures.

La déformation du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  correspond à une situation différente. En effet, l'énergie d'activation calculée pour l'essai par sauts de température sous une contrainte de 200 MPa est proche de  $600 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cette valeur est plus élevée que celle mesurée pour les essais par sauts de température effectués sous une contrainte de 70 MPa (voir tableau 5.11), mais se rapproche des valeurs calculées pour le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP (voir tableau 5.6).

## 5.5 Bilan du Chapitre 5

Les résultats, présentés dans ce chapitre, ont concerné l'étude expérimentale du fluage des six composites eutectiques *in situ* sélectionnés à l'issue du chapitre 3.

Les essais par sauts de contrainte révèlent, au niveau des systèmes binaires, que l'exposant de sensibilité à la contrainte augmente avec la contrainte appliquée, à  $1450^\circ\text{C}$ , variant de valeurs proches de 1 à des valeurs proches de 3. A  $1525^\circ\text{C}$ , la dépendance de  $n$  vis-à-vis de la contrainte est beaucoup moins marquée, et les valeurs des exposants de sensibilité à la contrainte sont, globalement, compris entre 2,5 et 3.

Les essais par sauts de température indiquent, toujours pour les systèmes eutectiques binaires, une différence de comportement entre les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG, d'une part, et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP, d'autre part. Pour une contrainte imposée de 70 MPa, les deux systèmes à base de grenat se déforment selon deux régimes de déformation, associés à des énergies d'activation proches de 350 et  $650 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (respectivement à une température inférieure ou supérieure à  $1500^\circ\text{C}$ ). A la même contrainte, le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP ne présente *a priori* qu'un seul régime de déformation, dont l'énergie d'activation est de l'ordre de 500 à  $600 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . A 200 MPa, les trois systèmes binaires ne présentent qu'un seul régime de déformation, dont l'énergie d'activation est légèrement inférieure à  $600 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

D'autre part, les systèmes ternaires  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  ont montré des comportements très similaires à ceux de leurs équivalents binaires, que ce soit en termes de vitesses de déformation, ou bien en termes de mécanismes. Ces systèmes ternaires présentent, en effet, des valeurs de  $n$  et  $Q$  similaires, dans des conditions données, à celles de leurs équivalents binaires.

Enfin, le composite eutectique *in situ* ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG -  $\text{ZrO}_2$  montre des performances en retrait par rapport aux autres systèmes testés.

# Chapitre 6 : Interprétation du comportement en fluage des céramiques eutectiques

## 6.1 Objectifs du chapitre

Les résultats des essais de fluage ont été présentés au chapitre précédent. Ce chapitre vise à proposer une interprétation des résultats expérimentaux qui ont été acquis. L'analyse portera tout d'abord sur les systèmes binaires, avec pour objectif de comprendre les changements de régime de déformation détectés au cours des essais mécaniques. Nous chercherons également à déterminer l'influence des phases eutectiques sur le comportement global des composites *in situ* binaires, ainsi que celle de la zircone sur la résistance au fluage des systèmes ternaires.

Au cours de cette discussion, nous présenterons des résultats expérimentaux supplémentaires, obtenus au niveau des microstructures de déformation observées par microscopie électronique par transmission, et permettant de confirmer ou d'infirmer les hypothèses émises à partir des courbes expérimentales de fluage.

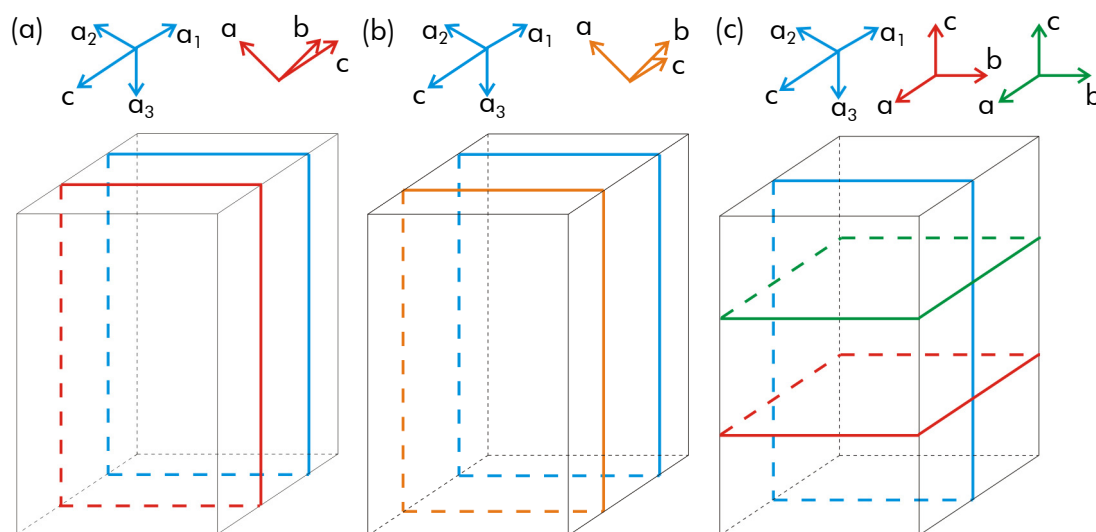
## 6.2 Résumé des résultats expérimentaux

En préambule aux interprétations, il est utile de faire quelques rappels concernant la cristallographie des éprouvettes déformées, et de résumer les paramètres thermo-mécaniques, déterminés au cours des essais de fluage (exposant de sensibilité à la contrainte  $n$ , et énergie d'activation  $Q$ ).



### 6.2.1 Orientation des éprouvettes de fluage

La découpe des éprouvettes a été réalisée de manière à ce que la direction de solidification et la direction de sollicitation coïncident. Ainsi, les directions de croissance des différentes phases ayant été déterminées [Mazerolles, 2008b] (voir tableau 1.2), les orientations cristallographiques de chaque phase de nos éprouvettes de fluage sont connues. Celles-ci sont représentées en figure 6.1. Le réseau de l'alumine apparaît en bleu, celui de la phase grenat en rouge, celui de la phase pérovskite en orange, et celui de la zirconite en vert. Un plan de type (001) (ou (0001) pour l'alumine) est également représenté pour chaque phase sur la figure 6.1.



**Figure 6.1** Orientations cristallographiques des éprouvettes de fluage par rapport à la direction de sollicitation (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - grenat, (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - pérovskite, (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - grenat -  $\text{ZrO}_2$ . La direction de sollicitation est verticale.

Quel que soit le système eutectique considéré, la phase alumine est toujours orientée de manière à ce que le plan basal soit vertical, c'est-à-dire que le plan basal contient la direction de sollicitation.

### 6.2.2 Paramètres thermo-mécaniques

#### 6.2.2.1 Exposant de sensibilité à la contrainte $n$

Le tableau 6.1 rassemble, pour les composites eutectiques *in situ* binaires, les valeurs moyennes des exposants de sensibilité à la contrainte déterminés au cours des essais de fluage par sauts de contrainte. Ces moyennes ont été calculées à partir des différentes valeurs des exposants obtenues, pour chacun des sauts réalisés, sur un même intervalle de contraintes. Pour les trois systèmes étudiés, elles présentent une évolution identique : une nette augmentation avec la contrainte appliquée se manifeste pour les essais menés à  $1\,450^\circ\text{C}$ , alors qu'une valeur quasi constante, voisine de 2, est observée pour ceux réalisés à  $1\,525^\circ\text{C}$ .

Composite	Température (°C)	Intervalle de contrainte (MPa)			
		50 → 70	70 → 100	100 → 140	140 → 200
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG	1 450	–	1,14	2,06	2,93
	1 525	–	2,10	1,83	2,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ErAG	1 450	–	1,20	2,10	2,75
	1 525	–	2,48	2,56	2,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP	1 450	–	1,10	1,90	2,66
	1 525	–	1,94	2,33	2,12

**Tableau 6.1** Valeurs des exposants de sensibilité à la contrainte déterminées pour les différents systèmes eutectiques binaires.

Les valeurs moyennes des exposants de sensibilité à la contrainte déterminées au cours des essais de fluage par sauts de contrainte, sur les systèmes eutectiques ternaires, sont rassemblées dans le tableau 6.2.

Composite	Température (°C)	Intervalle de contrainte (MPa)			
		50 → 70	70 → 100	100 → 140	140 → 200
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG - ZrO <sub>2</sub>	1 450	2,15	2,14	2,47	–
	1 525	1,91	2,16	2,08	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ErAG - ZrO <sub>2</sub>	1 450	1,79	1,96	2,27	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP - ZrO <sub>2</sub>	1 450	1,75	2,02	2,90	–
	1 525	1,54	2,13	2,62	–

**Tableau 6.2** Valeurs des exposants de sensibilité à la contrainte déterminées pour les différents systèmes eutectiques ternaires.

Aussi bien pour les systèmes binaires que ternaires, l'ensemble de ces valeurs de  $n$  est *a priori* incompatible avec une déformation plastique totalement contrôlée par des mécanismes de diffusion, notamment à haute température et sous forte contrainte. Les mécanismes classiques de déformation plastique indiquent, en effet, que pour une déformation due à de la diffusion en volume (fluage Nabarro - Herring) ou de la diffusion aux joints de grains (fluage Cobble), la vitesse de déformation résultante est linéairement proportionnelle à la contrainte appliquée [Nabarro, 1967 ; Poirier, 1985]. Dans notre cas, la

possibilité de mécanismes de glissement aux joints étant limitée par la forte cohésion des interfaces (voir tableau 1.2), le fluage des céramiques eutectiques *in situ* est probablement contrôlé par des mouvements de dislocations. Ces mécanismes qui induisent des vitesses de déformation proportionnelles à la densité de dislocations mobiles et à leur vitesse (relation d'Orowan), produisent typiquement des exposants de sensibilité à la contrainte supérieurs à 3 [Poirier, 1985]. De telles valeurs de  $n$  ont été fréquemment observées pour les céramiques monocristallines, telles que l'alumine [Cannon, 1983 ; Corman, 1991].

### 6.2.2.2 Energie d'activation $Q$

Le tableau 6.3 rassemble les valeurs des énergies d'activation mesurées au cours des essais de fluage par sauts de température, sous des contraintes de 70 et 200 MPa.

Composite	Essai sous 70 MPa		Essai sous 200 MPa
	1 440 → 1 490°C	1 490 → 1 540°C	1 440 → 1 540°C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG	374	668	590
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ErAG	296	607	570
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP	569		565
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG - ZrO <sub>2</sub>	411	664	599
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP - ZrO <sub>2</sub>	457		600

**Tableau 6.3** Valeurs des énergies d'activation déterminées, en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , pour les différents systèmes eutectiques, lors des essais par sauts de contrainte à 70 et 200 MPa.

Les valeurs d'énergie d'activation mesurées mettent en évidence, selon les systèmes eutectiques, des comportements différents :

- Les systèmes comportant une phase grenat, binaires et ternaire, présentent un changement de régime de déformation vers 1 500°C, sous une contrainte de 70 MPa, et l'énergie d'activation du régime de déformation à plus haute température ( $T > 1\,500^\circ\text{C}$ ) est proche de l'énergie d'activation déterminée au cours des essais réalisés sous une contrainte de 200 MPa,
- Aucun changement de régime de déformation n'a été détecté dans le cas des composites à base de pérovskite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP - ZrO<sub>2</sub>,
- Les systèmes ternaires Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG - ZrO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP - ZrO<sub>2</sub> présentent des énergies d'activation semblables à basse température et à basse contrainte, ce qui peut indiquer un mécanisme de déformation similaire dans ces conditions.

## 6.3 Analyse de la déformation des systèmes eutectiques binaires

Les eutectiques élaborés présentent des caractéristiques différentes au niveau microstructural (dimensions, morphologie des domaines de phases) ou au niveau cristallographique, en associant une phase de structure différente (grenat ou pérovskite) à l'alumine  $\alpha$ . Avant d'aborder la compréhension des mécanismes mis en jeu au cours de la déformation plastique, nous avons cherché, dans un premier temps, à déterminer l'influence, à l'échelle macroscopique, de ces paramètres microstructuraux et structuraux sur le comportement en fluage à partir des résultats expérimentaux rappelés dans le paragraphe précédent.

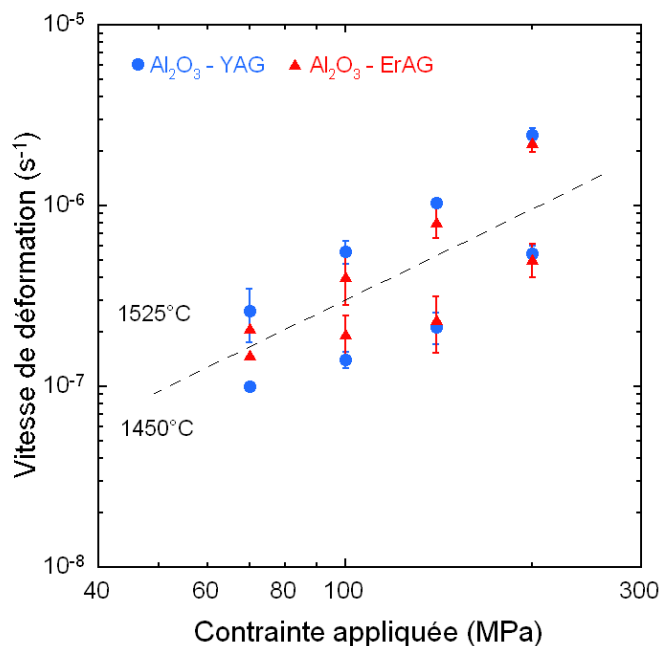
### 6.3.1 Influence des caractéristiques microstructurales et cristallographiques des phases constituantes

#### 6.3.1.1 Rôle de la taille de la microstructure

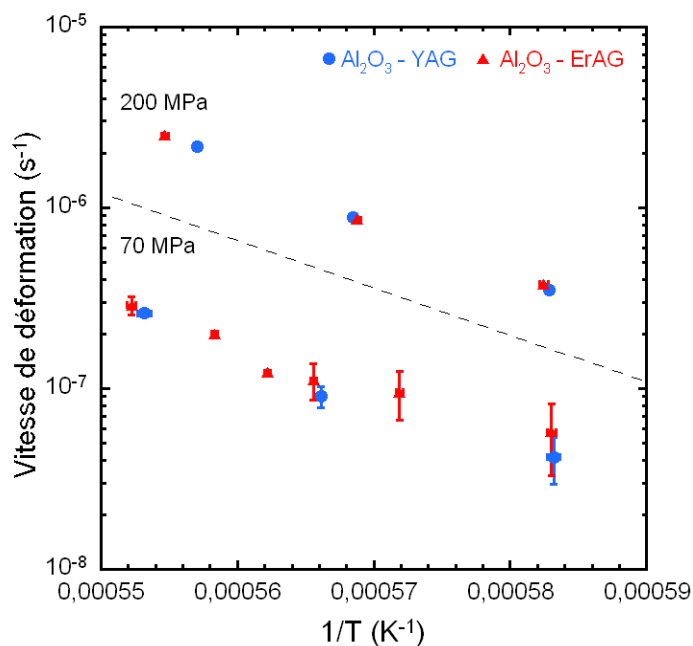
Pour étudier le rôle spécifique de la microstructure, il serait souhaitable de disposer de microstructures de dimensions différentes pour un même système. Or, les moyens d'élaboration utilisés ne permettent pas l'obtention, grâce à des vitesses de tirage plus élevées, de microstructures interconnectées homogènes de plus fines dimensions (voir paragraphe 1.3.1.3). Par conséquent, afin de mettre en évidence l'effet de la taille de la microstructure, nous avons choisi de comparer les réponses en fluage des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG. Ces deux systèmes eutectiques sont constitués d'une phase alumine  $\alpha$  et d'une phase de type grenat (très similaire, d'un point de vue cristallographique, pour les deux éléments Y et Er). Ils présentent des microstructures aux caractéristiques différentes (voir figures 3.44 et 3.46) : les dimensions des domaines de phases sont de l'ordre de 10 à 15  $\mu\text{m}$  pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG et de 3 à 5  $\mu\text{m}$  pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG.

Les résultats des essais de fluage des systèmes eutectiques binaires  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG sont rappelés figures 6.2 et 6.3.

Les vitesses de déformation de ces deux composites *in situ* sont assez semblables, même si, à haute température, le système à base d'erbium présente des vitesses de déformation légèrement inférieures à celle du système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG. De plus, les évolutions des vitesses de déformation de ces deux systèmes, vis-à-vis de la contrainte appliquée et de la température, sont très similaires (voir tableaux 6.1 et 6.3), ce qui indique bien une influence limitée de la taille de la microstructure sur la réponse en fluage des systèmes eutectiques.



**Figure 6.2** Vitesses de déformation des systèmes binaires  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG mesurées au cours des essais par sauts de contrainte<sup>1</sup>.



**Figure 6.3** Vitesses de déformation des systèmes binaires  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG mesurées au cours des essais par sauts de température.

Il est à noter que, dans certains cas, une nette augmentation des vitesses de déformation, pour le système eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, a été rapportée lorsque les dimensions de la microstructure décroissent [Ramirez-Rico, 2006]. Cette accélération de la déformation est attribuée principalement à la déformation contrôlée par la diffusion, qui devient prépondérante pour des grains fins [Nabarro, 1967]. Cependant, cet effet n'est réellement appréciable que pour des microstructures dont les domaines de phases possèdent des dimensions largement inférieures au micromètre, dimensions qu'il n'était pas possible d'obtenir avec les moyens d'élaboration utilisés au cours de cette étude (four à image).

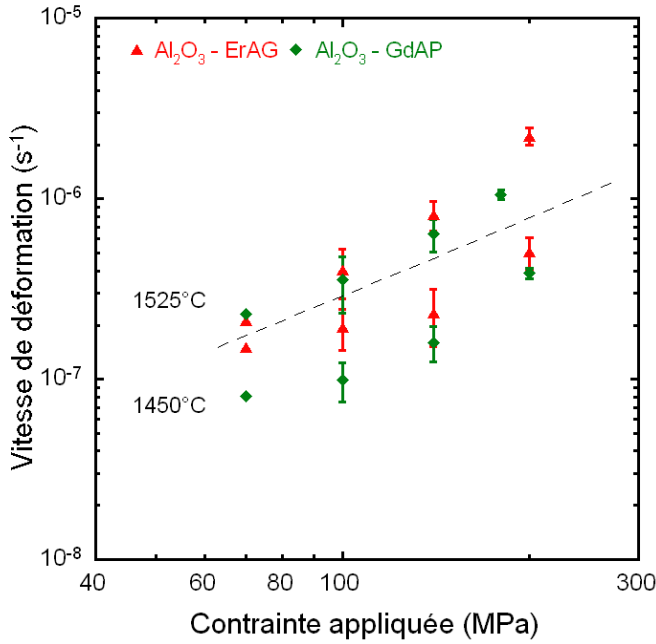
### 6.3.1.2 Influence de la phase associée à l'alumine

Pour identifier l'influence de la nature cristallographique de la phase associée à l'alumine, les comportements des systèmes eutectiques  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP seront comparés. Ces deux systèmes, qui associent, respectivement, une phase grenat et une phase pérovskite à l'alumine, présentent des microstructures de morphologie et de taille comparables (voir figures 3.46 et 3.48).

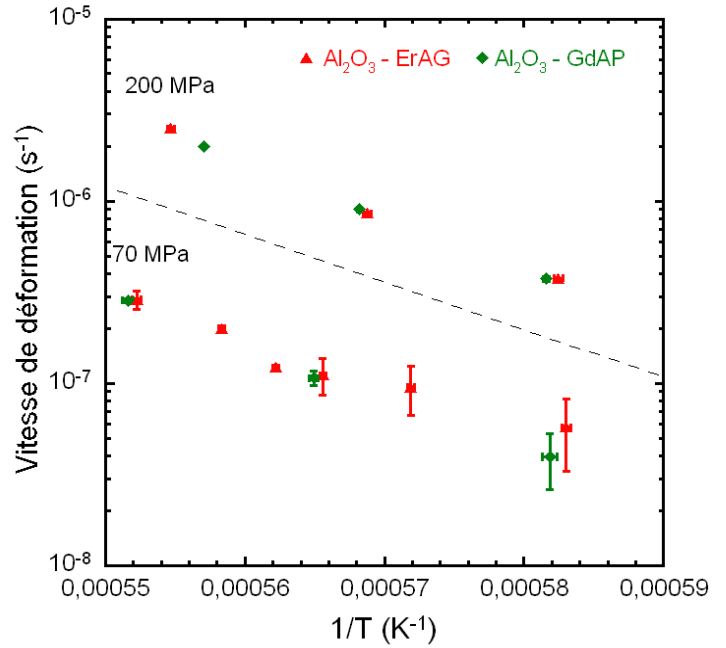
Les résultats des essais de fluage des eutectiques binaires  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP sont rappelés figures 6.4 et 6.5. Pour ces deux compositions, les vitesses de

<sup>1</sup> Afin de simplifier la lecture des figures du chapitre 6, seule une vitesse de déformation moyenne, calculée à partir des vitesses mesurées pour tous les paliers réalisés dans les mêmes conditions, a été représentée.

déformation mesurées, à conditions égales, sont du même ordre de grandeur. On note toutefois un écart à basse contrainte et/ou basse température, bien visible sur la figure 6.5. Cet écart correspond à la différence d'énergie d'activation mise en évidence dans ces conditions ( $\sigma = 70$  MPa,  $T < 1\,500^\circ\text{C}$ ) avec  $Q \sim 300$  kJ.mol<sup>-1</sup> pour le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG, et plus de 550 kJ.mol<sup>-1</sup> pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP. Globalement, le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP présente toutefois des vitesses de déformation légèrement inférieures.



**Figure 6.4** Vitesses de déformation des systèmes binaires Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP mesurées au cours des essais par sauts de contrainte.



**Figure 6.5** Vitesses de déformation des systèmes binaires Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP mesurées au cours des essais par sauts de température.

En considérant le rapport température d'essai sur température de fusion, cette différence entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG est d'avantage mise en évidence. En effet, comme l'indiquent les valeurs résumées dans le tableau 6.4, les températures d'essais, rapportées à la température eutectique, correspondent à des températures relatives plus élevées pour le composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP.

Composite	T <sub>eutectique</sub> (°C)	Température relative pour	
		1 450°C	1 525°C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ErAG	1810	0,82 T <sub>eut.</sub>	0,86 T <sub>eut.</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP	1710	0,86 T <sub>eut.</sub>	0,90 T <sub>eut.</sub>

**Tableau 6.4** Valeurs des températures relatives correspondant aux températures d'essais pour les composites eutectiques binaires.

Ainsi, une comparaison normalisée de ces deux composites eutectiques binaires nécessite de prendre en compte les valeurs des vitesses de déformation pour des températures relatives équivalentes. Dans le cas présent, comme indiqué dans le tableau 6.4, les essais de fluage comparables sont ceux réalisés à 1 525°C pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG, et 1 450°C pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP. Ces essais de fluage mettent ainsi en évidence une meilleure résistance relative du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP par rapport aux deux autres composites. En effet, pour une contrainte de 70 MPa, et une température relative de  $0,86 \times T_{\text{eut}}$ , la figure 6.4 indique, pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG,  $\dot{\epsilon}_{\text{II}} = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , alors que, dans le cas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP,  $\dot{\epsilon}_{\text{II}} = 8,1 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ .

