



HAL
open science

ETUDE DE NOUVELLES CERAMIQUES POUR BARRIERE THERMIQUE

Marie-Anne Prevost

► **To cite this version:**

Marie-Anne Prevost. ETUDE DE NOUVELLES CERAMIQUES POUR BARRIERE THERMIQUE. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT : 2007