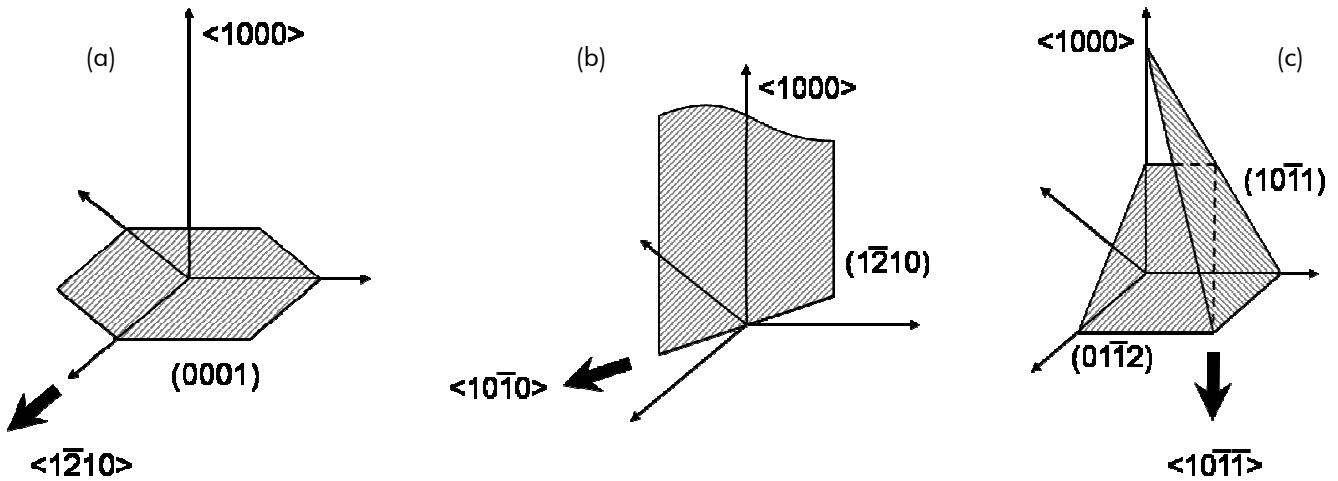
Si, comme nous venons de l'exposer, la vitesse de déformation de ces matériaux dépend peu des caractéristiques structurales des phases eutectiques associées à  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les mécanismes de déformation mis en jeu semblent différer selon le domaine de température ou de contrainte imposé. L'évolution du paramètre  $n$ , similaire quelle que soit la phase associée à l'alumine (voir tableau 6.1), pourrait indiquer que la phase alumine  $\alpha$  pilote probablement la déformation plastique de l'éprouvette. Dans le cas du système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, cela se traduit par un régime de déformation actif à basse température ( $T < 1\ 500^\circ\text{C}$ ) et à basse contrainte, et un autre régime de déformation actif aux températures plus élevées ( $T > 1\ 500^\circ\text{C}$ ) et/ou sous forte contrainte.

Cette hypothèse du contrôle de la déformation du composite par la phase alumine est également confortée dans le cas de l'eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG si l'on considère les températures d'activation des systèmes de glissement de chacune des phases constituantes :

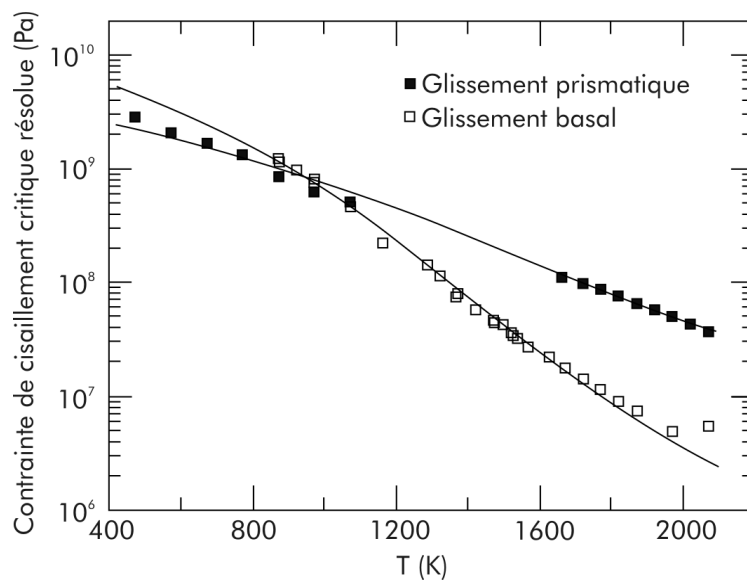
- Pour la structure grenat, le glissement de dislocations n'a été mis en évidence que pour des températures supérieures à 1 500°C [Corman, 1993 ; Karato, 1994],
- Dans le cas de l'alumine, le système de glissement basal du saphir est activable à des contraintes raisonnables (de l'ordre d'une centaine de MPa) dès 1 100°C [Castaing, 1997], conditions vérifiées lors de nos essais.

Nous rappellerons que la déformation plastique de l'alumine est assurée par trois systèmes de glissement (figure 6.6) :

- Le système de glissement basal  $\langle 1\bar{2}10 \rangle \{0001\}$  qui est le principal système de glissement pour des températures supérieures à 700°C [Castaing, 1997], ainsi que le montre l'évolution en fonction de la température de la contrainte de cisaillement critique résolue dans ce plan de glissement (voir figure 6.7),
- Le système de glissement prismatique  $\langle 10\bar{1}0 \rangle \{1\bar{2}10\}$  qui est le plus favorable en dessous de 700°C, mais pour des contraintes très élevées [Lagerlöf, 1994 ; Castillo Rodríguez, 2008] (voir figure 6.7),
- Les systèmes de glissement pyramidaux, avec un vecteur de Burgers de type  $1/3\langle 10\bar{1}1 \rangle$ , dans les plans  $\{01\bar{1}2\}$  ou  $\{10\bar{1}1\}$ .



**Figure 6.6** Représentation schématique des systèmes de glissement de l'alumine  $\alpha$  (le plan de glissement est hachuré, la direction de glissement est représentée par une flèche épaisse) :  
 (a) système de glissement basal – (b) système de glissement prismatique – (c) systèmes de glissement pyramidaux.



**Figure 6.7** Evolution de la contrainte de cisaillement critique résolue nécessaire aux glissements basal et prismatique en fonction de la température [Castillo Rodríguez, 2008].

A ce point de l'étude, il apparaît difficile d'avoir une interprétation plus avancée des courbes de fluage qui permettrait de comprendre le rôle joué par chacune des phases au sein de chaque eutectique. Une étude MET des microstructures déformées a donc été entreprise, afin d'obtenir des informations à l'échelle locale sur les mécanismes intervenant au cours de la déformation.

Nous présenterons dans le paragraphe suivant les observations réalisées sur le système eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, et une interprétation de celles-ci, en relation avec les résultats expérimentaux de fluage. Les différences ou les similitudes de comportement avec les



eutectiques associant l'alumine à une phase pérovskite seront ensuite présentées dans le cadre des observations réalisées sur le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP.

### 6.3.2 Eutectiques $\text{Al}_2\text{O}_3$ - LnAG : cas du système $\text{Al}_2\text{O}_3$ - YAG

#### 6.3.2.1 Approche microscopique

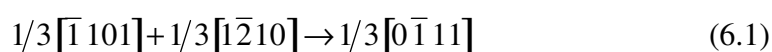
Étant donné le protocole utilisé pour déterminer les paramètres  $n$  et  $Q$ , à savoir sauts de contrainte de 50 à 200 MPa et sauts de température, les études microstructurales ont porté en premier lieu sur des échantillons déformés à forte contrainte et haute température (pour lesquels  $n \sim 3$  et  $Q \sim 650$  kJ/mol).

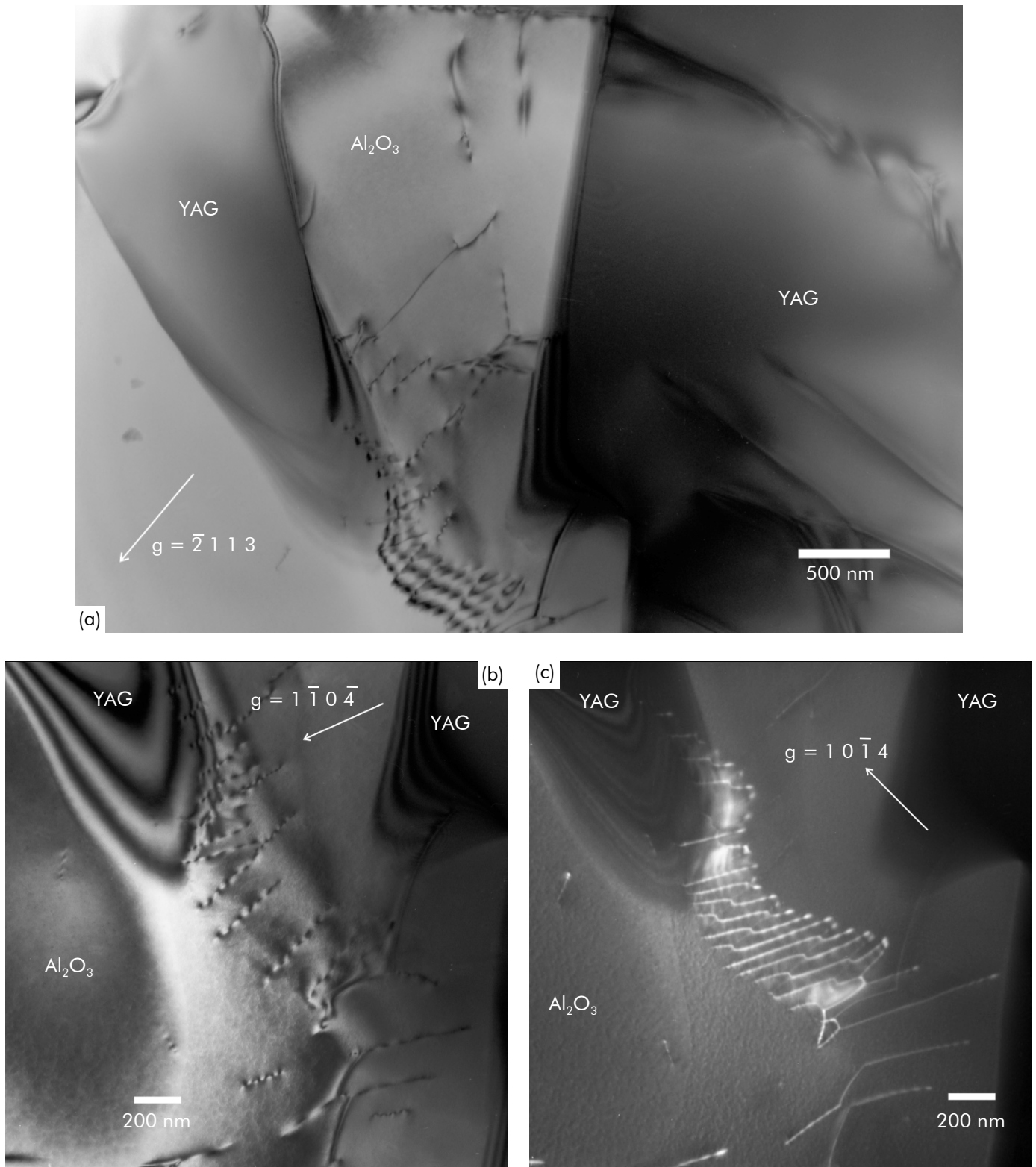
L'analyse microstructurale la plus complète a porté sur des lames minces issues d'éprouvette  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG déformée par sauts de contrainte, à une température de 1450°C, et dont l'évolution de la vitesse de déformation, en fonction du taux de déformation, est représentée sur la figure 5.3a.

Les micrographies mettent en évidence des densités de dislocations très différentes pour chacune des phases eutectiques. Par exemple, la figure 6.8 montre un réseau de dislocations, au sein de la phase alumine, à proximité d'une interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Ce réseau est proche d'une interface très courbée et dans une région où la distance entre deux domaines de phase YAG est faible. Dans le reste du domaine d'alumine, d'autres dislocations sont présentes, mais moins nombreuses, traduisant une hétérogénéité de la densité de dislocations au sein de cette phase. Ces hétérogénéités pourraient provenir, au vu de la configuration observée sur la figure 6.8a, de concentrations de contraintes dans certaines zones de la microstructure. On remarque également que la phase YAG présente très peu de dislocations.

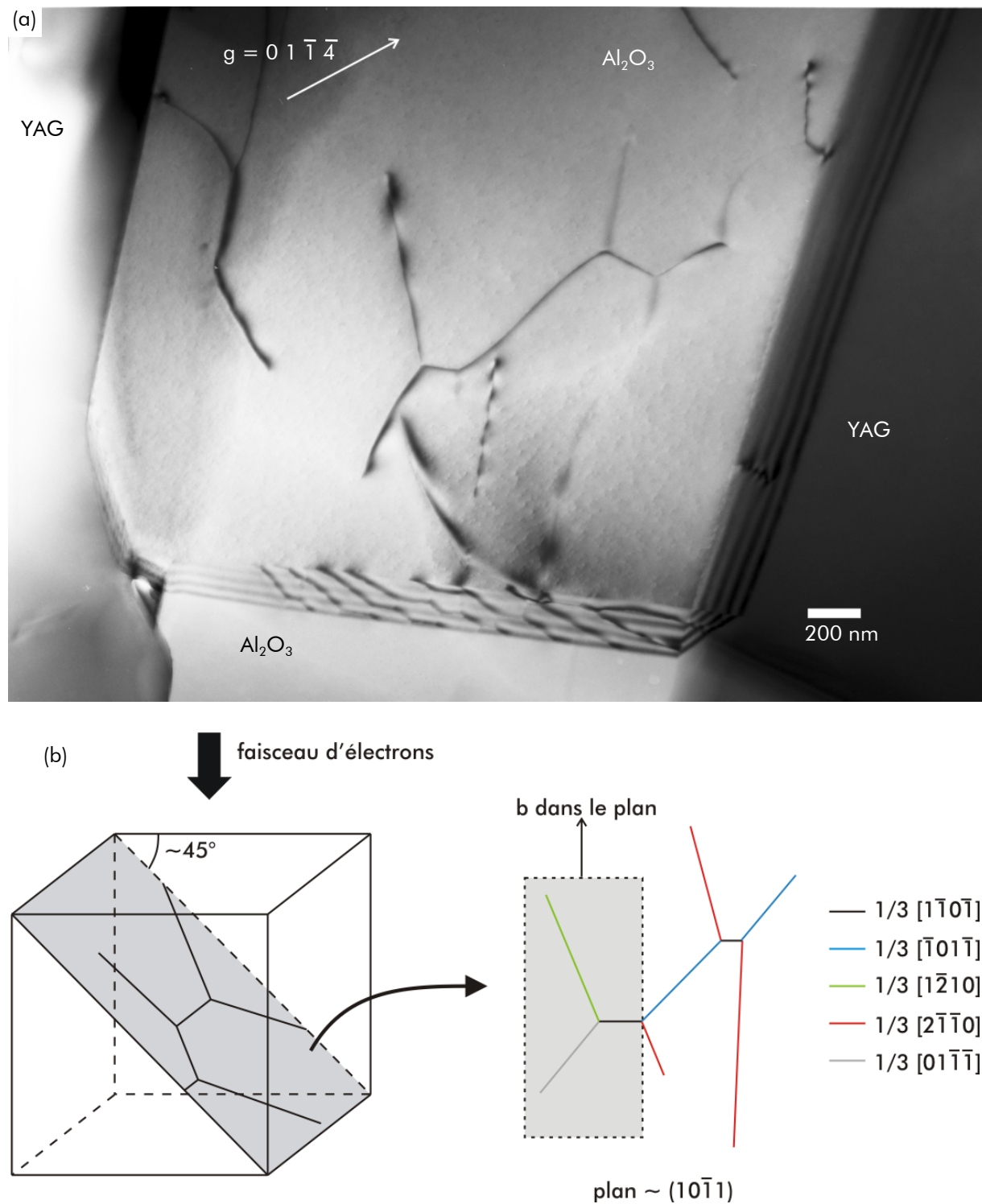
Les dislocations du réseau sont de type basal. Cependant, elles ne sont pas situées dans un plan basal bien défini. Les vues à plus fort grossissement du réseau (figures 6.8b et c) montrent que ce réseau contient plusieurs familles de dislocations : pour une condition de diffraction en deux ondes, les dislocations avec un vecteur de Burgers égal à  $\vec{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$  sont éteintes sur la micrographie présentée en figure 6.8b, et les dislocations avec  $\vec{b} = 1/3 \langle 1\bar{2}10 \rangle$  sont éteintes sur la micrographie en champ sombre présentée en figure 6.8c.

D'autres arrangements de dislocations sont présents, comme celui représenté en figure 6.9a. Cette région de l'alumine présente par ailleurs un joint de macles de croissance (voir paragraphe 1.3.2 et figure 1.11). Les dislocations présentes dans l'arrangement sont de type basal et pyramidal. Elles sont situées dans un plan proche d'un plan  $(10\bar{1}1)$  (voir figure 6.9b). Cependant, seuls trois vecteurs de Burgers sont contenus dans le plan. Ce type de réactions entre dislocations basales et pyramidales a été observé dans l'alumine [Heuer, 1984], et s'exprime par la relation suivante :





**Figure 6.8** Micrographie MET d'un réseau de dislocations basales dans la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , contre une interface courbe : vue générale (a), vues à plus fort grossissement : une partie des dislocations du réseau est en condition d'extinction (b) ; d'autres dislocations du réseau sont en condition d'extinction (c : micrographie en champ sombre).



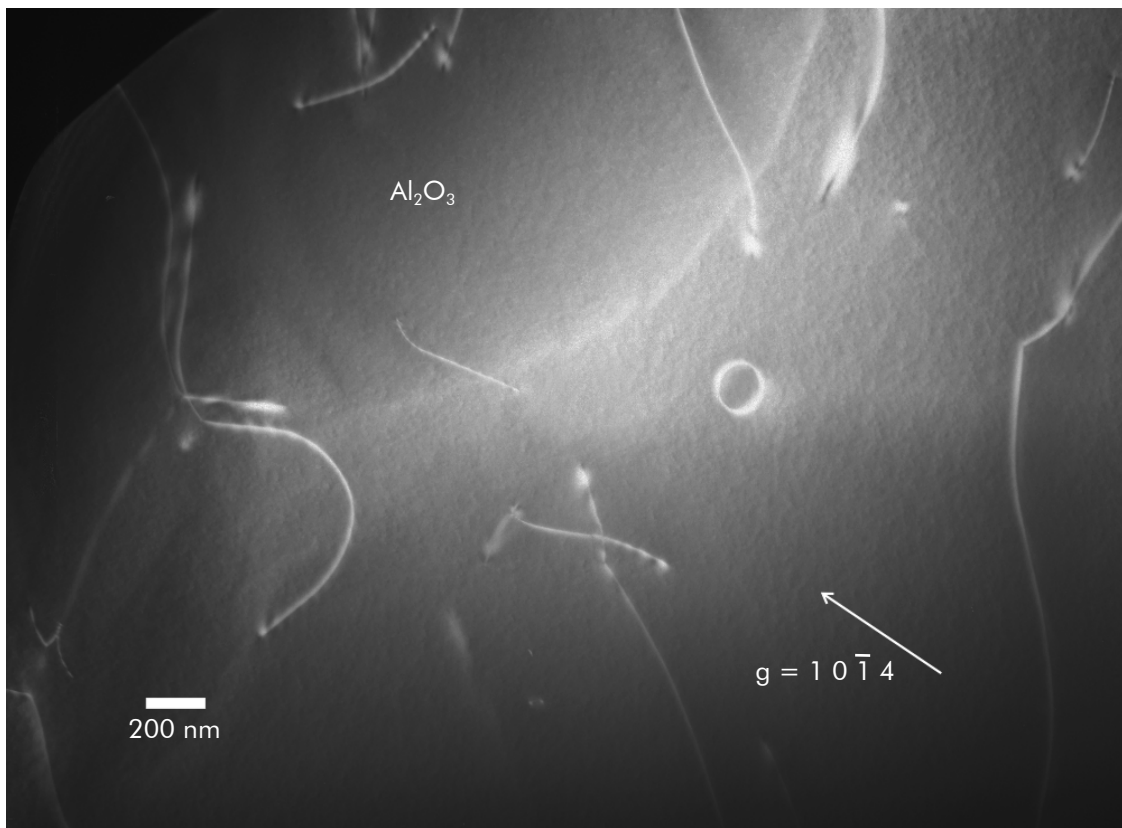
**Figure 6.9** (a) Micrographie en champ clair montrant une structure de dislocations dans la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b) Analyse des vecteurs de Burgers de la structure présentée ci-contre.

Cette réaction met en jeu des processus de montée, et donc l'intervention de processus diffusionnels, ce qui est cohérent avec la valeur d'énergie d'activation mesurée pour les températures supérieures à  $1500^\circ\text{C}$  pour ce système :  $668 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (voir tableau 6.3). En effet, la diffusion en volume de l'espèce  $\text{O}^{2-}$ , qui est l'espèce limitante de par son rayon

ionique important, présente une énergie d'activation du même ordre de grandeur :  $636 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [Oishi, 1960 ; Prot, 1996].

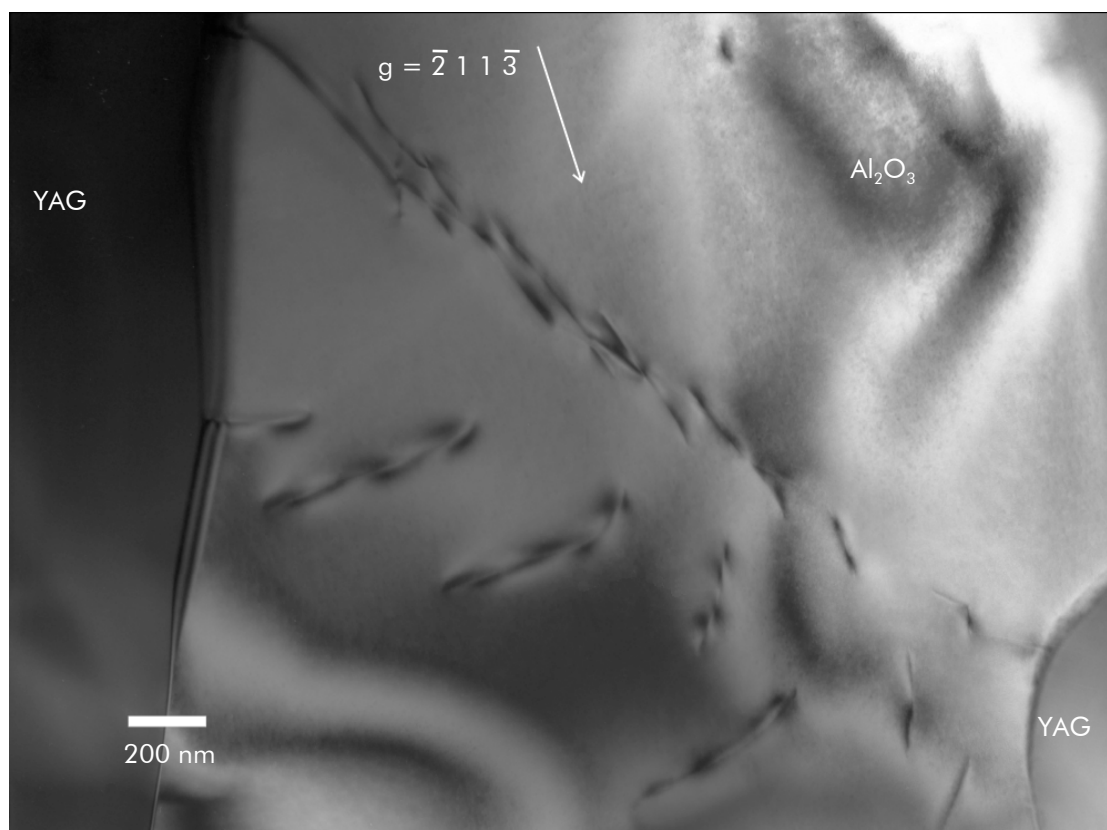
L'activation du glissement pyramidal se produit en principe pour des contraintes très élevées et des températures supérieures à  $0,8 \times T_f$ . De telles configurations ont été observées dans l'alumine dopée au  $\text{Ti}^{4+}$  [Heuer, 1984] : la précipitation du rutile  $\text{TiO}_2$ , qui est moins dense que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , engendre une augmentation de volume qui est accommodée grâce à la montée de dislocations rhomboédriques.

La micrographie en champ sombre présentée en figure 6.10 révèle la présence de dislocations rhomboédriques, dont l'une est fortement courbée. Le plan qui contient la ligne est un plan rhomboédrique  $(01\bar{1}2)$ , ce qui tend à confirmer l'activation de ce système de glissement.



**Figure 6.10** Micrographie MET en champ sombre d'une dislocation rhomboédrique de l'alumine, courbée dans un plan de type  $(01\bar{1}2)$ . Une boucle (dont le vecteur de Burgers n'a pas pu être identifié), ainsi que d'autres dislocations sont également visibles.

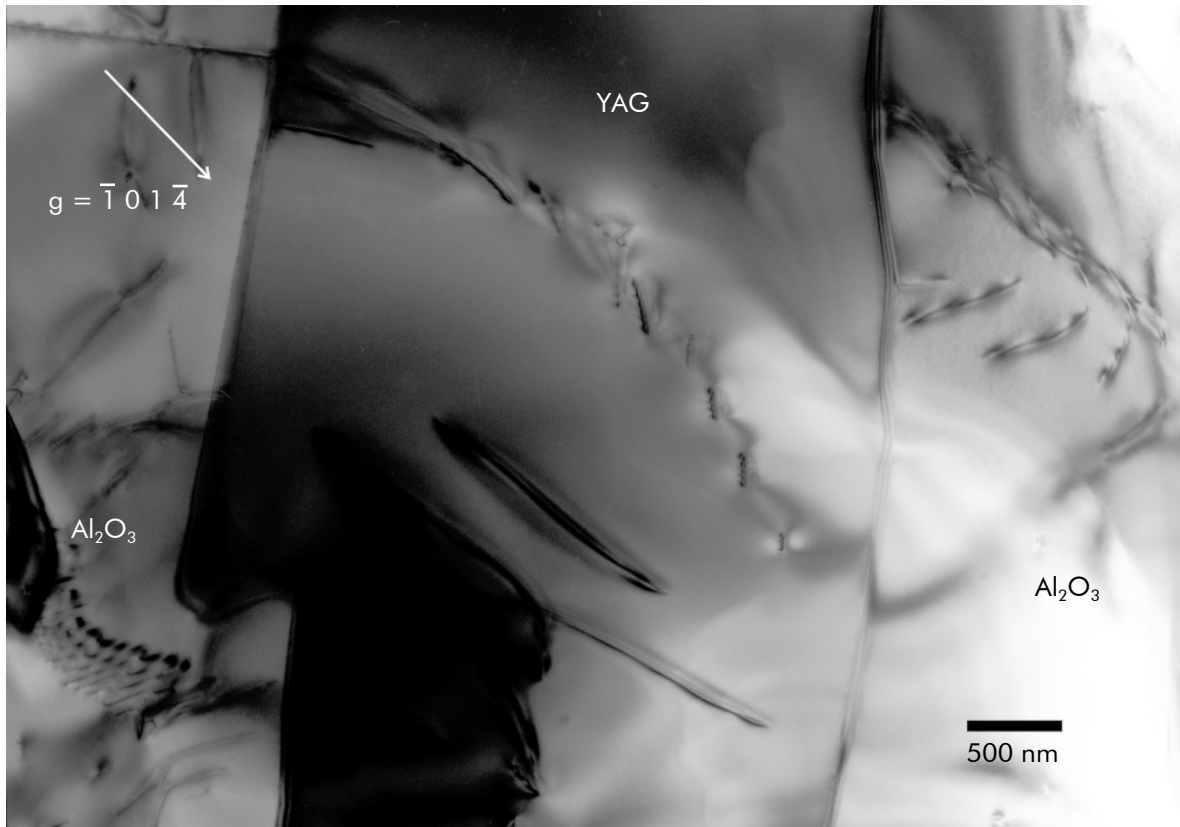
Sur la figure 6.11, d'autres arrangements de dislocations sont mis en évidence. Ces dislocations (en diagonale sur la micrographie), contenues dans un plan proche de  $(01\bar{1}2)$ , sont voisines d'un réseau de dislocations basales, à proximité d'une interface (à gauche). Ces dislocations basales ne sont pas situées dans un plan de glissement. Ces résultats montrent la prédominance de phénomènes de montée, en accord avec les énergies d'activation mesurées pour des températures supérieures à  $1500^\circ\text{C}$  et/ou sous forte contrainte.



**Figure 6.11** Arrangement de dislocations rhomboédriques (en diagonale) dans un plan proche de  $(01\bar{1}2)$  traversant un domaine de phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il est situé à proximité d'un réseau de dislocations basales (partie inférieure de l'image), dont une est en interaction avec une interface hétérophase. Ces dislocations basales ne sont pas situées dans un plan basal.

Au sein de la phase YAG, les défauts sont beaucoup moins nombreux, comme on peut le constater sur la figure 6.12. Cela indique en premier lieu que les deux phases eutectiques n'accroissent pas la déformation plastique de la même manière. Ainsi, la phase alumine accommode probablement les premiers stades de déformation plastique, puisqu'au sein de cette éprouvette, dont la déformation plastique totale est d'environ 1%, les défauts sont présents en plus grande quantité au sein des domaines de phase alumine.

D'autre part, nous constatons, sur cette même micrographie (figure 6.12) que les dislocations présentes dans le domaine de phase grenat sont émises à une interface avec l'alumine, juste en face d'un joint de macle de croissance de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les grandes dislocations sont parallèles à une direction  $\langle 11\bar{1} \rangle$  du YAG. Le joint de macle contient des dislocations arrangées en réseau (figure 6.13). Des dislocations sont aussi présentes dans la phase grenat au voisinage de l'autre extrémité du joint de macle. Ces caractéristiques suggèrent une continuité de la déformation à travers les interfaces et un rôle des interfaces comme sources de dislocations dans les grains. Elles renforcent également l'hypothèse de la présence de concentrations de contraintes dans certaines zones de la microstructure.

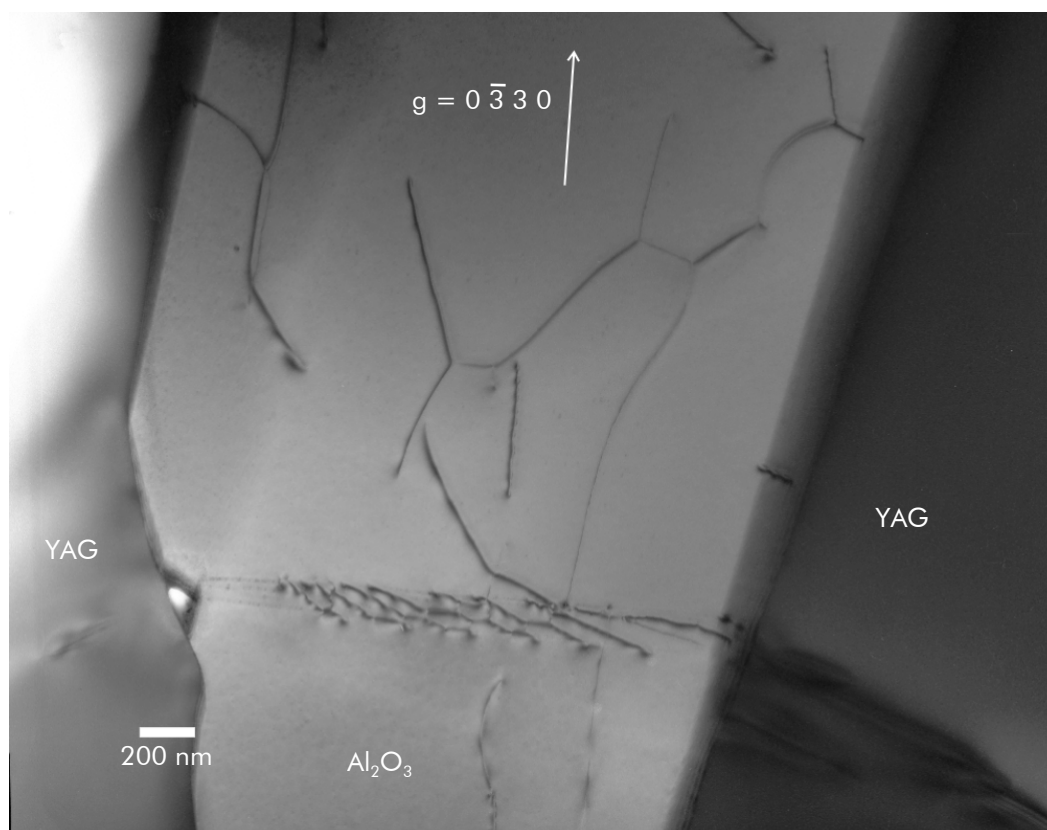


**Figure 6.12** Dislocations dans la phase YAG, émises en pointe d'une macle de l'alumine (en haut à gauche), sur une interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ .

Ces redistributions de contrainte au sein de la microstructure suggèrent que la direction de sollicitation n'est pas très importante, et que le comportement macroscopique des systèmes eutectiques est plutôt isotrope. Un essai de fluage par sauts de contrainte, à  $1525^\circ\text{C}$ , sur une éprouvette de l'eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG découpée perpendiculairement à la direction de solidification a confirmé cette hypothèse. En effet, comme le montre la figure 6.14, les vitesses de déformation mesurées pour cette éprouvette sont sensiblement identiques à celles qui ont été mesurées pour une sollicitation parallèle à la direction de croissance (voir figure 5.6a).

Dans cette première étude, les dislocations n'ont pu être complètement identifiées. En effet, la découpe de la lame mince selon un plan prismatique  $\{10\bar{1}0\}$  a fortement limité les possibilités d'observation en deux ondes.

Ayant mis en évidence la possibilité de deux régimes de déformation aux cours des essais de fluage, un essai complémentaire a été entrepris pour étudier le régime actif à basse température et sous faible contrainte. La contrainte a été fixée à 70 MPa et la température à  $1470^\circ\text{C}$ . D'après les premiers essais réalisés, l'exposant de sensibilité à la contrainte,  $n$ , est proche de 1 dans ces conditions (voir tableau 6.1).

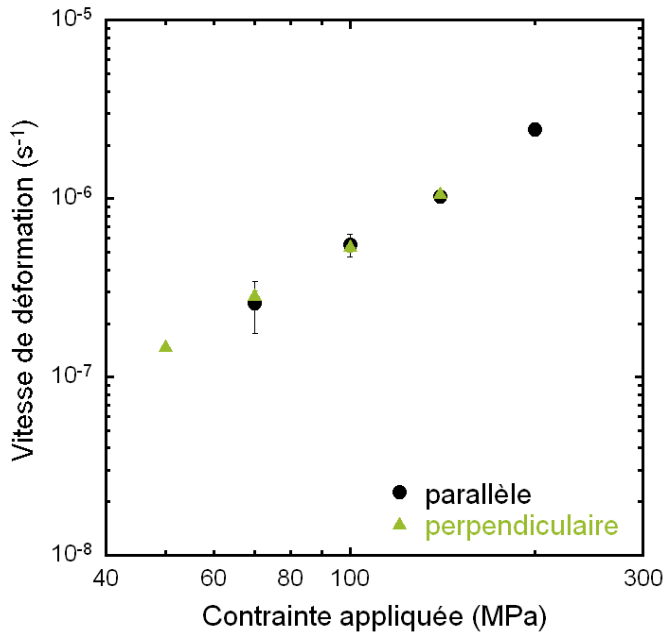


**Figure 6.13** Joint de macle de croissance de l'alumine contenant un réseau de dislocations. A l'extrémité de ce joint, on aperçoit, dans le domaine de phase YAG à droite de l'image, les lignes des dislocations réémises au sein de cette phase. Une cavité est présente à la jonction triple entre la phase YAG et les deux cristaux d'alumine en relation de macle. Le réseau de dislocations présenté en figure 6.9 est également visible.

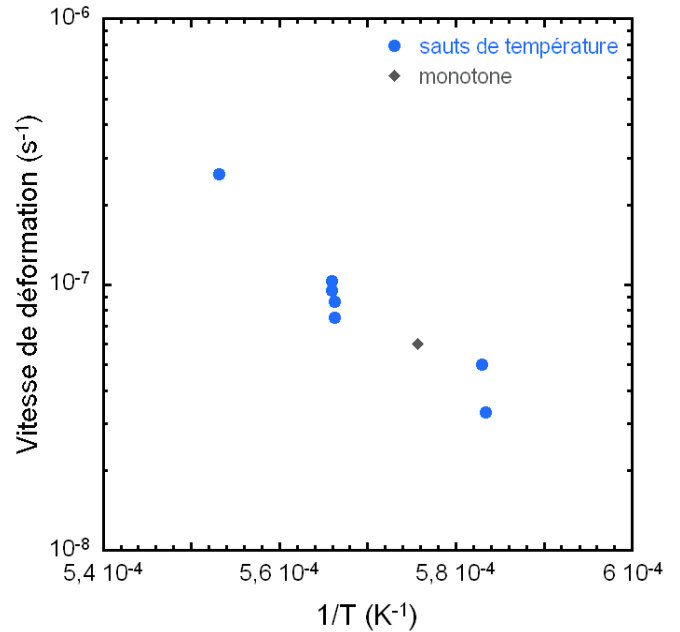
La vitesse de déformation mesurée à l'état stationnaire a été reportée sur la figure 6.15, avec les vitesses mesurées au cours de l'essai par sauts de température sous une contrainte de 70 MPa. La vitesse de déformation mesurée au cours de cet essai est cohérente avec l'hypothèse d'un régime de déformation à basse température présentant une énergie d'activation inférieure à  $400 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (voir tableau 6.3). Pour cette éprouvette, les lames minces ont été découpées parallèlement à la direction de croissance.

L'étude MET de ces lames montre que l'échantillon déformé à basse température et basse contrainte présente une microstructure différente, avec la présence de glissement basal et de maclage basal, et dont la densité de défauts est beaucoup plus faible que celle des lames étudiées précédemment.

Les micrographies présentées en figure 6.16 montrent, par exemple, deux domaines de phase alumine dans lesquels des macles basales se sont propagées au cours de la déformation plastique. Ces macles de déformation peuvent interagir avec des interfaces hétérophases (voir figure 6.16a).



**Figure 6.14** Evolution, en fonction de la contrainte appliquée, des vitesses de déformation mesurées à 1 525°C, pour le composite in situ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, sollicité parallèlement et perpendiculairement à la direction de croissance.

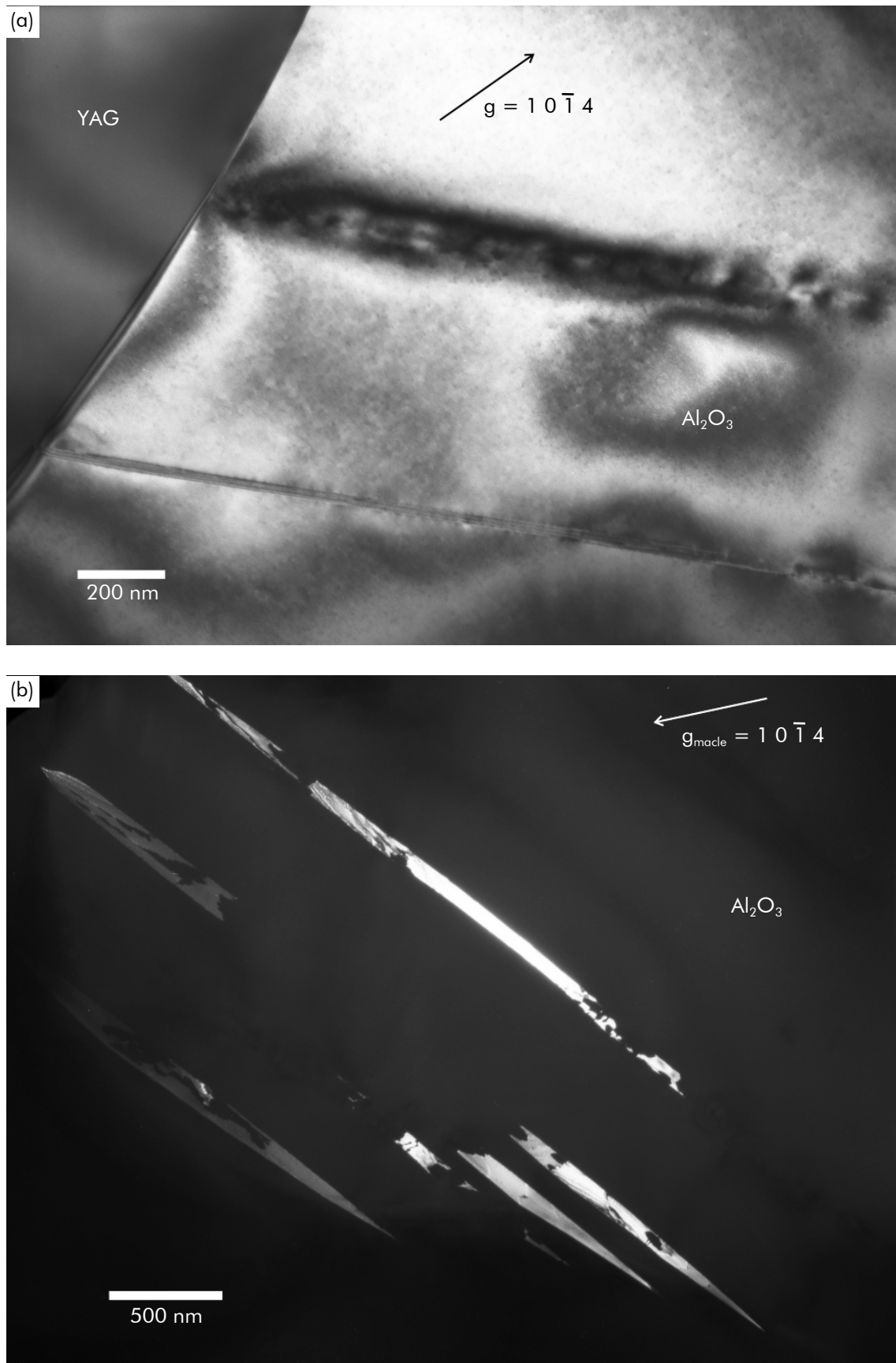


**Figure 6.15** Système eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG : vitesses de déformation mesurées, sous une contrainte de 70 MPa, au cours de l'essai par sauts de température (points bleus) et de l'essai monotone à 1 470°C (diamant gris).

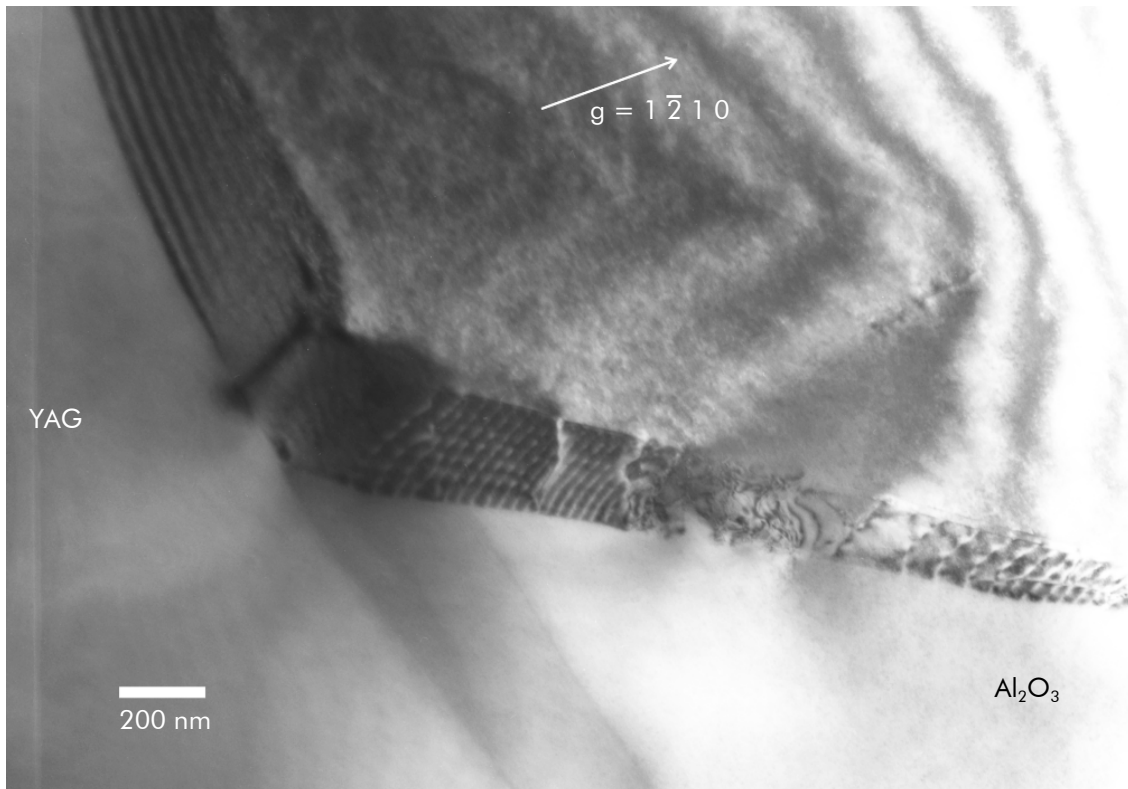
Des traces de glissement de dislocations sont également observables dans la phase alumine. Ainsi, la micrographie présentée en figure 6.17 montre un empilement de dislocations s'étant développé, au sein d'un domaine de phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , à proximité d'une interface. Les dislocations de cet empilement appartiennent au système de glissement basal. En outre, des bandes de glissement ont pu être mises en évidence, comme le montre la figure 6.18. Ces bandes de glissement, dont la nature des dislocations n'a pas encore été identifiée, sont souvent localisées dans des zones de la microstructure où la distance entre deux domaines de phase YAG est plutôt faible (c'est-à-dire que le domaine de phase alumine forme une sorte de col). Cette observation confirme que la déformation est concentrée dans certaines zones de la microstructure, comme les observations présentées en figure 6.8 l'indiquent également.

Les observations effectuées sur les lames issues de l'éprouvette déformée à 1 470°C, sous une contrainte de 70 MPa, n'ont pas mis en évidence de structures de dislocations mettant en jeu des phénomènes de montée, telles que celles qui ont été observées pour les éprouvettes déformées à haute température et/ou forte contrainte (voir figure 6.9 et figure 6.13). Un tel résultat confirme que le système eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG se déforme bien selon deux régimes de déformation différents selon la température et la contrainte appliquées.

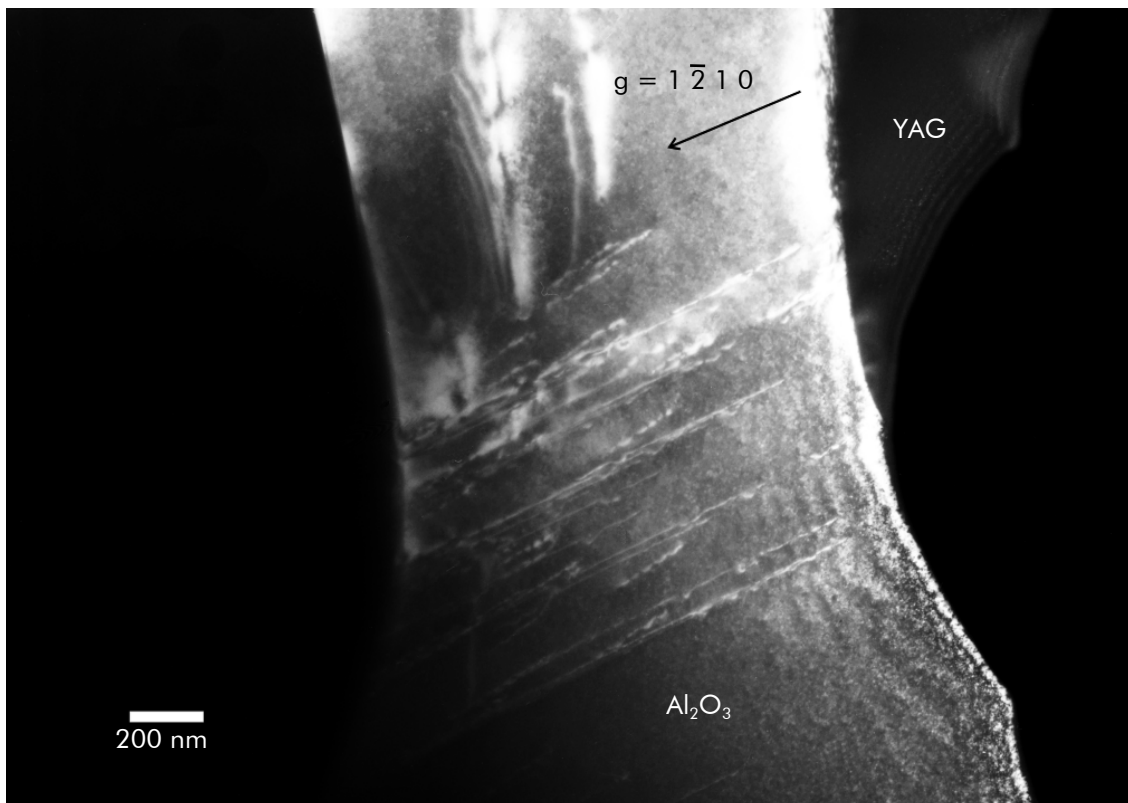




**Figure 6.16** Micrographies MET du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG déformé à 1 470°C sous 70 MPa : macles basales dans la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  initiées (a) contre une interface, ou (b) au sein d'un domaine de phase (micrographie en champ sombre).



**Figure 6.17** Micrographie MET du composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG déformé à 1 470°C sous 70 MPa : empilement de dislocations dans la phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, contre une interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG.



**Figure 6.18** Micrographie MET en champ sombre du composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG déformé à 1 470°C sous 70 MPa : bande de glissement dans un domaine de phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 6.3.2.1 Approche macroscopique

#### $\alpha$ - Comportement du système eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3$ - YAG vis-à-vis des phases monocristallines

Il est intéressant d'analyser le comportement de ce système eutectique par rapport à celui des phases eutectiques qui le composent, notamment l'alumine, considérée comme un matériau référence, et dont la déformation plastique a été particulièrement étudiée [Cannon, 1980 ; Heuer, 1980 ; Kotchick, 1980 ; Kotchick, 1982 ; Lagerlöf, 1994 ; Castaing, 1997].

L'orientation des phases eutectiques favorise en principe la déformation de la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  selon son système de glissement prismatique. En effet, le plan basal contient la direction de sollicitation (voir figure 6.1), ce qui implique, d'après la relation (6.2), que la contrainte de cisaillement résolue est nulle dans ce plan :

$$\tau = \sigma_{\text{appliquée}} \cdot \cos(\chi) \cdot \cos(\lambda) \quad (6.2)$$

où  $\tau$  est la contrainte de cisaillement résolue dans le plan de glissement considéré,  $\chi$  l'angle entre la direction de sollicitation et la normale au plan de glissement, et  $\lambda$  l'angle entre la direction de glissement et le vecteur de Burgers du système de glissement considéré.

Ainsi, dans les conditions cristallographiques définies pour nos éprouvettes, pour lesquelles la direction de sollicitation appartient au plan basal, la contrainte résolue dans ce type de plan est forcément nulle.

Cependant, une température élevée peut permettre le glissement basal si la direction de la contrainte appliquée n'est pas strictement contenue dans le plan basal, ou si la contrainte résolue dans le plan basal de la phase alumine est suffisante, dans le cas d'une redistribution des contraintes dans le composite. Par exemple, pour une contrainte appliquée de 70 MPa et une température de 1 500°C, il suffit d'une désorientation 7° pour que le glissement basal soit activé (en considérant une contrainte de cisaillement critique résolue dans le plan basal de 9 MPa [Castillo Rodríguez, 2008]).

Par conséquent, les vitesses de déformation de l'alumine selon les deux systèmes de glissement basal et prismatique ont donc été prises en compte.

Le comportement en fluage de la phase YAG a également fait l'objet de plusieurs études [Rabier, 1976 ; Rabier, 1979 ; Corman, 1993 ; Blumenthal, 1996].

La vitesse de déformation du YAG, sollicité selon son axe [110], s'exprime par la relation [Corman, 1993] :

$$\dot{\epsilon} = A' \cdot \frac{G(T)}{T} \cdot \left( \frac{\sigma}{G(T)} \right)^n \cdot \exp\left( -\frac{Q}{RT} \right) \quad (6.3)$$

où  $G(T)$ , le module de cisaillement (exprimé en GPa), a pour expression, en fonction de la température (exprimée en K) :

$$G(T) = 119,5 - 7,2 \cdot 10^{-3} \times T \quad (6.4)$$

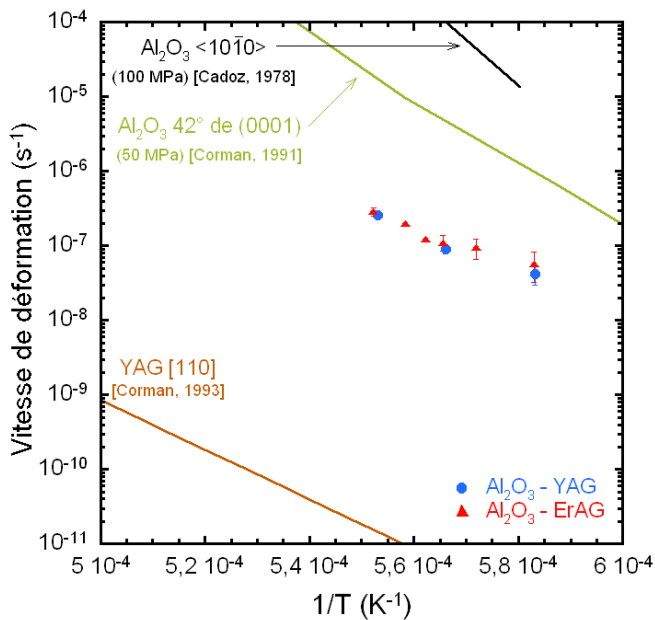
Il apparaît deux régimes de déformation, dont le plus rapide impose sa vitesse, selon la température d'essai. Les paramètres, valables pour une gamme de contraintes comprises entre 50 et 280 MPa, et une température variant de 1 650 à 1 850°C, correspondant à ces deux régimes sont rassemblés dans le tableau 6.5.

Paramètre	Régime « basse température » ( $T < 1\,700^{\circ}\text{C}$ )	Régime « haute température » ( $T > 1\,700^{\circ}\text{C}$ )
$A'$ ( $\text{K}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$6,77\ 10^{19}$	$2,71\ 10^{82}$
$n$	6,2	12,5
$Q$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	650	2 390

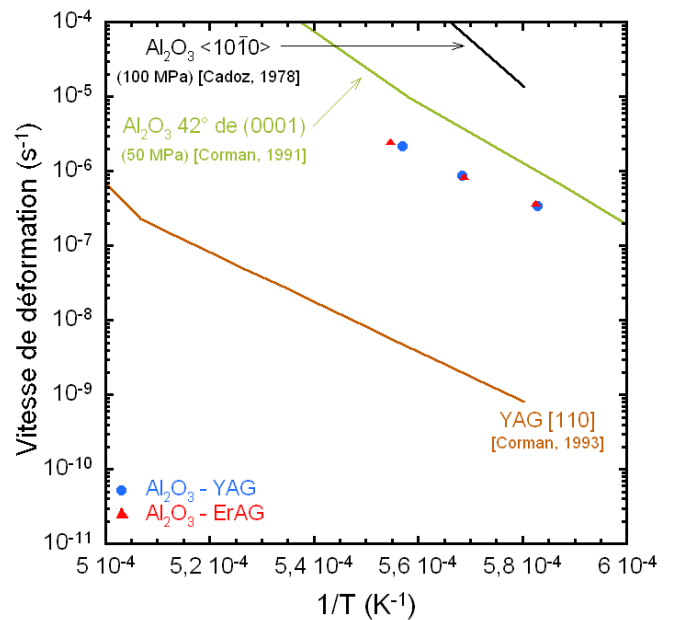
**Tableau 6.5** Paramètres relatifs à la déformation plastique du YAG, sollicité selon [110] [Corman, 1993].

Il est également à noter que, même si les résultats présentés ne concernent que la direction [110], l'isotropie du comportement en fluage du YAG a aussi été mise en évidence.

Les comportements de ces phases monocristallines, fondés sur les résultats de Cadoz [Cadoz, 1978] et Corman [Corman, 1991 ; Corman, 1993], sont comparés à celui des composites eutectiques *in situ* sur les figures 6.19 et 6.20.



**Figure 6.19** Evolution, en fonction de l'inverse de la température, sous une charge de 70 MPa, de la vitesse de déformation du YAG et du saphir, comparée à celle des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG.



**Figure 6.20** Evolution, en fonction de l'inverse de la température, sous une charge de 200 MPa, de la vitesse de déformation du YAG et du saphir, comparée à celle des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG.

Les systèmes eutectiques à base de grenat  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG présentent des vitesses de déformation intermédiaires entre celles des phases YAG et  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . L'association d'une phase de type grenat à l'alumine conduit à des vitesses de déformation du système eutectique inférieures d'au moins un ordre de grandeur à celles du saphir.

La différence de comportement observée entre les phases monocristallines, ainsi que les micrographies MET *post mortem*, suggèrent que la déformation plastique est gouvernée par l'alumine, et que la phase YAG accommode la déformation. L'écart entre les vitesses de déformation du YAG monocristallin et du saphir, de près de six ordres de grandeur, observé sur les figures 6.12 et 6.13 est un élément qui appuie cette hypothèse. En effet, la densité de dislocations observée (voir paragraphe 6.3.2.1) dans les domaines de phase alumine est beaucoup plus importante que celle mise en évidence dans les domaines de phase YAG.

Ce mécanisme de déformation a été confirmé par Ochiai *et al.*, dont les simulations au moyen de calculs par éléments finis montrent que, lors des premiers pourcents de déformation plastique, l'alumine supporte la déformation plastique, alors que la phase YAG accommode la déformation de l'alumine par une réponse élastique [Ochiai, 2007].

#### b - Proposition d'une loi de comportement

Les essais de fluage réalisés sur les systèmes eutectiques binaires à base de grenat révèlent un changement de régime de déformation en fonction de la température et de la contrainte qui leur sont imposées. Cette transition est confirmée à l'échelle locale par les observations MET (voir paragraphe précédent). Les essais par sauts de contrainte ont mis en évidence deux domaines de contrainte correspondant à des valeurs différentes d'exposants de sensibilité à la contrainte : à  $1450^\circ\text{C}$ ,  $n$  est proche de 1 aux basses contraintes (typiquement  $\sigma < 100$  MPa), et voisin de 3 pour des valeurs élevées de la contrainte ( $\sigma > 100$  MPa). Ces résultats peuvent être *a priori* analysés de deux manières différentes :

- par la présence d'une contrainte seuil  $\sigma^{\text{seuil}}$ , dont l'effet serait d'accroître la valeur mesurée de l'exposant de sensibilité à la contrainte quand la contrainte appliquée se rapproche de  $\sigma^{\text{seuil}}$ . Dans cette configuration, le processus de déformation serait celui opérant à haute contrainte, et il devrait exister une valeur de  $\sigma^{\text{seuil}}$  qui linéarise les courbes  $\ln(\dot{\epsilon}) = f(\ln(\sigma))$ ,
- par l'existence de deux mécanismes de déformation.

Ces deux possibilités ont été envisagées pour le système eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, et sont décrites au cours de ce paragraphe.

La prise en compte d'une contrainte seuil,  $\sigma^{\text{seuil}}$ , pour décrire le comportement en fluage du système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG revient à interpréter la vitesse de déformation par la loi suivante :

$$\dot{\epsilon} = A \cdot (\sigma_{\text{appliquée}} - \sigma^{\text{seuil}})^n \quad (6.5)$$

En supposant que les interfaces sont infranchissables ou impénétrables du point de vue des dislocations, ces dernières doivent se déplacer au sein d'un domaine de phase. En effet,

même si les systèmes de glissement les plus favorables des deux phases eutectiques étaient alignés de part et d'autre d'une interface, la différence de norme des vecteurs de Burgers rendrait impossible la transmission d'une dislocation d'une phase vers une autre [Martinez-Fernandez, 2001]. Cela n'empêche pas l'accommodation de la déformation aux interfaces : par exemple, des dislocations peuvent s'empiler contre une interface jusqu'à ce que la concentration de contrainte permette l'émission de dislocations dans l'autre phase. Cela suppose par contre qu'au niveau d'un domaine de phase, la déformation plastique soit limitée à ce domaine. Ainsi, pour qu'une dislocation, ancrée sur deux interfaces, puisse se déplacer à l'intérieur d'une phase, celle-ci doit être soumise à une contrainte de cisaillement  $\sigma^{\text{seuil}}$  égale à :

$$\sigma^{\text{seuil}} = \frac{G \cdot b}{\lambda} \quad (6.6)$$

où  $G$  est le module de cisaillement de la phase considérée,  $b$  la longueur du vecteur de Burgers et  $\lambda$  l'espacement eutectique (ou la dimension de la phase). Dans le cas du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG,  $\lambda$  est voisin de 10 à 15  $\mu\text{m}$ , alors que pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG,  $\lambda$  est plutôt de l'ordre de 3 à 4  $\mu\text{m}$ .

Pour l'alumine, les observations MET ont montré l'activation du glissement basal (voir paragraphe précédent). On peut ainsi légitimement supposer que la déformation est assurée par le système de glissement basal qui est le système de glissement le plus favorable à cette température [Castillo Rodríguez, 2008]. On considère alors un vecteur de burgers,  $b$ , de longueur 0,476 nm (soit  $\vec{b} = 1/3\langle 1\bar{2}10 \rangle$ ). Le module de cisaillement,  $G$ , peut être pris, à 1 500°C, à une valeur de 133 GPa [Corman, 1991].

Ainsi, la contrainte nécessaire au déplacement des dislocations, dans la phase alumine, serait proche de 5 MPa pour le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, et de l'ordre de 20 MPa pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG (voir tableau 6.6).

Pour la phase grenat, le système de glissement le plus favorable à haute température est  $\{1\bar{1}0\}\langle 111 \rangle$  [Blumenthal, 1996]. Le vecteur de Burgers associé à ce système de glissement possède une norme de 1,04 nm ( $\vec{b} = 1/2\langle 111 \rangle$ ). Le module de cisaillement,  $G$ , est légèrement plus faible que celui de la phase alumine, à 1 500°C : 107 GPa [Corman, 1993].

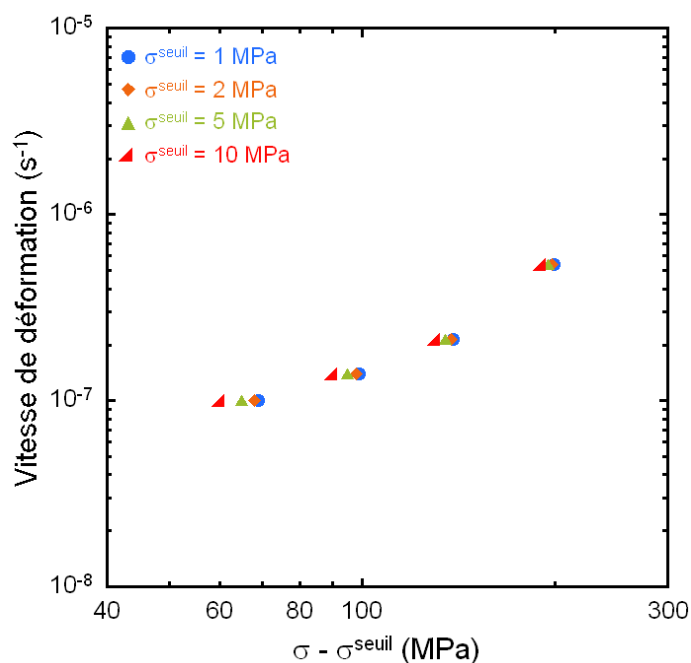
Par conséquent, les valeurs de contrainte seuil sont légèrement plus élevées dans la phase LnAG : environ 10 MPa pour le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, et supérieure à 20 MPa pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG (voir tableau 6.6). A titre de comparaison, la contrainte de cisaillement critique nécessaire à l'activation du système de glissement basal dans l'alumine à 1 500°C est légèrement inférieure 10 MPa [Castillo Rodríguez, 2008].

Les valeurs de contraintes seuil calculées selon l'équation (6.6) sont plus élevées dans le cas d'une microstructure fine, ce qui concorde avec les résultats de Ramirez-Rico *et al.*, qui considèrent que la diffusion devient prépondérante pour les microstructures les plus fines [Ramirez-Rico, 2006].

Phase	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LnAG
G à 1 500°C (GPa)	133	107
b (nm)	0,476	1,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG	Taille des domaines de phase (µm)	
	10 - 15	
	Contrainte seuil (MPa)	
	4 - 6,5	7,5 - 11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ErAG	Taille des domaines de phase (µm)	
	3 - 5	
	Contrainte seuil (MPa)	
	13 - 22	22 - 35

**Tableau 6.6** Valeurs des contraintes seuil nécessaires au glissement de dislocations au sein les phases eutectiques, dans le cas des systèmes eutectiques binaires Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ErAG.

Pour l'eutectique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG, la contrainte seuil présente une valeur assez faible. Si l'on estime, en accord avec les résultats de Ochiai, que la déformation de l'alumine contrôle la déformation plastique du système eutectique [Ochiai, 2007], on peut supposer que la contrainte seuil à utiliser dans cette approche est voisine de la contrainte seuil calculée pour la phase alumine. Ainsi, les évolutions de la vitesse de déformation ont été tracées, en échelle log-log, en fonction de la contrainte effective ( $\sigma_{\text{appliquée}} - \sigma^{\text{seuil}}$ ), pour différentes valeurs de  $\sigma^{\text{seuil}}$  inférieures à 10 MPa (figure 6.21).



**Figure 6.21** Evolution de la vitesse de déformation, à 1 450°C, du système eutectique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG, en fonction de la contrainte effective  $\sigma_{\text{appliquée}} - \sigma^{\text{seuil}}$ .

Nous constatons sur cette figure l'impossibilité d'aligner les points expérimentaux sur une même droite. De plus, pour les faibles valeurs de contrainte qui pourraient rendre compte d'une contrainte seuil, les exposants de sensibilité à la contrainte mesurés sont inférieurs à l'unité, valeurs n'ayant pas de réalité physique.

Ces résultats vont donc dans le sens d'une déformation plastique gouvernée par deux mécanismes agissant simultanément. Le premier domine la déformation à basse contrainte, et conduit à une vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}_{\text{dif.}}$  proportionnelle à la contrainte appliquée, comme en rend compte la relation (6.7), alors que le second est prépondérant à haute contrainte, et induit une vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}_{\text{disloc.}}$  décrite par l'équation (6.8).

$$\dot{\epsilon}_{\text{dif.}} = A \cdot \exp\left(-\frac{Q_1}{RT}\right) \cdot \sigma \quad (6.7)$$

$$\dot{\epsilon}_{\text{disloc.}} = B \cdot \exp\left(-\frac{Q_2}{RT}\right) \cdot (\sigma_{\text{appliquée}} - \sigma^{\text{seuil}})^3 \quad (6.8)$$

Pour ces deux expressions, le terme d'activation thermique est pris en compte séparément des facteurs pré-contraintes A et B, afin de pouvoir faire intervenir les énergies d'activation déterminées au cours des essais par sauts de contrainte pour ce système. Ainsi, les valeurs de  $Q_1$  et  $Q_2$  ont été fixées à  $374 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $668 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , respectivement (voir tableau 6.3)

De plus, pour le régime actif à haute contrainte, il a paru plus approprié de conserver la contrainte seuil, fixée à 5 MPa (voir tableau 6.6). En effet, cette relation décrit la vitesse de déformation qui domine à contrainte élevée, et qui est probablement contrôlée par des mouvements de dislocations. Le raisonnement décrit au paragraphe 6.3.1 a donc été appliqué ici.

Sur les courbes  $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$ , il est remarquable que, des deux mécanismes, c'est celui qui correspond à la vitesse de déformation la plus rapide qui est observé. Cela implique que les deux mécanismes agissent en série. La vitesse de déformation résultante peut donc s'écrire sous la forme :

$$\dot{\epsilon}_{\text{composite}} = \dot{\epsilon}_{\text{dif.}} + \dot{\epsilon}_{\text{disloc.}}$$

soit :  $\dot{\epsilon}_{\text{composite}} = A \cdot \exp\left(-\frac{Q_1}{RT}\right) \cdot \sigma_{\text{appliquée}} + B \cdot \exp\left(-\frac{Q_2}{RT}\right) \cdot (\sigma_{\text{appliquée}} - \sigma^{\text{seuil}})^3 \quad (6.9)$

Les coefficients A et B ont été calculés par régression, par la méthode des moindres carrés, sur les points expérimentaux issus de l'essai à 1 450°C. Leurs valeurs sont rassemblées dans le tableau 6.7.

Coefficient	A ( $\text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ )	B ( $\text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-3}$ )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - YAG	204	8,12 10 <sup>6</sup>

**Tableau 6.7** Valeurs, à 1 450°C, des coefficients A (basse contrainte) et B (haute contrainte) des relations (6.7) et (6.8), pour le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG.



Les vitesses de déformation expérimentale et calculée, à partir des coefficients A et B, sont présentées figure 6.22, pour les essais par sauts de contrainte réalisés à 1 450°C et 1 525°C.

L'équation (6.9) décrit de façon satisfaisante l'évolution, en fonction de la contrainte, de la vitesse de déformation à 1 450°C (le coefficient de corrélation est supérieur à 0,99). La déviation du modèle par rapport au point à 70 MPa est comparable à celles des autres points. Elle est seulement plus visible du fait de l'échelle logarithmique choisie pour la représentation graphique sur la figure 6.22.

Par ailleurs, les coefficients A et B calculés à partir des points expérimentaux obtenus à 1 450°C permettent de décrire également l'évolution, avec la contrainte appliquée, de la vitesse de déformation à 1 525°C (voir figure 6.22). Cela indique que :

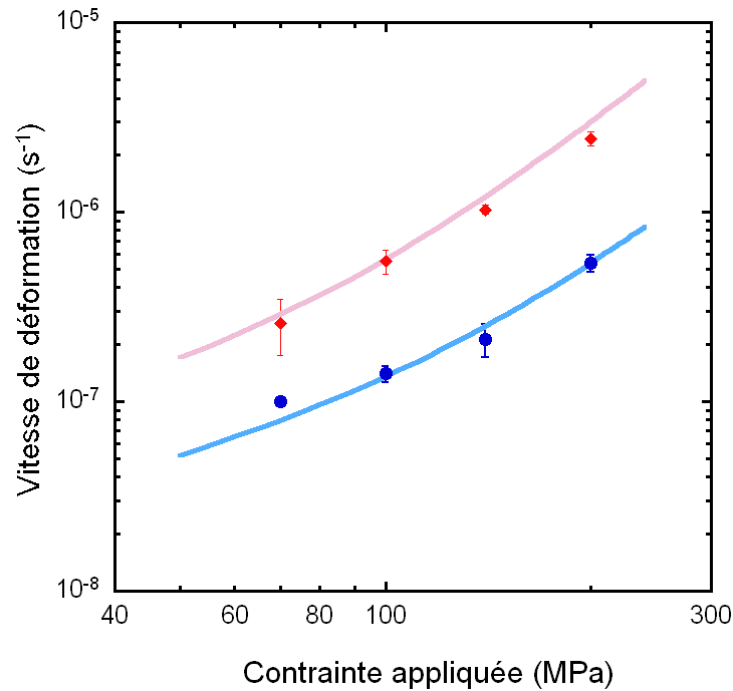
- Les séries d'essais de fluage par sauts de contrainte et par sauts de température sont cohérentes entre elles. En effet, les valeurs d'énergies d'activation mesurées au cours des essais par sauts de température permettent de décrire l'augmentation de vitesse de déformation observée pour les différents essais par sauts de contrainte, réalisés à des températures différentes,
- Les différents termes de la relation (6.9) choisis – voir équations (6.7) et (6.8) – pour décrire la déformation plastique du système eutectique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG semblent adaptés.

Pour décrire l'évolution de la vitesse de déformation à basse contrainte ( $n$  proche de 1,  $\sigma < 100$  MPa), le modèle de Nabarro [Nabarro, 1967], qui décrit une variation linéaire de la vitesse de déformation avec la contrainte est généralement utilisé. Celui-ci s'applique normalement à un matériau polycristallin, et ne devrait donc pas être adapté aux céramiques eutectiques monocristallines. Cependant, les composites eutectiques *in situ* présentent une microstructure constituée d'un réseau tridimensionnel de deux phases monocristallines, avec une quantité très importante d'interfaces hétérophases. De ce fait, il a paru intéressant de tester ce modèle sur nos matériaux.

Le modèle de Nabarro s'écrit :

$$\dot{\epsilon} = \alpha \frac{\Omega \cdot D_0^{O^{2-}} \exp\left(-\frac{Q^{O^{2-}}}{RT}\right)}{d^2 kT} \cdot \sigma \quad (6.10)$$

où  $d$  représente la taille de grains,  $D_0$  le coefficient de diffusion,  $Q$  l'énergie d'activation pour la diffusion,  $\Omega$  le volume d'activation, estimé à  $b^3$  ( $b$  : vecteur de Burgers le plus favorable), et  $\alpha$  un facteur géométrique. Dans le cas où le glissement aux joints est inhibé, ce qui est très probablement le cas pour les systèmes eutectiques,  $\alpha = 16/3$ .



**Figure 6.22** Corrélation des vitesses de déformation mesurées, pour le composite eutectique *in situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - YAG, lors de l'essai par sauts de contrainte à 1 450°C (bleu) et 1 525°C (rouge) avec les courbes calculées à partir de l'équation (6.9).

Pour utiliser ce modèle sur nos matériaux, il est nécessaire de calculer le facteur pré-contrainte pour les deux phases eutectiques, afin de pouvoir le corrélérer par la suite au paramètre A calculé à partir des points expérimentaux (voir tableau 6.7). Les données nécessaires à la détermination du facteur pré-contrainte pour le modèle de Nabarro, pour les phases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et YAG, sont rassemblées dans le tableau 6.8.

Paramètre	Phase	Valeur	référence
$D_0$ (O <sup>2-</sup> ) m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$2,06 \cdot 10^{-2}$	[Prot, 1996]
	YAG	$5,24 \cdot 10^{-7}$	[Haneda, 1984]
Q (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	636	[Prot, 1996]
	YAG	325	[Haneda, 1984]
b (nm)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,476	[Cadoz, 1978]
	YAG	1,04	[Blumenthal, 1996]

**Tableau 6.8** Valeurs des paramètres entrant en jeu dans les modèles de déformation plastique pour les phases eutectiques Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et YAG.

Les résultats, pour les phases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et YAG, sont résumés dans le tableau 6.9. L'intervalle donné correspond à la répartition de tailles de grains pour le système eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG (10 à 15  $\mu\text{m}$ ).

Phase	Facteur pré-contrainte pour le modèle de Nabarro ( $\text{s}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$1,2 \cdot 10^{-13} - 2,7 \cdot 10^{-13}$
YAG	$1,9 \cdot 10^{-7} - 8,4 \cdot 10^{-8}$

**Tableau 6.9** Facteur pré-contrainte, pour le modèle de Nabarro, calculé pour une température de 1 450°C, dans le cas des phases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et YAG.

Le modèle de Nabarro décrivant une déformation plastique contrôlée par des phénomènes diffusionnels, on peut légitimement supposer que c'est le phénomène le plus lent qui impose sa vitesse à l'ensemble.

Par conséquent, dans le cas de l'eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, il faut comparer le facteur pré-contrainte calculé, grâce au modèle de Nabarro, pour l'alumine avec le paramètre A (voir tableau 6.7), multiplié par le terme d'activation thermique, pour une énergie d'activation de  $374 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (valeur déterminée expérimentalement dans les conditions fixées – voir tableau 6.3). Ce produit conduit à un facteur pré-contrainte, pour la relation (6.8), dont la valeur est de  $9,54 \times 10^{-10}$ . Cette valeur est assez supérieure au facteur pré-contrainte calculé, à partir du modèle de Nabarro, pour le saphir (voir tableau 6.9).

Cette différence importante indique probablement que la déformation plastique se déroule selon un autre mécanisme que celui décrit par Nabarro. Elle peut également indiquer que la déformation plastique des composites *in situ* fait intervenir plusieurs mécanismes de déformation simultanément, et dont le n moyen serait voisin de 1. De ce fait, même si la relation (6.9) décrit convenablement l'évolution de la vitesse de déformation avec la contrainte, et pourrait donc être utilisée en tant que loi de comportement macroscopique, une analyse plus approfondie devrait d'être entreprise pour appréhender les mécanismes physiques qui gouvernent la déformation plastique.

### 6.3.3 Eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3$ - LnAP : cas du système $\text{Al}_2\text{O}_3$ - GdAP

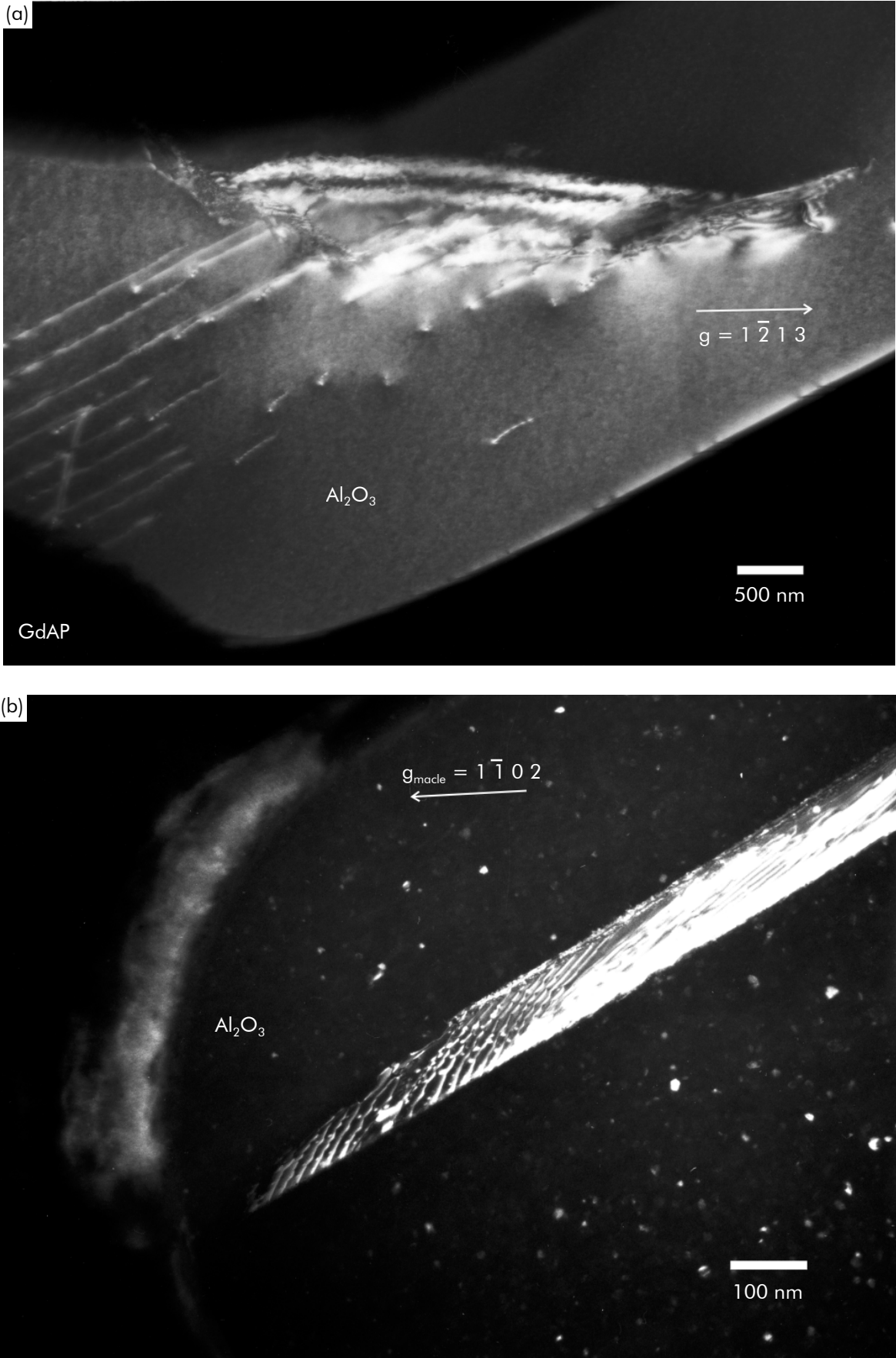
Pour ce système, la même démarche qu'au paragraphe 6.3.2 a été adoptée : nous avons comparé le comportement de l'eutectique par rapport aux phases qui le composent.

Les observations effectuées sur le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP concernent une éprouvette déformée à 1 600°C. La figure 6.23 regroupe deux micrographies obtenues sur la phase alumine. La figure 6.23a révèle une bande de glissement dans la phase alumine. L'analyse des lignes de dislocations indique que celles-ci, parallèles entre elles, appartiennent au système de glissement basal  $\langle 1\bar{2}10 \rangle (0001)$ . Or, d'après la cristallographie des éprouvettes (voir figure 6.1 et tableau 1.2), le plan basal de la structure corindon (0001) est parallèle à la direction de sollicitation. De la même manière que dans le cas du système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG (voir paragraphe 6.3.2), le système de glissement devrait donc être inhibé, si l'on se réfère au facteur de Schmid. Ainsi, ces traces de glissement basal peuvent être attribuées soit à des redistributions de contrainte qui ont forcément eu lieu au cours de la déformation, soit à une désorientation des phases – voir équation (6.2).

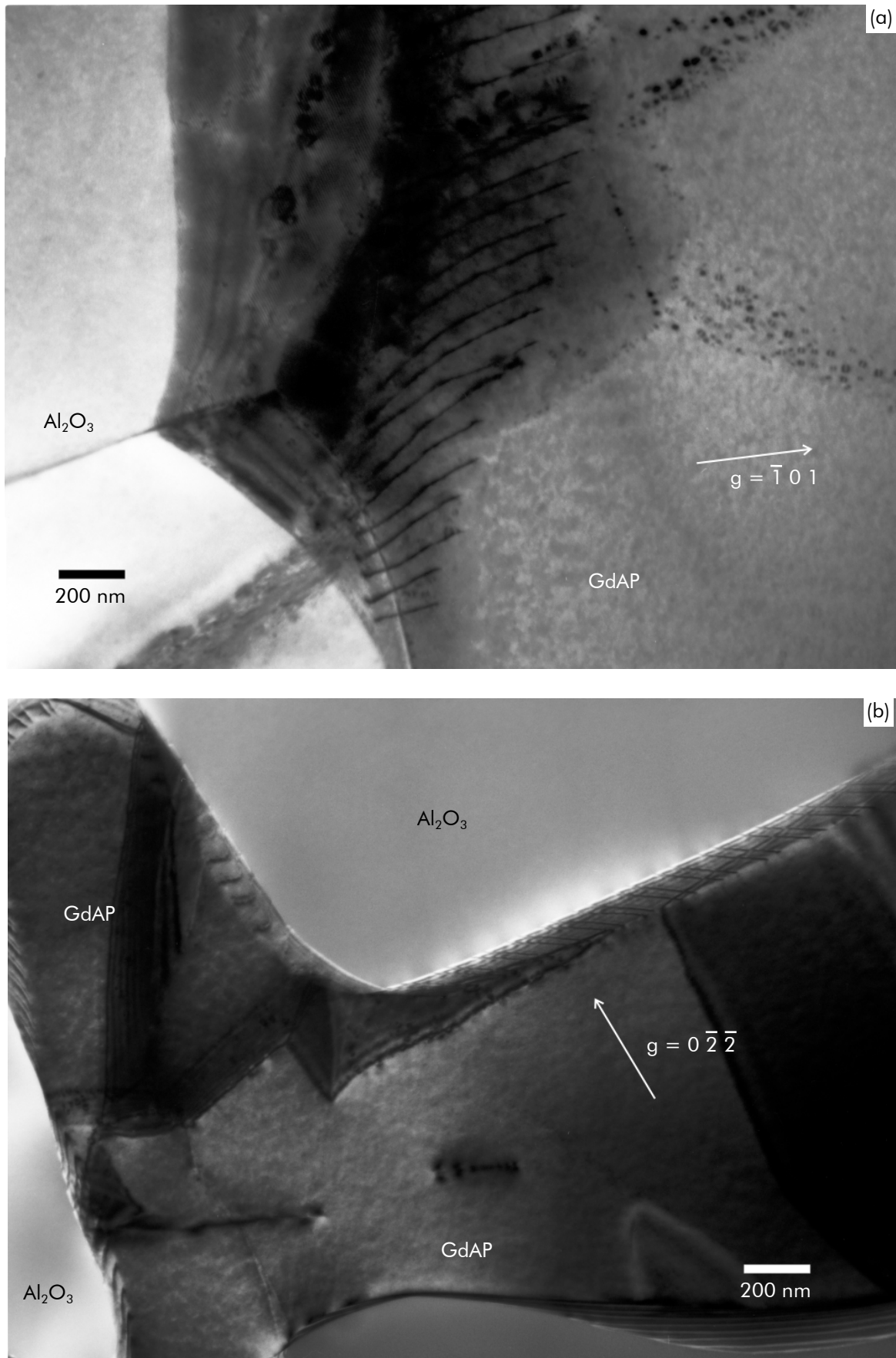
Sur la figure 6.23b, nous pouvons observer une macle qui s'est propagée dans un domaine d'alumine. Contrairement aux macles de croissance, cette macle est d'origine mécanique. Elle est émise à partir d'une interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAP}$  (voir figure 6.24a, en bas à gauche), contre laquelle un empilement de dislocations a pris place, dans la phase GdAP. Cet empilement est visible au centre de la figure 6.24a. La présence de cette macle démontre à nouveau l'intervention de redistributions de contraintes au sein de la microstructure interconnectée, puisque la déformation de l'alumine par maclage basal, ou plus précisément la nucléation des macles basales, nécessite des contraintes très élevées [Castaing, 2004] et/ou des vitesses de déformation rapides [Wang, 1992].

Des défauts ont également été détectés dans la phase GdAP, ainsi que le montre la figure 6.24. Outre l'empilement de dislocations à l'origine du maclage de l'alumine, présenté en figure 6.24a, d'autres dislocations sont également mises en évidence au sein des domaines de GdAP, comme l'indique la figure 6.24b. Ces dislocations sont peu nombreuses, de manière identique à ce qui a été observé au sein du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG.

Enfin, cette microstructure déformée se caractérise également par la présence, sur certaines interfaces, de paires de dislocations. Ces dislocations se situent à l'intersection de plans d'interface d'orientation différente (figure 6.24b).



**Figure 6.23** Micrographies en champ sombre du composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP déformé à 1600°C : présence de glissement basal (a) et de maclage basal (b) dans la phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



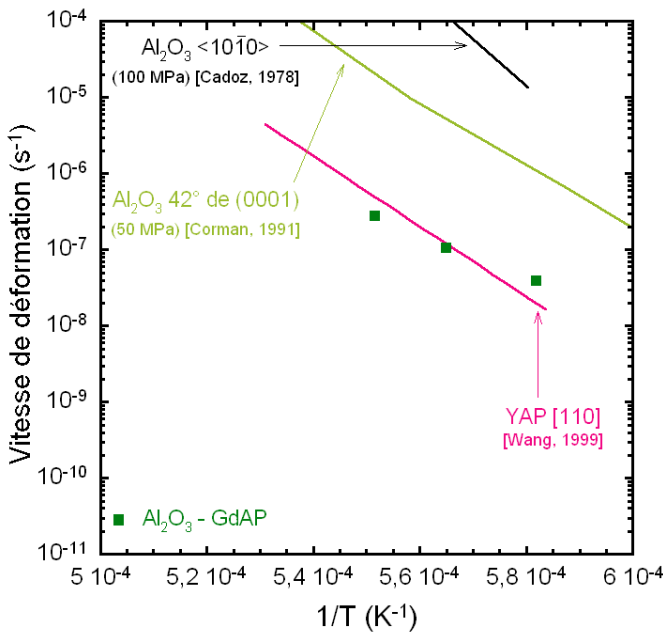
**Figure 6.24** Micrographies MET obtenues sur le composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GdAP déformé à 1600°C : défauts dans la phase GdAP.

Les modes de déformation du saphir ont déjà été présentés. Pour la phase  $GdAlO_3$ , les résultats connus sur la déformation plastique des pérovskites cubiques (étudiées pour leur importance en géophysique) ne peuvent pas être étendus à la phase GdAP qui est stable, à température ambiante, sous la forme orthorhombique de la structure pérovskite (voir annexe 1). La déformation de cette structure est différente de celle des pérovskites cubiques [Cordier, 2004]. La vitesse de déformation de monocristaux de  $YAlO_3$  (YAP), qui présente une structure orthorhombique sur tout le domaine de température, s'exprime, pour une sollicitation selon la direction [110], et une fugacité de dioxygène  $f_{O_2}$  supérieure à  $10^{-7}$  MPa (sous pression atmosphérique,  $f_{O_2} = 2 \cdot 10^{-2}$  MPa), selon la loi suivante [Wang, 1999] :

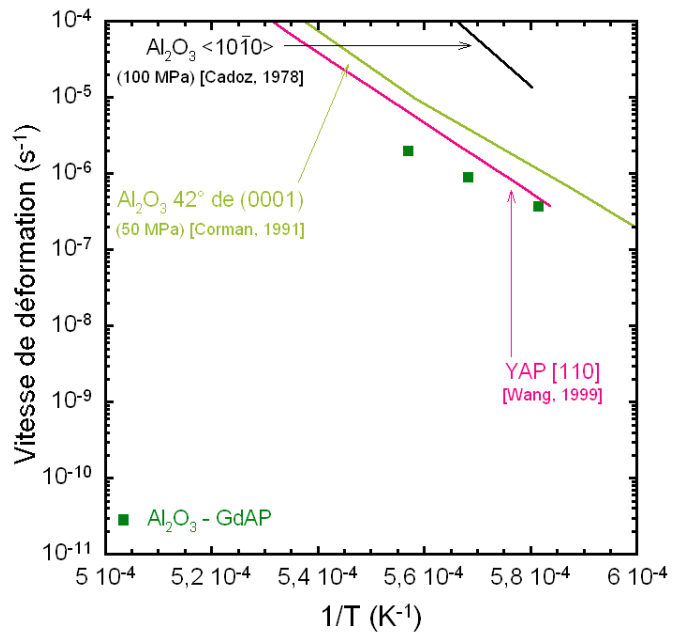
$$\dot{\epsilon} = (4,4 \pm 1,7) \cdot 10^{13} \times \sigma^{3,0 \pm 0,2} \times f_{O_2}^{0,00 \pm 0,05} \times \exp\left(-\frac{885 \pm 85}{RT}\right) \quad (6.12)$$

où la contrainte  $\sigma$  s'exprime en MPa, et l'énergie d'activation en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette relation a été établie dans une plage de contraintes comprises entre 70 et 300 MPa, et des températures comprises entre 1 490 et 1 610°C.

Les comportements de l'alumine et du YAP monocristallins, basés sur les résultats de Cadoz [Cadoz, 1978], Corman [Corman, 1991] et Wang [Wang, 1999] sont comparés à celui du composite eutectique *in situ*  $Al_2O_3 - GdAP$  en figures 6.25 et 6.26.



**Figure 6.25** Evolution, en fonction de l'inverse de la température, sous une charge de 70 MPa, des vitesses de déformation du YAP et du saphir, comparées à celle du système  $Al_2O_3 - GdAP$ .



**Figure 6.26** Evolution, en fonction de l'inverse de la température, sous une charge de 200 MPa, des vitesses de déformation du YAP et du saphir, comparées à celle du système  $Al_2O_3 - GdAP$ .

Par rapport à la phase YAG, la phase YAP se déforme plus rapidement, et ses vitesses de déformation sont proches de celles de la phase  $Al_2O_3$ . De plus, on remarque que les vitesses de déformation du système eutectique  $Al_2O_3 - GdAP$  suivent globalement celles de la

phase YAP. Par ailleurs, les micrographies réalisées sur le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP indiquent que la déformation semble mieux répartie dans les différentes phases que pour le composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, puisque des dislocations sont observées en quantités semblables dans les deux phases. Ces observations, ainsi que les courbes présentées en figures 6.18 et 6.19 laissent penser que les phases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et GdAP se déformeraient de concert, contrairement aux phases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et YAG, dont les réponses individuelles en fluage sont trop différentes (voir figures 6.19 et 6.20).

La différence de structure cristallographique entre les phases grenat et pérovskite pourrait être une des origines de cette différence de comportement. Les paramètres de maille de la phase GdAP étant plus petits que ceux des phases de type grenat, les vecteurs de Burgers seront nécessairement plus petits, avec pour effet de diminuer la contrainte seuil nécessaire aux mouvements de dislocations – voir équation (6.6), mais également la contrainte de Peierls, par rapport à la phase YAG. Ainsi, dans le cas d'un composite *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP, il est possible que la déformation plastique *via* des mouvements de dislocations se produise de concert au sein des deux phases eutectiques, et soit, par conséquent, contrôlée par la phase la plus résistante.

#### 6.4 Influence de la phase zircon sur le comportement en fluage des systèmes ternaires

L'ajout d'une troisième phase de zircon aux eutectiques binaires étudiés, permet d'obtenir une augmentation notable de la résistance à la rupture, et de la ténacité de ces composites eutectiques. Ces aspects ont été abordés au chapitre 4. Ces améliorations des performances mécaniques proviennent de plusieurs facteurs microstructuraux qui sont l'affinement de la microstructure, et un changement de morphologie de la microstructure, puisque la phase zircon apparaît sous la forme d'une dispersion de nodules aux interfaces entre les deux autres phases eutectiques. De plus, la présence de zircon, du fait de ses propriétés thermo-élastiques assez différentes de celles des autres phases eutectiques (notamment son coefficient de dilatation thermique), redéfinit complètement le niveau de contraintes internes résiduelles au sein des microstructures ternaires.

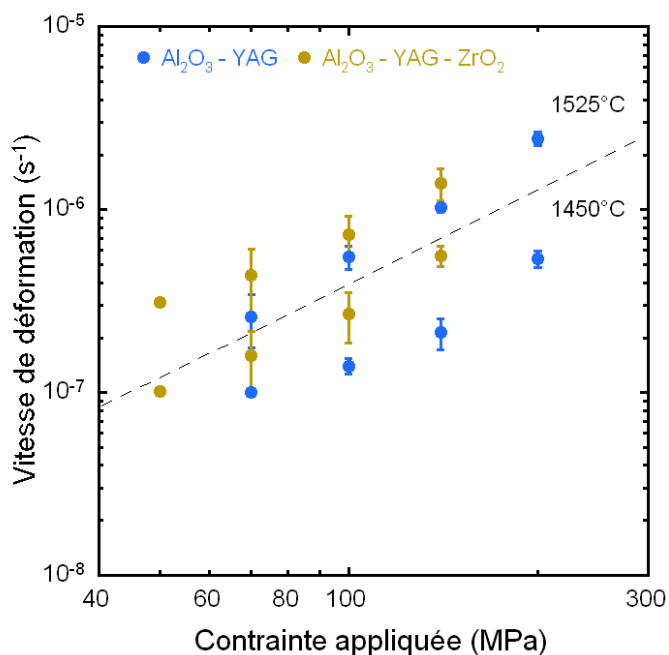
Or, tous ces facteurs, ainsi que la diminution de température eutectique des systèmes eutectiques ternaires, par rapport aux systèmes binaires, ne constituent généralement pas des éléments favorables à une bonne tenue au fluage. Ainsi, il était intéressant d'évaluer l'effet que l'ajout de zircon peut présenter sur la déformation plastique des composites eutectiques.

Les composites à base d'erbium ne font pas partie de cette étude comparative, pour les raisons déjà exposées (voir paragraphe 5.4), la composition chimique du composite ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  -  $\text{ZrO}_2$  n'étant pas certaine.

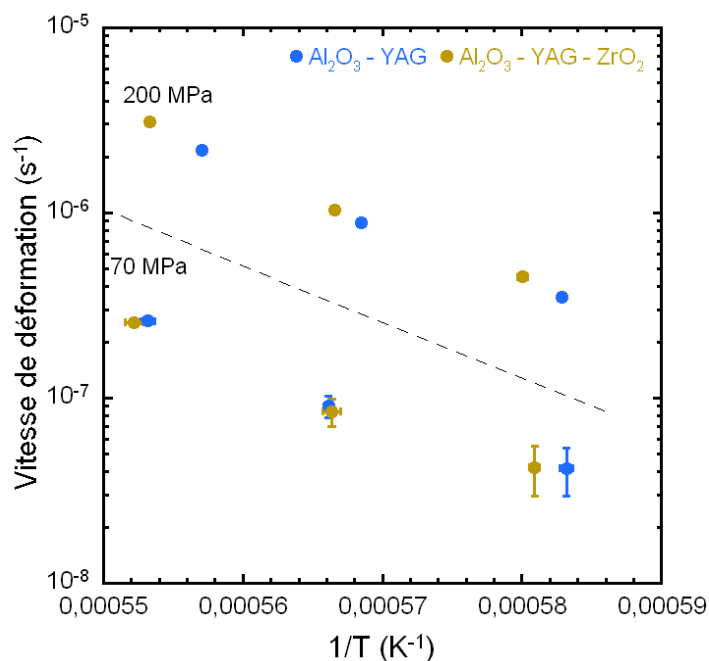
La variation des vitesses de déformation des composites  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ , respectivement en fonction de la contrainte appliquée et de l'inverse de



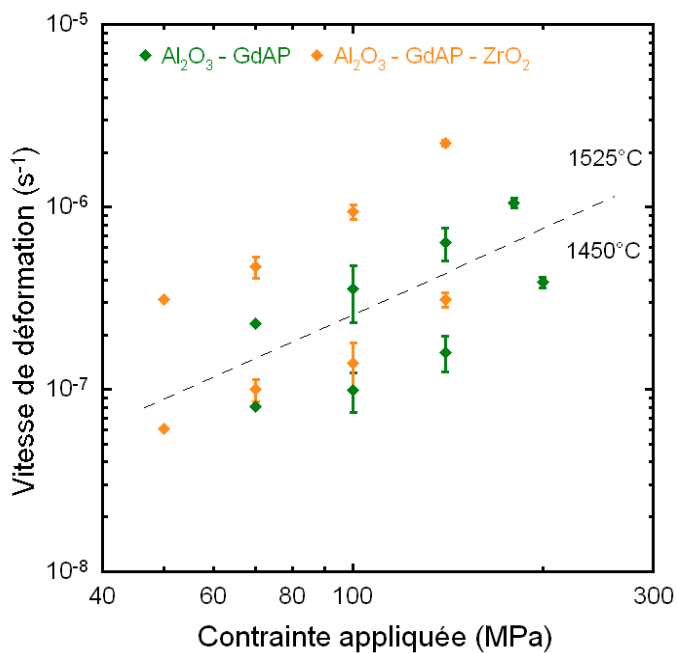
la température, sont représentées en figures 6.26 et 6.27. Les mêmes courbes, mais tracées pour les composites à base de gadolinium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  sont représentées en figures 6.28 et 6.29.



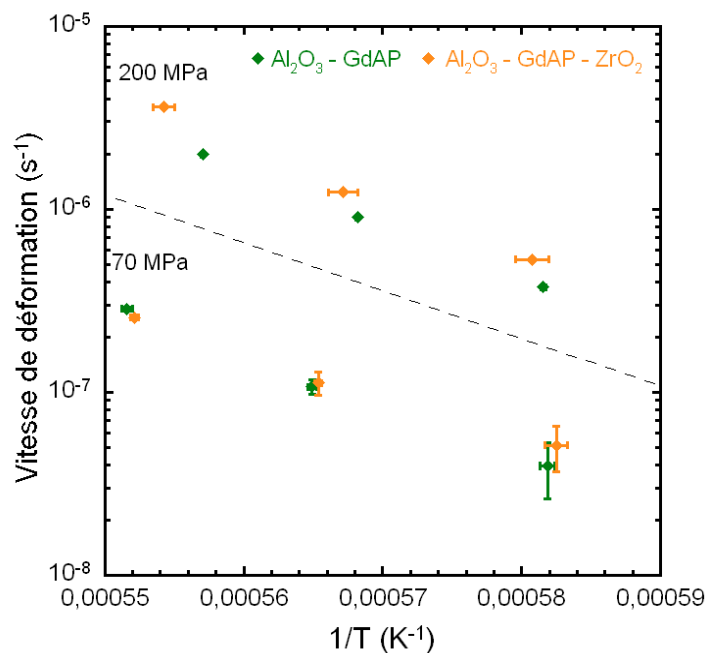
**Figure 6.27** Vitesses de déformation des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  mesurées au cours des essais par sauts de contrainte.



**Figure 6.28** Vitesses de déformation des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  mesurées au cours des essais par sauts de température.



**Figure 6.29** Vitesses de déformation des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  mesurées au cours des essais par sauts de contrainte.



**Figure 6.30** Vitesses de déformation des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  mesurées au cours des essais par sauts de température.

Nous constatons que l'ajout de zircone provoque une augmentation globale des vitesses de déformation des systèmes ternaires par rapport aux systèmes binaires. L'écart varie selon les paramètres d'essai, mais, d'une manière générale, il ressort assez clairement que les composites eutectiques binaires présentent des vitesses de déformation plus favorables.

Il faut ajouter le fait que les composites eutectiques binaires semblent accepter des déformations plastiques plus importantes, puisque nous avons pu observer des déformations de l'ordre de 10-15%, avant les premières traces d'endommagement, pour le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG (voir paragraphe 5.3.3.2). D'autre part, un endommagement du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  a été observé, après seulement 3,5% de déformation (voir figure 5.19b).

Dans la perspective d'applications à haute température, ces caractéristiques apparaissent peu favorables. Néanmoins, il faut considérer que les composites eutectiques ternaires présentent des valeurs de ténacité beaucoup plus importantes que celles des composites binaires. Typiquement, la ténacité est multipliée par un facteur de 1,5 à 2 en ajoutant de la zircone à un composite eutectique binaire [Piquet, 2006 ; Mazerolles, 2008b]. Par ailleurs, les vitesses de déformation obtenues pour les composites eutectiques binaires et ternaires à base de gadolinium sont assez proches à 1450°C (voir figures 6.28 et 6.29), et leurs énergies d'activation sont voisines, ce qui laisse supposer qu'à plus basse température, leur réponse en fluage est similaire.

D'autre part, en termes de propriétés intrinsèques, c'est-à-dire en termes de vitesse de déformation par rapport à la température relative (Température d'essai/Température eutectique), les eutectiques ternaires sont plus performants, puisque leurs températures de fusion sont plus faibles que celles des composites eutectiques binaires. Afin de se rendre compte de ce point, les valeurs de vitesse de déformation obtenues au cours des essais par sauts de contrainte, sous une contrainte de 70 MPa, et correspondant à une température relative proche de 0,86, sont rassemblées dans le tableau 6.10.

Composite	$T_{\text{eutectique}} (\text{°C})$	$T_{\text{essai}} (\text{°C})$	Température relative	Vitesse de déformation ( $\text{s}^{-1}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - YAG	1815	1525	$0,86 \times T_{\text{eut.}}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - YAG - $\text{ZrO}_2$	1725	1450	$0,86 \times T_{\text{eut.}}$	$\sim 2 \cdot 10^{-7}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - GdAP	1720	1450	$0,86 \times T_{\text{eut.}}$	$8,1 \cdot 10^{-8}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - GdAP - $\text{ZrO}_2$	1685	1450	$0,88 \times T_{\text{eut.}}$	$\sim 10^{-7}$

**Tableau 6.10** Comparaison des vitesses de déformation des composites eutectiques obtenues sous une contrainte de 70 MPa, et pour une température relative proche de 0,86.

En ce qui concerne le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ , la température relative est un peu plus élevée que pour les trois autres composites, mais reste suffisamment proche pour pouvoir comparer les comportements des différents composites. Ainsi, comme l'indiquent les valeurs résumées dans le tableau, à conditions équivalentes, l'ajout d'une phase de zircone

n'induit pas une augmentation importante de la vitesse de déformation des composites eutectiques. Cependant, si l'utilisation de ces matériaux fait, à terme, intervenir une température élevée, et que la ténacité n'est pas un critère de sélection, les composites binaires semblent être les plus appropriés : pour qu'un système binaire et un système ternaire se déforment avec la même vitesse, la température à appliquer au composite *in situ* binaire sera plus élevée.

## 6.5 Bilan du chapitre 6

L'analyse des résultats des essais de fluage montre que si le comportement global des différents systèmes eutectiques reste assez proche, les différents paramètres étudiés (microstructure, phase associée à l'alumine, présence d'une troisième phase) ont une influence, plus ou moins marquée, sur la déformation plastique des matériaux.

En effet, la phase associée à l'alumine influe sur les mécanismes gouvernant la déformation plastique, puisque, dans le cas des systèmes à base de grenat, deux régimes de déformation ont été détectés en fonction de la température. Au contraire, le comportement des systèmes à base de pérovskite ne subit aucune transition avec la température.

De plus, l'étude en microscopie électronique par transmission démontre que le caractère interconnecté de la microstructure a une grande influence sur les mécanismes de déformation plastique, car il est à l'origine de redistributions importantes de la contrainte appliquée. Ces redistributions contraignent la déformation à se concentrer dans certaines zones de la microstructure, et à se dérouler suivant des mécanismes théoriquement peu favorables pour les conditions macroscopiques imposées au cours des essais de fluage.

Enfin, l'ajout de la phase zirconne ne conduit pas à une augmentation marquée des vitesses de déformation des systèmes ternaires par rapport aux eutectiques binaires. Par contre, la déformation maximale des systèmes eutectiques ternaires (< 5%) est plus faible que celle des composites *in situ* binaires (~ 10 à 15%).

# Conclusions

Cette étude a été réalisée dans le cadre de recherches de matériaux nouveaux pour des applications à très hautes températures et a concerné plus particulièrement des céramiques eutectiques préparées par solidification dirigée dans les systèmes oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Elle avait pour objectifs de comprendre les mécanismes de déformation ou de fissuration mis en jeu au sein de microstructures interconnectées et, si possible, de dégager les matériaux les plus prometteurs.

Au cours de ce travail, plusieurs compositions eutectiques ont donc été élaborées par solidification dirigée à partir des systèmes binaires  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  et ternaires  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Dy}$  ou  $\text{Gd}$ ) conduisant à une microstructure interconnectée constituée d'une phase alumine  $\alpha$  et d'une phase de type pérovskite  $\text{LnAlO}_3$  (pour  $\text{Ln} = \text{Gd}$ ) ou de type grenat  $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (pour  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Er}$  et  $\text{Dy}$ ), auxquelles s'ajoute une phase  $\text{ZrO}_2$  cubique pour les eutectiques ternaires. Dans le cas des éléments yttrium, erbium et dysprosium, des travaux exploratoires vers d'autres compositions eutectiques, visant à associer une phase pérovskite à une phase grenat, ont également été effectués. Ils ont montré que, dans les conditions expérimentales dont nous disposons (vitesse de solidification, gradient de température), la présence de la phase alumine  $\alpha$  est indispensable pour obtenir une microstructure interconnectée, homogène, exempte de défauts et dont les domaines de phases restent de taille comprise entre 1 et  $5\mu\text{m}$ .

Parmi les compositions eutectiques préparées, nous avons retenu, pour l'étude du comportement mécanique, celles dont les caractéristiques structurales et microstructurales étaient les plus représentatives de cette famille de matériaux. Nous avons donc fait porter nos recherches sur trois eutectiques binaires ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP) et trois eutectiques ternaires ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ErAG -  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$ ). Ce choix a permis d'étudier l'influence de la phase associée à l'alumine, de la taille de la microstructure, de la morphologie des interfaces, et enfin de l'ajout d'une troisième phase de zircon sur les propriétés mécaniques.

En utilisant un montage spécifique de flexion biaxiale, adapté à nos matériaux, nous avons étudié la rupture de ces céramiques eutectiques. Plusieurs mécanismes de fissuration potentiellement renforçants (décohésions aux interfaces, ramifications de fissures) ont été mis en évidence. Les phases eutectiques présentant des propriétés thermo-élastiques différentes, la solidification eutectique génère des contraintes résiduelles au sein du matériau, dont la répartition dépend fortement de la morphologie de la microstructure. Des calculs analytiques et numériques (par éléments finis) des contraintes résiduelles pour des configurations microstructurales modèles ont permis de confirmer que la morphologie de la microstructure, en particulier la localisation des domaines de phase de zircon dans le cas des systèmes

ternaires, exerce une influence notable, *via* la répartition des contraintes résiduelles, sur les mécanismes de fissuration des systèmes eutectiques.

Les niveaux de ces contraintes ont été mesurés par une méthode spectroscopique utilisant la fluorescence des impuretés de chrome au sein de l'alumine  $\alpha$ . Ces mesures ont révélé des contraintes correspondant à un état de compression pour la phase alumine, quel que soit le système eutectique considéré. L'addition de  $ZrO_2$  modifie la répartition des contraintes résiduelles et sa localisation (petits nodules dispersés au sein des phases et aux interfaces  $Al_2O_3/LnAG$  ou  $Al_2O_3/LnAP$ ) favorise les concentrations de contrainte.

Pour étudier le comportement en fluage en compression des eutectiques préparés, nous avons mis en œuvre différents protocoles expérimentaux à des contraintes appliquées comprises entre 70 MPa et 200 MPa, dans le domaine de températures 1 400 – 1 600°C. Les vitesses de déformation à l'état stationnaire du fluage ont été mesurées soit par sauts de contraintes à température constante, soit par sauts de température à charge de déformation constante. Il a été mis en évidence, pour des températures inférieures à 1500°C, quel que soit le système considéré, une augmentation de 1 à 3 de l'exposant de sensibilité à la contrainte,  $n$ , avec la contrainte appliquée. Au dessus de 1500°C, la dépendance de  $n$  vis-à-vis de la contrainte est beaucoup moins marquée, et les valeurs des exposants de sensibilité à la contrainte sont, globalement, comprises entre 2,5 et 3.

Les essais par sauts de température ont montré une différence de comportement entre les eutectiques contenant une phase de type grenat ( $Al_2O_3$  - YAG et  $Al_2O_3$  - ErAG), et ceux contenant une phase de structure pérovskite ( $Al_2O_3$  - GdAP). A faible contrainte imposée (70 MPa), les deux systèmes à base de grenat se déforment suivant deux régimes selon la température, qui se traduisent par des énergies d'activation,  $Q$ , proches de  $350 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à  $T < 1500^\circ\text{C}$  et  $650 \text{ kJ.mol}^{-1}$  au-delà de  $1500^\circ\text{C}$ . A la même contrainte, le système  $Al_2O_3$  - GdAP ne présente *a priori* qu'un seul régime de déformation, dont l'énergie d'activation est de l'ordre de  $550 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . En revanche, à une contrainte appliquée de 200 MPa, un seul régime de déformation ( $Q < 600 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) est observé pour les trois systèmes binaires.

Notre étude par microscopie électronique en transmission sur des éprouvettes déformées a, en premier lieu, mis en évidence l'activité de dislocations au sein des phases eutectiques. Les observations ont révélé des microstructures *post mortem* différentes pour les systèmes  $Al_2O_3$  - YAG et  $Al_2O_3$  - GdAP indiquant clairement une différence de mécanismes de déformation, déjà envisagée à partir des valeurs d'énergie d'activation mesurées.

La détermination des systèmes de glissement activés a démontré que le caractère interconnecté de la microstructure est à l'origine de redistributions importantes de la contrainte appliquée, avec pour conséquence une concentration de la déformation dans certaines zones de la microstructure. Nous avons, par exemple, mis en évidence des mécanismes de déformation impliquant le glissement basal dans l'alumine  $\alpha$ , qui, compte

tenu de l'orientation cristallographique des éprouvettes et des conditions expérimentales, ne se trouvait pas dans des conditions favorables à son activation.

Ces études MET ont également confirmé, par les différents mécanismes de déformation observés (dislocations, macles), le rôle prépondérant de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur la déformation globale du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, en particulier pour de faibles contraintes appliquées ou des températures d'essai de fluage inférieures à  $1\,500^\circ\text{C}$ .

Dans le cas des eutectiques associant la phase alumine à une phase de structure grenat, la déformation plastique intervient d'abord dans l'alumine dont les systèmes de glissement sont plus facilement activables que ceux du grenat. Pour les eutectiques associant une phase pérovskite à l'alumine, la déformation intervient simultanément dans les deux phases.

L'ensemble de ces résultats nous a permis de proposer, pour l'eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG, une loi de comportement rendant compte de la déformation plastique avec deux mécanismes agissant simultanément. Le premier est à caractère diffusionnel et prépondérant à faible contrainte et à basse température ( $T < 1\,500^\circ\text{C}$ ), alors que le second, contrôlé par le mouvement des dislocations, contrôle la déformation à forte contrainte et/ou à température élevée ( $T > 1\,500^\circ\text{C}$ ).

Les systèmes ternaires  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - YAG -  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - GdAP -  $\text{ZrO}_2$  présentent des comportements très similaires à ceux de leurs équivalents binaires avec, pour des conditions expérimentales identiques, des vitesses de déformation et des valeurs de  $n$  et  $Q$  très comparables. Toutefois, leur déformation maximale ( $< 5\%$ ) reste inférieure à celle des eutectiques binaires équivalents ( $\epsilon_{\text{max}} \sim 10$  à  $15\%$ ).

Ce travail a permis d'identifier certains mécanismes de fissuration propres aux microstructures observées dans des céramiques eutectiques *in situ* et de mettre en évidence le rôle important de la microstructure interconnectée sur la déformation plastique (voir tableau C.1). La poursuite des études en microscopie électronique en transmission pourrait permettre de mieux comprendre les interactions entre les interfaces hétérophases (avec les défauts qu'elles comportent) et les dislocations extrinsèques émises au cours de la déformation. Les résultats obtenus, tant à l'échelle macroscopique que locale, constituent en eux-mêmes un ensemble de données très utiles pour aborder une étape de modélisation du comportement mécanique de ces matériaux. Par ailleurs, dans la perspective d'applications à haute température de ces matériaux, il est important de retenir de ces travaux que :

- L'orientation cristallographique spécifique de chacune des phases a peu d'influence sur le comportement mécanique à l'échelle macroscopique,
- L'extension des eutectiques binaires à des systèmes ternaires amène une amélioration de la ténacité sans être pénalisante pour la tenue au fluage.

Cependant, dans la perspective de tests mécaniques complémentaires qui imposeraient des objets de géométrie différente, ou d'études plus fondamentales MET sur des éprouvettes déformées selon d'autres orientations cristallographiques, il sera nécessaire de disposer

d'échantillons de plus grandes dimensions. En effet, la méthode d'élaboration que nous avons utilisée est très limitante de ce point de vue, du fait d'un gradient thermique très important et par ailleurs peu contrôlable. L'acquisition récente, par l'Onera, d'un four Bridgman, au profil de température mieux contrôlé que celui d'un four à image, apportera une réponse à ce problème. La capacité de ce four est prévue pour produire des lingots de 150 mm de long et de 40 mm de diamètre. Les premiers tests effectués, très encourageants, ont permis d'obtenir des microstructures très homogènes, semblables à celles décrites dans ce mémoire.

Influence de	La phase associée à l'alumine $\alpha$	La morphologie de la microstructure (dimensions, interfaces)	L'ajout d'une troisième phase de zircon
Sur les mécanismes de fissuration	Faible.	Les interfaces très courbées sont probablement fragiles, entraînant des possibilités accrues de décohésion et de déviation de fissures.	ZrO <sub>2</sub> modifie la distribution des contraintes résiduelles : favorise la décohésion des interfaces, la déviation des fissures et la multi-fissuration.
Sur la résistance au fluage	Faible, même si le système Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP présente des vitesses de déformation plus faibles.	Faible, pour les tailles de microstructure étudiées.	Faible, mais rupture à des taux de déformation assez faibles (< binaires).
Sur les mécanismes de déformation plastique	2 régimes de déformation en fonction de T pour les systèmes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - LnAG. Un seul régime pour le système Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GdAP.	Le caractère interconnecté de la microstructure impose une redistribution de la contrainte au sein de la microstructure.	Faible : les systèmes ternaires suivent le comportement des systèmes binaires.

**Tableau C.1** Résumé des conclusions obtenues au cours de ce travail.

# Références bibliographiques

## A

Adams J.W., Nakamura H.H., Ingel R.P. et Rice R.W., *Thermal expansion behavior of single-crystal zirconia*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 68, C228-C31, (1985).

Alton W.J. et Barlow A.J., *Temperature dependence of the elastic constants of yttrium aluminium garnet*, **Journal of Applied Physics**, Vol. 38, 3023-24, (1967).

Ardell A.J., *Microstructural stability at elevated temperatures*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 19, 2217-31, (1999).

Argon A.S., Yi J. et Sayir A., *Creep resistance of directionally solidified ceramic eutectics of  $Al_2O_3/c-ZrO_2$  with sub-micron columnar morphologies*, **Materials Science and Engineering A**, Vol. 319-321, 838-42, (2001).

Ashbrook R.L., *Directionally solidified ceramic eutectics*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 60, 428-35, (1977).

## B

Bahlawane N., Watanabe T., Waku Y., Mitani A. et Nakagawa N., *Effect of moisture on the high-temperature stability of unidirectionally solidified  $Al_2O_3/YAG$  eutectic composite*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 83, 3077-81, (2000).

Bayer G., *Thermal expansion anisotropy of oxide compounds*, **Proceedings of the British Ceramic Society**, Vol. 22, 39-53, (1973).

Blumenthal W.R. et Phillips D.S., *High-temperature deformation of single-crystal yttrium-aluminium garnet (YAG)*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 79, 1047-52, (1996).

Blumenthal W.R. et Taylor S.T., *High temperature fracture toughness of single crystal yttrium-aluminium garnet*, **Acta Materialia**, Vol. 45, 3071-78, (1997).



Brewer L.N., Peascoe R.A., Hubbard C.R. et Dravid V.P., *Residual stresses distributions in the solid solution eutectic,  $Co_{1-x}Ni_xO/ZrO_2(CaO)$* , **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 86, 2188-94, (2003).

Brunet A., Valle R. et Vassel A., *Intermetallic TiAl-based matrix composites: Investigation of the chemical and mechanical compatibility of a protective coating adapted to an alumina fibre*, **Acta Materialia**, Vol. 48, 4763-74, (2000).

## C

Cadoz J.-L., *Etude de la déformation plastique de l'alumine  $\alpha$  suivant le système de glissement prismatique*, thèse de doctorat, **Université de Paris Sud centre d'Orsay** (1978).

Calderon-Moreno J.M. et Yoshimura M., *Microstructure and mechanical properties of quasi-eutectic  $Al_2O_3$ - $Y_3Al_5O_{12}$ - $ZrO_2$  ternary composites rapidly solidified from melt*, **Materials Science and Engineering A**, Vol. 375-377, 1246-49, (2004a).

Calderon-Moreno J.M. et Yoshimura M.,  *$Y_3Al_5O_{12}(YAG)$ - $ZrO_2$  binary eutectic composites obtained by melt quenching*, **Materials Science and Engineering A**, Vol. 375-377, 1250-54, (2004b).

Calderon-Moreno J.M. et Yoshimura M.,  *$Al_2O_3$ - $Y_3Al_5O_{12}(YAG)$ - $ZrO_2$  ternary composite rapidly solidified from the eutectic melt*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 25, 1365-68, (2005).

Cannon R.M., Rhodes W.H. et Heuer A.H., *Plastic deformation of fine-grained alumina ( $Al_2O_3$ ): I, Interface-controlled diffusional creep*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 63, 46-53, (1980).

Cannon W.R. et Langdon T.G., *Review: creep of ceramics - Part 1: Mechanical characteristics*, **Journal of Materials Science**, Vol. 18, 1-50, (1983).

Castaing J., Munoz A., Gomez Garcia D. et Dominguez Rodriguez A., *Basal slip in sapphire ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ )*, **Materials Science and Engineering A**, Vol. 233, 121-25, (1997).

Castaing J., He A., Lagerlof K.P.D. et Heuer A.H., *Deformation of sapphire ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) by basal slip and basal twinning below 700°C*, **Philosophical Magazine**, Vol. 84, 1113-25, (2004).

Castillo Rodríguez M., Castaing J., Muñoz A., Veyssièrre P. et Domínguez Rodríguez A., *Analysis of a Kink Pair Model Applied to a Peierls Mechanism in Basal and Prism Plane*

*Slips in Sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Deformed Between 200°C and 1800°C*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 91, 1612-17, (2008).

Clarisse L., *Etude de la superplasticité de composites alumine-zircone*, thèse de doctorat, **Université des Sciences et Technologies de Lille** (1997).

Cordier P., Ungar T., Zsoldos L. et Tichy G., *Dislocation creep in MgSiO<sub>3</sub> perovskite at conditions of the Earth's uppermost lower mantle*, **Nature**, Vol. 428, 837-40, (2004).

Corman G.S., *High-temperature creep of some single crystal oxides*, **Ceramics Engineering and Science Proceedings**, Vol. 12, 1745-66, (1991).

Corman G.S., *Creep of yttrium aluminium garnet single crystals*, **Journal of Materials Science Letters**, Vol. 12, 379-82, (1993).

## D

Deng S. et Warren R., *Creep properties of single crystal oxides evaluated by a Larson-Miller procedure*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 15, 513-20, (1995).

Deng S., *High temperature creep behaviour of single crystal oxides*, **Journal of Materials Science**, Vol. 31, 6077-83, (1996).

Dickey E.C., Dravid V.P. et Hubbard C.R., *Interlamellar residual stresses in single grains of NiO-ZrO<sub>2</sub> (cubic) directionally solidified eutectics*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 80, 2773-80, (1997).

Dickey E.C., Frazer C.S., Watkins T.R. et Hubbard C.R., *Residual stresses in high-temperature ceramic eutectics*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 19, 2503-09, (1999).

## E

Echigoya J., Suto H. et Hayashi S., *Growth morphology and orientation relationships in directionally solidified MgO-ZrO<sub>2</sub> eutectic*, **Transactions of the Japan Institute of Metals**, Vol. 26, 895-900, (1985).

## F

Fabrichnaya O., Seifert H.J., Ludwig T., Aldinger F. et Navrotsky A., *The assessment of thermodynamic parameters in the  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  system and phase relations in the Y-Al-O system*, **Scandinavian Journal of Metallurgy**, Vol. 30, 175-83, (2001).

Farmer S.C., Sayir A., Dickerson P.O. et Draper S.L., *Microstructural stability and strength retention in directionally solidified  $Al_2O_3$ -YAG eutectic fibers*, **Ceramics Engineering and Science Proceedings**, Vol. 16, 969-76, (1995).

Farmer S.C. et Sayir A., *Tensile strength and microstructure of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  hypo-eutectic fibers*, **Engineering Fracture Mechanics**, Vol. 69, 1015-24, (2002).

Folomeikin Y., Demonis I., Kablov E., Lopatin S. et Stolyarova V., *Investigation into the vaporization of  $Al_2O_3$  in the presence of carbon at high temperatures*, **Glass Physics and Chemistry**, Vol. 32, 191-95, (2006a).

Folomeikin Y., Lopatin S. et Stolyarova V., *Vaporization of aluminum oxide in neutral and reductive conditions*, **Russian Journal of General Chemistry**, Vol. 76, 1693-97, (2006b).

Frazer C.S., Dickey E.C. et Sayir A., *Crystallographic texture and orientation variants in  $Al_2O_3$ - $Y_3Al_5O_{12}$  directionally solidified eutectic crystals*, **Journal of Crystal Growth**, Vol. 233, 187-95, (2001).

Fritsch M., Klemm H., Herrmann M. et Schenk B., *Corrosion of selected ceramic materials in hot gas environment*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 26, 3557-65, (2006).

Fritsch M. et Klemm H., *The water vapor hot gas corrosion of MGC materials with  $Al_2O_3$  as a phase constituent in a combustion atmosphere*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 28, 2353-58, (2008).

## G

Gervais H., Pelissier B. et Castaing J., *Machine de fluage pour essais en compression à hautes températures de matériaux céramiques*, **Revue Internationale des Hautes Températures et Réfractaires**, Vol. 15, 43-47, (1978).

Goto T., Anderson O.L., Ohno I. et Yamamoto S., *Elastic constants of corundum up to 1825 K*, **Journal of Geophysical Research**, Vol. 94, 7588-602, (1989).

Gouadec G., Colombari P., Piquet N., Trichet M.F. et Mazerolles L., *Raman/ $Cr^{3+}$  fluorescence mapping of a melt-grown  $Al_2O_3$ / $GdAlO_3$  eutectic*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 25, 1447-53, (2005).

Grabner L., *Spectroscopic technique for measurement of residual stresses in sintered  $Al_2O_3$* , **Journal of Applied Physics**, Vol. 49, 580-83, (1978).

## H

Haneda H., Miyasawa Y. et Shirasaki S., *Oxygen diffusion in single crystal yttrium aluminum garnet*, **Journal of Crystal Growth**, Vol. 68, 581-88, (1984).

Harada Y., Suzuki T., Hirano K. et Waku Y., *Influence of moisture on ultra-high-temperature tensile creep behavior of in situ single-crystal oxide ceramic alumina/yttrium aluminium garnet eutectic composite*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 86, 951-58, (2003).

Harada Y., Suzuki T., Hirano K., Nakagawa N. et Waku Y., *Environmental effects on ultra-high temperature creep behavior of directionally solidified oxide eutectic ceramics*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 25, 1275-83, (2005).

Harada Y., Uekawa N., Kojima T. et Kakegawa K., *Fabrication of  $Y_3Al_5O_{12}-Al_2O_3$  eutectic materials having ultra fine microstructure*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 28, 235-40, (2008).

Harlan N.R., Merino R.I., Peña J.I., Larrea A., Orera V.M., Gonzalez C., Poza P. et Llorca J., *Phase distribution and residual stresses in melt-grown  $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$  eutectics*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 85, 2025-32, (2002).

Hazen R.M., *Effects of temperature and pressure on the cell dimension and X-Ray temperature factors of periclase*, **American Mineralogist**, Vol. 61, 266-71, (1976).

He J. et Clarke D.R., *Determination of the piezospectroscopic coefficient for chromium-doped sapphire*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 78, 1347-53, (1995).

Hecht U., Granasy L., Pusztai T., Bottger B., Apel M., Witusiewicz V., Ratke L., De Wilde J., Froyen L., Camel D., Drevet B., Faivre G., Fries S.G., Legendre B. et Rex S., *Multiphase solidification in multicomponent alloys*, **Materials Science and Engineering R: Reports**, Vol. 46, 1-49, (2004).

Heuer A.H., Tighe N.J. et Cannon R.M., *Plastic deformation of fine-grained alumina ( $Al_2O_3$ ): II, Basal slip and non accommodated grain-boundary sliding*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 63, 53-57, (1980).

Heuer A.H. et Castaing J., *Dislocations in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, pp. 238-57, dans Structure and properties of MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics (Kingery W.D.), publié par **The American Ceramic Society** (1984).

Heuer A.H., *Oxygen and aluminum diffusion in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: How much do we really understand?*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 28, 1495-507, (2008).

Hirano K., *Application of eutectic composites to gas turbine system and fundamental fracture properties up to 1700°C*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 25, 1191-99, (2005).

Hull D. et Bacon D.J., *Introduction to dislocations, 4<sup>th</sup> Edition*, publié par **Butterworth Heinemann** (2001).

Hunt J.D. et Jackson K.A., *Binary eutectic solidification*, **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, Vol. 236, 843-52, (1966).

## I

Ingel R.P. et Lewis D., *Elastic anisotropy in zirconia single crystals*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 71, 265-71, (1988).

Iwasa M., Ueno T. et Bradt R.C., *Fracture toughness of quartz and sapphire single crystals at room temperature*, **Zairyo (Journal of the Society of Materials Science, Japan)**, Vol. 30, 1001-04, (1981).

Iwasa M. et Bradt R.C., *Fracture toughness of single-crystal alumina*, **Advances in Ceramics**, Vol. 10, 767-79, (1984).

## J

Jackson K.A. et Hunt J.D., *Lamellar and rod eutectic growth*, **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, Vol. 236, 1129-42, (1966).

## K

Kaiden H., Durbin S.D., Yoshikawa A., Lee J.H., Sugiyama K. et Fukuda T., *Model for the microstructure of oxide eutectics and comparison with experimental observations*, **Journal of Alloys and Compounds**, Vol. 336, 259-64, (2002).

Karato S., Wang Z. et Fujino K., *High-temperature creep of yttrium-aluminium garnet single crystals*, **Journal of Materials Science**, Vol. 29, 6458-62, (1994).

Kotchick D.M. et Tressler R.E., *Deformation behavior of sapphire via the prismatic slip system*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 63, 429-34, (1980).

Kotchick D.M., Busovne B.J., Tressler R.E. et Barber D.J., *Dynamics of flow of c-axis sapphire*, **Journal of Materials Science**, Vol. 17, 1977-87, (1982).

Kurz W. et Fisher D.J., *Fundamentals of solidification*, 3<sup>rd</sup> Edition, publié par **Trans Tech Publications** (1989).

## L

Lagerlöf K.P.D., Heuer A.H., Castaing J., Rivière J.P. et Mitchell T.E., *Slip and twinning in sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 77, 385-97, (1994).

Lakiza S. et Lopato L.M., *Stable and metastable phase relations in the system alumina-zirconia-yttria*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 80, 893-902, (1997).

Lakiza S., Fabrichnaya O., Zinkevich M. et Aldinger F., *On the phase relations in the ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1.5</sub>-AlO<sub>1.5</sub> system*, **Journal of Alloys and Compounds**, Vol. 420, 237-45, (2006a).

Lakiza S., Fabrichnaya O., Wang C., Zinkevich M. et Aldinger F., *Phase diagram of the ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 26, 233-46, (2006b).

Lakiza S.M. et Lopato L.M., *Phase diagram of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 28, 2389-97, (2008).

Larrea A., Orera V.M., Merino R.I. et Peña J.I., *Microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG directionally solidified eutectic plates*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 25, 1419-29, (2005).

Lee J.H., Yoshikawa A., Fukuda T. et Waku Y., *Growth and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/ZrO<sub>2</sub> ternary eutectic fibers*, **Journal of Crystal Growth**, Vol. 231, 115-20, (2001).

Lefèvre J., *Contribution à l'étude de différentes modifications structurales des phases de type fluorine dans les systèmes à base de zircon ou d'oxyde de hafnium*, thèse de doctorat, **Faculté des Sciences de l'Université de Paris** (1963).

Levin E.M. et McMurdie H.F., *Phase diagrams for ceramists, 1975 Supplement*, publié par **The American Ceramic Society** (1975).

Llorca J., Pastor J.Y., Poza P., Peña J.I., de Francisco I., Larrea A. et Orera V.M., *Influence of the  $Y_2O_3$  content and temperature on the mechanical properties of melt-grown  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  eutectics*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 87, 633-39, (2004).

Llorca J. et Orera V.M., *Directionally solidified eutectic ceramic oxides*, **Progress in Materials Science**, Vol. 51, 711-809, (2006).

## M

Ma Q. et Clarke D.R., *Stress measurement in single-crystal and polycrystalline ceramics using their optical fluorescence*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 76, 1433-40, (1993).

Magnin P. et Trivedi R., *Eutectic growth: A modification of the Jackson and Hunt theory*, **Acta Metallurgica et Materialia**, Vol. 39, 453-67, (1991).

Mah T.-I. et Parthasarathy T.A., *Fracture toughness of single crystal YAG*, **Scripta Metallurgica et Materialia**, Vol. 28, 1383-85, (1993).

Mah T.-I. et Parthasarathy T.A., *Effects of temperature, environment, and orientation on the fracture toughness of single-crystal YAG*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 80, 2730-34, (1997a).

Mah T.-I., Keller K.A., Sambasivan S. et Kerans R.J., *High-temperature environmental stability of the compounds in the  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  system*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 80, 874-78, (1997b).

Marshall D.B., *An improved biaxial flexure test for ceramics*, **Ceramic Bulletin**, Vol. 59, 551-53, (1980).

Martinez-Fernandez J. et Sayir A., *Creep of directionally solidified  $Al_2O_3/Er_3Al_5O_{12}$  fibers with hypo-eutectic composition*, **Ceramics Engineering and Science Proceedings**, Vol. 22, 421-28, (2001).

Martinez-Fernandez J., Gomez A.R.P., Cancapa J.J.Q., de Arellano Lopez A.R., Llorca J., Pastor J.Y., Farmer S. et Sayir A., *High-temperature plastic deformation of  $Er_2O_3$ -doped  $ZrO_2$  single crystals*, **Acta Materialia**, Vol. 54, 2195-204, (2006).

Matson L.E., Hay R.S. et Mah T.-I., *Stability of a sapphire/yttrium aluminium garnet composite system*, **Ceramics Engineering and Science Proceedings**, Vol. 10, 764, (1989).

Matson L.E. et Hecht N., *Microstructural stability and mechanical properties of directionally solidified alumina/YAG eutectic monofilaments*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 19, 2487-501, (1999).

Mazerolles L., Michel D. et Portier R., *Interfaces in oriented  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ) eutectics*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 69, 252-55, (1986).

Mazerolles L., *Interfaces hétérophases entre oxydes réfractaires. Structure et influence sur le comportement mécanique*, thèse de doctorat, **Université Pierre et Marie Curie - Paris VI** (1988).

Mazerolles L., Michel D. et Hytch M.J., *Microstructures and interfaces in directionally solidified oxide-oxide eutectics*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 25, 1389-95, (2005).

Mazerolles L., Perrière L., Lartigue-Korinek S., Piquet N. et Parlier M., *Microstructures, crystallography of interfaces, and creep behavior of melt-growth composites*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 28, 2301-08, (2008a).

Mazerolles L., Piquet N., Trichet M.-F., Perrière L., Boivin D. et Parlier M., *New microstructures in ceramic materials from the melt for high temperature applications*, **Aerospace Science and Technology**, Vol. 12, 499-505, (2008b).

McClure D.S., *Electronic spectra of molecules and ions in crystals - Part II. Spectra of ions in crystals*, **Solid State Physics**, Vol. 9, (1959).

Merino R.I., Peña J.I., Harlan N.R., de la Fuente G.F., Larrea A., Pardo J.A., Orera V.M., Pastor J.Y., Poza P. et Llorca J., *Phase distribution, residual stresses and mechanical properties of melt growth  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ ( $Y_2O_3$ ) eutectics*, **Ceramics Engineering and Science Proceedings**, Vol. 23, 663-70, (2002).

Mizuno M., Yamada T. et Nogushi T., *Phase diagrams of the system  $Al_2O_3$ - $Eu_2O_3$  and  $Al_2O_3$ - $Gd_2O_3$  at high temperatures*, **Yogyo Kyokai Shi**, Vol. 85, 543-48, (1977).

Mizuno M., Yamada T. et Nogushi T., *Phase diagram of the system  $Al_2O_3$ - $Dy_2O_3$  at high temperatures*, **Yogyo Kyokai Shi**, Vol. 86, 359-64, (1978).

Mizuno M., *Phase diagrams of the systems  $Al_2O_3$ - $Ho_2O_3$  and  $Al_2O_3$ - $Er_2O_3$  at high temperatures*, **Yogyo Kyokai Shi**, Vol. 87, 405-12, (1979).



## N

Nabarro F.R.N., *Steady-state diffusional creep*, **Philosophical Magazine**, Vol. 16, 231-37, (1967).

Nakagawa N., Waku Y. et Wakamoto T., *A new unidirectional solidified ceramic eutectic with high strength at high temperatures*, **Materials and Manufacturing Processes**, Vol. 15, 709-25, (2000).

Nakagawa N., Ohtsubo H., Mitani A., Shimizu K. et Waku Y., *High temperature strength and thermal stability for melt growth composite*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 25, 1251-57, (2005).

Newcomb S.A. et Tressler R.E., *Slow crack growth in sapphire fibers at 800°C to 1500°C*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 76, 2505-12, (1993).

## O

Ochiai S., Ueda T., Sato K., Hojo M., Waku Y., Nakagawa N., Sakata S., Mitani A. et Takahashi T., *Deformation and fracture behavior of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG composite from room temperature to 2023 K*, **Composites Science and Technology**, Vol. 61, 2117-28, (2001a).

Ochiai S., Ueda T., Sato K., Hojo M., Waku Y., Sakata S., Mitani A., Takahashi T. et Nakagawa N., *Elastic modulus and coefficient of thermal expansion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG composite at room to ultra high temperatures*, **Materials Science Research International, Special Technical Communication**, Vol. 2, 281-85, (2001b).

Ochiai S., Sakai Y., Kuhara K., Iwamoto S., Sha J., Okuda H., Tanaka M., Hojo M., Waku Y., Nakagawa N., Sakata S.-I., Mitani A., Sato M. et Ishikawa T., *Analytical modeling of stress-strain behavior at 1873 K of alumina/YAG composite compressed parallel and perpendicular to the solidification direction*, **Composites Science and Technology**, Vol. 67, 270-77, (2007).

Ochiai S., Ikeda S., Iwamoto S., Sha J.J., Okuda H., Waku Y., Nakagawa N., Mitani A., Sato M. et Ishikawa T., *Residual stresses in YAG phase of melt growth Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG eutectic composite estimated by indentation fracture test and finite element analysis*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 28, 2309-17, (2008).

Oishi Y. et Kingery W.D., *Self-diffusion of oxygen in single crystal and polycrystalline aluminum oxide*, **Journal of Chemical Physics**, Vol. 33, 480-86, (1960).

Opila E.J. et Myers D.L., *Alumina volatility in water vapor at elevated temperatures*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 87, 1701-05, (2004).

Orera V.M., Cemborain R., Merino R.I., Peña J.I. et Larrea A., *Piezo-spectroscopy at low temperatures: residual stresses in  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ ( $Y_2O_3$ ) eutectics measured from 77 to 350 K*, **Acta Materialia**, Vol. 50, 4677-86, (2002).

Otsuka A., Waku Y., Kitagawa K. et Arai N., *High temperature corrosion behavior of a unidirectionally solidified  $Al_2O_3$ -YAG eutectic composite*, **Journal of the Ceramic Society of Japan**, Vol. 111, 87-92, (2003).

Otsuka A., Waku Y. et Tanaka R., *Corrosion of a unidirectionally solidified  $Al_2O_3$ /YAG eutectic composite in a combustion environment*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 25, 1269-74, (2005a).

Otsuka A., Waku Y., Kitagawa K. et Arai N., *Effect of hot corrosive environment on ceramics*, **Energy**, Vol. 30, 523-33, (2005b).

## P

Pardo J.A., Merino R.I., Orera V.M., Peña J.I., Gonzalez C., Pastor J.Y. et Llorca J., *Piezospectroscopic study of residual stresses in  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  directionally solidified eutectics*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 83, 2745-52, (2000).

Pastor J.Y., Poza P., Llorca J., Peña J.I., Merino R.I. et Orera V.M., *Mechanical properties of directionally solidified  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ ( $Y_2O_3$ ) eutectics*, **Materials Science and Engineering A**, Vol. 308, 241-49, (2001).

Pastor J.Y., Llorca J., Salazar A., Oliete P.B., de Francisco I. et Peña J.I., *Mechanical properties of melt grown alumina-yttrium aluminium garnet eutectics up to 1900 K*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 88, 1488-95, (2005).

Peña J.I., Merino R.I., Harlan N.R., Larrea A., de la Fuente G.F. et Orera V.M., *Microstructure of  $Y_2O_3$  doped  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  eutectics grown by the laser floating zone method*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 22, 2595-602, (2002).

Peña J.I., Larsson M., Merino R.I., de Francisco I., Orera V.M., Llorca J., Pastor J.Y., Martin A. et Segurado J., *Processing, microstructure and mechanical properties of directionally-solidified  $Al_2O_3$ - $Y_3Al_5O_{12}$ - $ZrO_2$  ternary eutectics*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 26, 3113-21, (2006).

Perez y Jorba M., *Contribution à l'étude des systèmes zircone-oxydes de terres rares*, thèse de doctorat, **Faculté des Sciences de l'Université de Paris** (1962).

Perrière L., Valle R., Mazerolles L. et Parlier M., *Crack propagation in directionally solidified eutectic ceramics*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 28, 2337-43, (2008).

Petit J., *Monocristaux dopés ytterbium et matériaux assemblés pour lasers de fortes puissances*, thèse de doctorat, **Université Paris VI** (2006).

Piquet N., Mazerolles L., Trichet M.-F., Boivin D. et Parlier M., *New ceramic materials from the melt for high temperature applications*, proceedings de **EUCASS 2005** (Moscou (Russie)), (2005).

Piquet N., *Microstructures interconnectées dans des eutectiques à base d'oxydes réfractaires élaborés par solidification dirigée*, thèse de doctorat, **Université Paris XII Val de Marne** (2006).

Poirier J.-P., *Creep of crystals : High-temperature deformation processes in metals, ceramics and minerals*, publié par **Cambridge University Press** (1985).

Prot D. et Monty C., *Self-diffusion in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II. Oxygen diffusion in 'undoped' single crystals*, **Philosophical Magazine A**, Vol. 73, 899-917, (1996).

## R

Rabier J., Veyssièrre P. et Grilhé J., *Possibility of stacking faults and dissociation of dislocations in the garnet structure*, **Physical Status Solidi A**, Vol. 35, 259-68, (1976).

Rabier J., Veyssièrre P., Garem H. et Grilhé J., *Sub-grain boundary and dissociations of dislocations in yttrium iron garnet deformed at high temperatures*, **Philosophical Magazine A**, Vol. 39, 693-708, (1979).

Ramirez-Rico J., Pinto-Gomez A.R., Martinez-Fernandez J., de Arellano-Lopez A.R., Oliete P.B., Peña J.I. et Orera V.M., *High-temperature plastic behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> directionally solidified eutectics*, **Acta Materialia**, Vol. 54, 3107-16, (2006).

Reeber R.R., Goessel K. et Wang K., *Thermal expansion and molar volume of MgO, periclase, from 5 to 2900 K*, **European Journal of Mineralogy**, Vol. 7, 1039-47, (1995).

Revcolevschi A., *Sur l'application d'une méthode de chauffage par concentration de rayonnement à la diffractométrie X jusqu'à 3 000°C et à la croissance cristalline à très haute température*, **Revue Internationale des Hautes Températures et Réfractaires**, Vol. 7, 73-90, (1970).

Revcolevschi A., Dhalenne G. et Michel D., *Interfaces in directionally solidified oxide-oxide eutectics*, **Materials Science Forum**, Vol. 29, 173-98, (1988).

Revcolevschi A. et Dhalenne G., *Engineering oxide-oxide and metal-oxide microstructures in directionally solidified eutectics*, **Advanced Materials**, Vol. 5, 657-62, (1993).

Ridruejo A., Pastor J.Y., Llorca J., Sayir A. et Orera V.M., *Stress corrosion cracking of single-crystal tetragonal  $ZrO_2(Er_2O_3)$* , **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 88, 3125-30, (2005).

Rutter J.W., *Modification of eutectic morphology*, **Journal of Crystal Growth**, Vol. 42, 515-25, (1977).

## S

Sakata S., Mitani A., Shimizu K. et Waku Y., *Crystallographic orientation analysis and high temperature strength of melt growth composite*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 25, 1441-45, (2005).

Sayir A. et Farmer S.C., *The effect of the microstructure on mechanical properties of directionally solidified  $Al_2O_3/ZrO_2(Y_2O_3)$  eutectic*, **Acta Materialia**, Vol. 48, 4691-97, (2000).

Schmitt R.W., Blank K. et Schönbrunn G., *Experimentelle Spannungsanalyse zum Doppelringverfahren*, **Sprechsaal**, Vol. 116, 397-405, (1983).

Sha J.J., Ochiai S., Okuda H., Waku Y., Nakagawa N., Mitani A., Sato M. et Ishikawa T., *Residual stresses in YAG phase in directionally solidified eutectic  $Al_2O_3/YAG$  ceramic composite estimated by X-ray diffraction*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 28, 2319-24, (2008).

Stubican V.S. et Bradt R.C., *Eutectic solidification in ceramic systems*, **Annual Review of Materials Science**, Vol. 11, 267-97, (1981).

Su H., Zhang J., Liu L. et Fu H., *Processing, microstructure, and properties of laser remelted  $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}(YAG)$  eutectic in situ composite*, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, Vol. 17, 1259-64, (2007).

Su H., Zhang J., Cui C., Liu L. et Fu H., *Growth characteristic of  $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) eutectic ceramic in situ composites by laser rapid solidification*, **Journal of Alloys and Compounds**, Vol. 456, 518-23, (2008a).

Su H., Zhang J., Cui C., Liu L. et Fu H., *Rapid solidification behaviour of  $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) binary eutectic ceramic in situ composites*, **Materials Science and Engineering: A**, Vol. 479, 380-88, (2008b).

Swanson D.K. et Prewitt C.T., *A new radiative single-crystal diffractometer microfurnace incorporating MgO as a high-temperature cement and internal temperature calibrant*, **Journal of Applied Crystallography**, Vol. 19, 1-6, (1986).

## T

Tai W.-P., Watanabe T. et Jacobson N.S., *High-temperature stability of alumina in argon and argon/water-vapor environments*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 82, 245-48, (1999).

Tiller W.A., *Liquid metals and solidification*, publié par **ASM** (1958).

Torii S., Kamiyama T., Oikawa K., Waku Y. et Fukunaga T., *Strain measurement of the directionally solidified eutectic  $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) ceramic by neutron diffraction*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 25, 1307-11, (2005).

## V

Viechnicki D.J. et Schmid F., *Eutectic solidification in the system  $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$* , **Journal of Materials Science**, Vol. 4, 84-88, (1969).

Vitman F.F., Bartenev G.M., Pukh V.P. et Tsepkov L.P., *A method for measuring the strength of sheet glass*, **Steklo i Keramika (Glass and Ceramics)**, Vol. 19, 9-11, (1962).

Voegele V., Ando J.I., Cordier P. et Liebermann R.C., *Plastic deformation of silicate garnets: I. High-pressure experiments*, **Physics of The Earth and Planetary Interiors**, Vol. 108, 305-18, (1998).

## W

Wachtman J.B., Scuderi T.G. et Cleek G.W., *Linear thermal expansion of aluminium oxide and thorium oxide from 100 to 1100 K*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 45, 319-23, (1962).

Wachtman J.B., Capps W. et Mandel J., *Biaxial flexure tests of ceramic substrates*, **Journal of Materials**, Vol. 7, 188-94, (1972).

Waku Y., Ohtsubo H., Nakagawa N. et Kohtoku Y., *Sapphire matrix composites reinforced with single crystal YAG phases*, **Journal of Materials Science**, Vol. 31, 4663-70, (1996).

Waku Y., Nakagawa N., Wakamoto T., Ohtsubo H., Shimizu K. et Kohtoku Y., *A ductile ceramic eutectic composite with high strength at 1,823 K*, **Nature**, Vol. 389, 49-52, (1997).

Waku Y., Nakagawa N., Wakamoto T., Ohtsubo H., Shimizu K. et Kohtoku Y., *The creep and thermal stability characteristics of a unidirectionally solidified  $Al_2O_3/YAG$  eutectic composite*, **Journal of Materials Science**, Vol. 33, 4943-51, (1998a).

Waku Y., Nakagawa N., Wakamoto T., Ohtsubo H., Shimizu K. et Kohtoku Y., *High-temperature strength and thermal stability of a unidirectionally solidified  $Al_2O_3$ -YAG eutectic composite*, **Journal of Materials Science**, Vol. 33, 1217-25, (1998b).

Waku Y., *Mechanical properties and thermal stability of oxide eutectic composites at high temperatures*, **Materials and Manufacturing Processes**, Vol. 13, 841-58, (1998c).

Waku Y., *A new ceramic eutectic composite with high strength at 1873 K*, **Advanced Materials**, Vol. 10, 615-17, (1998d).

Waku Y. et Sakuma T., *Dislocation mechanism of deformation and strength of  $Al_2O_3$ -YAG single crystal composites at high temperatures above 1500°C*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 20, 1453-58, (2000a).

Waku Y., Sakata S., Mitani A. et Shimizu K., *High-temperature strength and a microstructure of an  $Al_2O_3/Er_3Al_5O_{12}/ZrO_2$  ternary MGC*, **Journal of Japan Institute of Metals**, Vol. 64, 1263-68, (2000b).

Waku Y., Nakagawa N., Ohtsubo H., Mitani A. et Shimizu K., *Fracture and deformation behaviour of melt growth composites at very high temperatures*, **Journal of Materials Science**, Vol. 36, 1585-94, (2001).

Waku Y., Sakata S., Mitani A., Shimizu K. et Hasebe M., *Temperature dependence of flexural strength and microstructure of  $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}/ZrO_2$  ternary melt growth composites*, **Journal of Materials Science**, Vol. 37, 2975-82, (2002).

Waku Y., Sakata S., Mitani A., Shimizu K., Ohtsuka A. et Hasebe M., *Microstructure and high-temperature strength of  $Al_2O_3/Er_3Al_5O_{12}/ZrO_2$  ternary melt growth composite*, **Journal of Materials Science**, Vol. 40, 711-17, (2005).

Wang Y. et Mikkola D.E., *{0001}<10-10> Slip and basal twinning in sapphire single crystals shock-loaded at room temperature*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 75, 3252-56, (1992).

Wang Z.C., Dupas-Bruzek C. et Karato S., *High temperature creep of an orthorhombic perovskite - $YAlO_3$* , **Physics of The Earth and Planetary Interiors**, Vol. 110, 51-69, (1999).

## Y

Yang J.-M., Jeng S.M. et Chang S., *Fracture behavior of directionally solidified  $Y_3Al_5O_{12}/Al_2O_3$  eutectic fiber*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 79, 1218-22, (1996).

Yasuda H., Ohnaka I., Mizutani Y., Morikawa T., Takeshima S., Sugiyama A., Waku Y., Tsuchiyama A., Nakano T. et Uesugi K., *Three-dimensional observation of the entangled eutectic structure in the  $Al_2O_3$ -YAG system*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 25, 1397-403, (2005).

Yi J., Argon A.S. et Sayir A., *Creep resistance of the directionally solidified ceramic eutectic of  $Al_2O_3/c-ZrO_2(Y_2O_3)$ : experiments and models*, **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 25, 1201-14, (2005).

Yi J., Argon A.S. et Sayir A., *Internal stresses and the creep resistance of the directionally solidified ceramic eutectics*, **Materials Science and Engineering A**, Vol. 421, 86-102, (2006).

Yue X.-M., Zhang G.-J., Watanabe T. et Tai W.-P., *Corrosion behavior of single-crystal alumina in argon, air, and water vapor atmospheres at 1700-2000°C*, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 82, 2560-62, (1999).

## Z

ZéBuLoN, *ZéBuLoN User's manual*, publié par l'Ecole des Mines de Paris (2008).

Zener C., *Kinetics of decomposition of austenite*, **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, Vol. 167, 550-95, (1946).

Zheng L.L., Larson Jr D.J. et Zhang H., *Revised form of Jackson-Hunt theory: application to directional solidification of MnBi/Bi eutectics*, **Journal of Crystal Growth**, Vol. 209, 110-21, (2000).

# Annexes



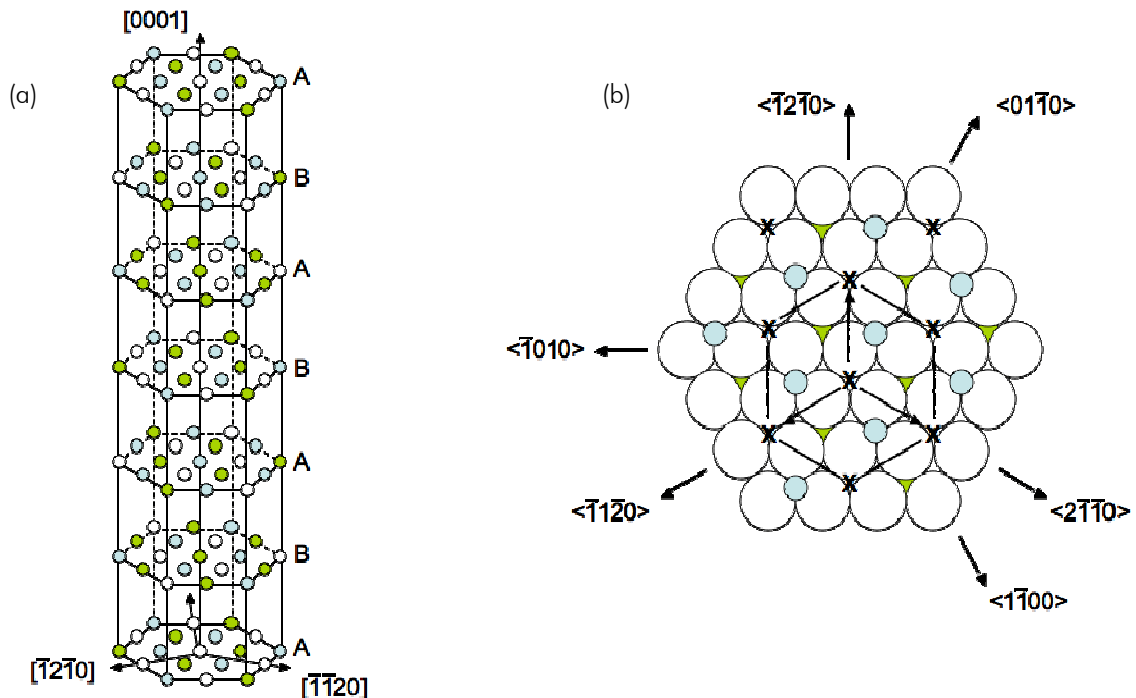


# Annexe 1 : Structure cristallographique des phases eutectiques

## Structure corindon (alumine $\alpha$ )

L'alumine  $\alpha$  cristallise dans le système rhomboédrique. La structure de l'alumine est composée d'un sous réseau d'anions  $O^{2-}$  et d'un sous réseau de cations  $Al^{3+}$ . Les ions  $O^{2-}$  adoptent un empilement hexagonal compact. Les ions  $Al^{3+}$  occupent deux sites octaédriques sur trois, ce qui permet d'atteindre l'équilibre électronique.

La structure corindon peut également être considérée selon une maille hexagonale, dont le volume est le double de celui de la maille rhomboédrique. En utilisant cette description, l'empilement des plans denses d'ions  $O^{2-}$  suit une séquence ... ABABAB ... selon la direction  $\langle 0001 \rangle$ , appelée axe  $\bar{c}$  (qui correspond à la plus grande diagonale de la maille rhomboédrique). L'empilement des ions  $Al^{3+}$  peut être décrit selon la séquence de plans ... abcabc ..., toujours dans la direction  $\langle 0001 \rangle$ . Ainsi, la distance minimale de répétition, selon l'axe  $\bar{c}$  correspond à six plans du sous-réseau d' $O^{2-}$ .



**Figure A1.1** Représentation schématique de la maille hexagonale décrivant l'alumine : (a) disposition des ions  $Al^{3+}$  (en bleu : cation au dessus du plan ; en vert : cation au dessous du plan ; en blanc : site octaédrique vide) par rapport aux plans denses, A ou B, d' $O^{2-}$  – (b) plan dense d'ions  $O^{2-}$  de type (0001).

La représentation de la structure corindon la plus commune utilise un repère hexagonal (et une notation à quatre indices), dans lequel  $\bar{c}$  correspond à la diagonale du rhomboèdre. Les trois axes  $\bar{a}_1$ ,  $\bar{a}_2$  et  $\bar{a}_3$ , de type  $[1\bar{2}10]$ , sont perpendiculaires à l'axe  $\bar{c}$ , et décrivent les plans de type (0001), en joignant deux sites octaédriques non occupés (voir figure A1.1). Dans cette description, les directions les plus compactes du sous-réseau d'anions  $O^{2-}$  correspondent aux directions de type  $[10\bar{1}0]$ .

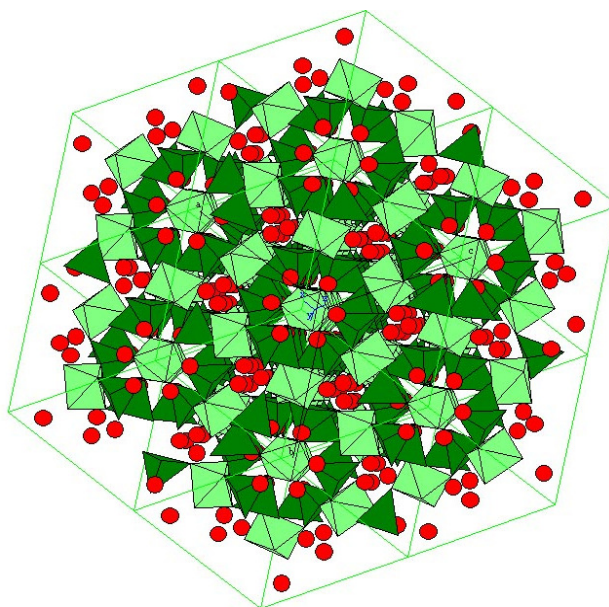
La maille hexagonale est de multiplicité 6 et les paramètres de maille sont  $c = 12,99 \text{ \AA}$  et  $a = 4,75 \text{ \AA}$ .

### Structure grenat

La structure grenat est très répandue parmi les minéraux. Elle a été originellement décrite pour des matériaux silicates de composition générale  $X_3^{2+}Y_2^{3+}(SiO_4)_3$ , où X est un élément de degré d'oxydation +II, positionné en site octaédrique (coordination 6), et Y un élément de degré d'oxydation +III, positionné en site pseudo-cubique (coordination 8). Pour le composé,  $Y_3Al_5O_{12}$ , utilisé dans ce travail, la formule chimique développée s'écrit  $Y_3Al_2(AlO_4)_3$ .

La structure est constituée d'une alternance de chaînes d'octaèdres et de tétraèdres  $SiO_4$ , qui partagent leurs sommets (voir figure A1.3). Les atomes d'oxygène, situés aux sommets des octaèdres et des tétraèdres occupent donc des positions équivalentes. Les cations bivalents X sont positionnés au sein des cavités dodécaédriques laissées libres par les chaînes.

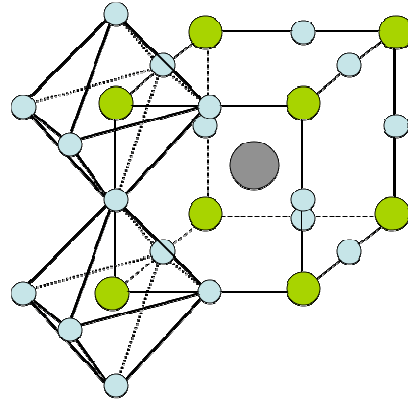
La maille cubique de la structure grenat, appartenant au groupe d'espace  $Ia3d$ , est de multiplicité 8. Par conséquent, son paramètre de maille est généralement assez important.



**Figure A1.3** Représentation de la structure du YAG (la direction  $[111]$  est perpendiculaire à la feuille) ; les atomes d'yttrium apparaissent en rouge, les tétraèdres en vert foncé et les octaèdres en vert clair.

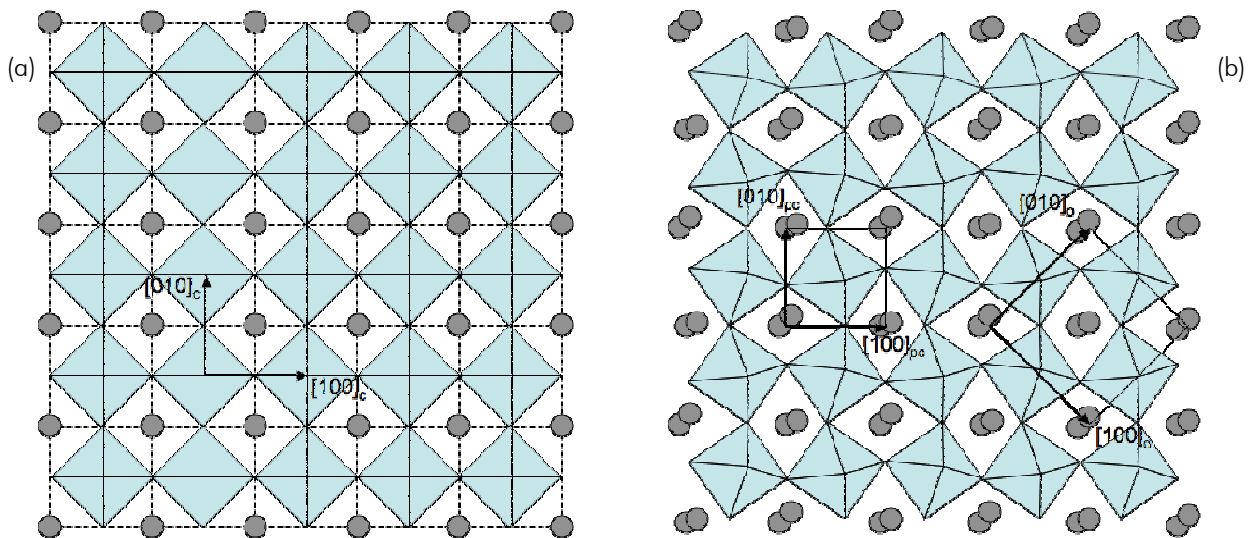
## Structure pérovskite

La structure pérovskite décrit certains composés  $ABO_3$ . La structure pérovskite idéale est cubique : les atomes A sont situés aux sommets de la maille, et les atomes B au centre. Les atomes d'oxygène sont placés au milieu de chaque arête du cube. Il en résulte que la structure pérovskite peut être décrite comme des chaînes d'octaèdres  $AO_6$  liés par leurs sommets (voir figure A1.4).



**Figure A1.4** Représentation de la structure pérovskite idéale du YAG : visualisation d'une maille ; les atomes A, B et O apparaissent respectivement en vert, gris et bleu.

Cependant, dans la grande majorité des cas, la structure pérovskite possède une symétrie orthorhombique, à température ambiante, dont le groupe d'espace est Pbnm. Cette structure est comparée à une structure idéale en figure A1.5. La maille orthorhombique peut également être décrite par une maille pseudo-cubique (voir figure A1.5b).

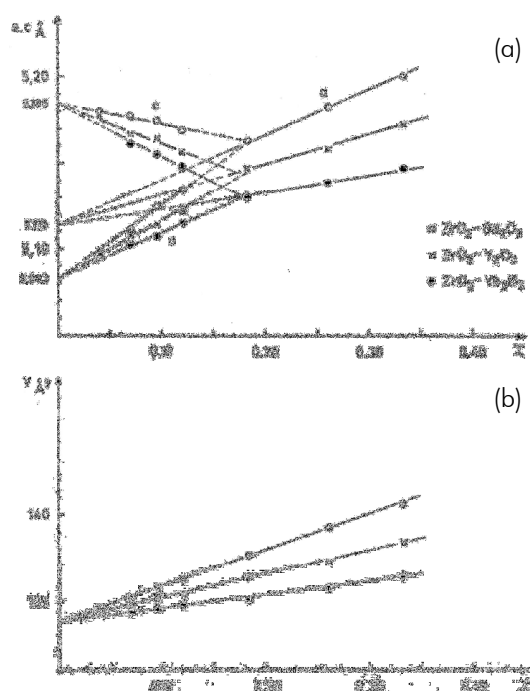


**Figure A1.5** Projection, selon la direction  $[001]$  de la structure pérovskite cubique idéale (a) et orthorhombique (b).

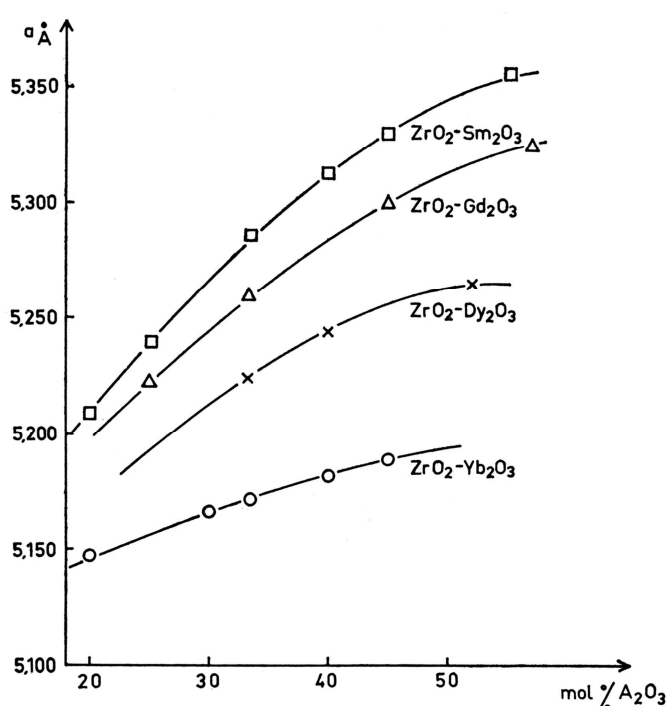


## Annexe 2 : Paramètres de maille de la zirconne stabilisée sous sa forme cubique

Les figures A2.1 et A2.2 présentent les évolutions du paramètre de maille de la zirconne cubique en fonction de la fraction molaire de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , d'après les travaux de Lefèvre<sup>1</sup> et Perez y Jorba<sup>2</sup>.



**Figure A2.1** Evolution, en fonction de la fraction molaire de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$  ou  $\text{Yb}$ ), du paramètre de maille de la zirconne, sous ses formes quadratique et cubique (a), et du volume de la maille (b)<sup>1</sup>.



**Figure A2.2** Evolution du paramètre de maille de la zirconne cubique en fonction de la fraction molaire de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$  ou  $\text{Yb}$ )<sup>2</sup>.

La présence d'oxydes de lanthanides ou d'yttrium  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  dans la zirconne  $\text{ZrO}_2$  permet de stabiliser cette phase sous sa forme cubique, normalement stable à haute température uniquement. La solution solide obtenue,  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ , voit son paramètre de maille évoluer avec la quantité de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  introduite.

<sup>1</sup> Lefèvre J., *Contribution à l'étude de différentes modifications structurales des phases de type fluorine dans les systèmes à base de zirconne ou d'oxyde de hafnium*, thèse de doctorat, **Faculté des Sciences de l'Université de Paris** (1963).

<sup>2</sup> Perez y Jorba M., *Contribution à l'étude des systèmes zirconne-oxydes de terres rares*, thèse de doctorat, **Faculté des Sciences de l'Université de Paris** (1962).



## THE EVOLUTION OF THE "YES"









## Résumé

Dans le contexte général lié aux économies d'énergie, l'amélioration sensible du rendement des turbines à gaz (aéronautiques ou terrestres), nécessitera d'augmenter notablement la température des gaz de combustion. Cela implique l'emploi de matériaux stables au-delà de 1 500°C. Les céramiques eutectiques préparées par solidification dirigée, à partir des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  (où Ln représente un élément lanthanide ou l'yttrium) sont une solution envisageable. En effet, leur microstructure, constituée d'un réseau interpénétré 3D de deux phases monocristallines, et exempte de pores, de colonies et de joints de grains, confère à ces systèmes eutectiques des propriétés mécaniques d'un bon niveau, et quasi-constantes jusqu'à des températures proches de leur température eutectique ( $> 1\ 700^\circ\text{C}$ ).

Nos travaux ont consisté à élaborer plusieurs systèmes eutectiques binaires et ternaires, par ajout d'une phase  $\text{ZrO}_2$  renforçante. Les six systèmes présentant les microstructures les plus prometteuses (3 binaires :  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAlO}_3$ , et 3 ternaires :  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAlO}_3 - \text{ZrO}_2$ ) ont été retenus pour étudier certaines de leurs propriétés mécaniques.

Plusieurs modes de fissuration, allant dans le sens de l'augmentation de ténacité détectée dans ces systèmes, ont été décelés après des essais de flexion biaxiale. Ces modes de fissuration ont été corrélés aux caractéristiques microstructurales et à la distribution des contraintes résiduelles, déterminées par le calcul et mesurées par une méthode piézo-spectroscopique.

Enfin, l'étude du comportement en fluage à haute température a permis de mettre en évidence une évolution des mécanismes de déformation en fonction des conditions de sollicitation. L'étude MET post mortem a également souligné l'influence marquée du caractère interconnecté de la microstructure sur le comportement en fluage.

*Mots-clés* : céramique, eutectique, oxyde, alumine, oxyde de terre rare, microstructure interconnectée, fissuration, flexion, fluage, MET.

---

## Abstract

In the general context of energy savings at a global scale, the improvement of the thermal efficiency of both terrestrial and aeronautical gas turbines will require to increase the turbine inlet gas temperature. The development of new materials, stable up to 1 500°C, is thus necessary. In this context, Directionally Solidified Eutectic Ceramics (DSEC), prepared from  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ -based systems, could be a potential solution. Their microstructure consists of two single-crystal phases continuously entangled in a three-dimensional interpenetrating network without grain boundaries, pores or colonies. The outstanding stability of these microstructures gives rise to a high strength and creep resistance at high temperature.

Our research consisted first in obtaining, by directional solidification, several eutectic systems, either binary or ternary (with addition of a toughening third  $\text{ZrO}_2$  phase). The six most promising DSEC (3 binary systems:  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAlO}_3$ , and 3 ternary systems:  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAlO}_3 - \text{ZrO}_2$ ) have then been selected to study some of their mechanical properties.

Several crack propagation patterns have been detected after biaxial flexure testing, and partially explain the toughening which has been proven for DSEC. Attention has been paid to the possibility of crack deflection in the various phases and in the phase boundaries, a phenomenon which may markedly improve the toughness of these eutectic ceramics. These observations have been correlated to internal stress calculations and piezo-spectroscopic measurements.

Finally, the study of the creep behavior showed that the deformation mechanisms evolve with the macroscopic sollicitation (temperature and stress). microstructure. Moreover, post mortem TEM observations exhibited that creep mechanisms are strongly dependant on the entangled microstructure.

*Keywords* : ceramic, eutectic, oxide, alumina, rare-earth oxide, interconnected microstructure, crack propagation, flexure, creep, TEM.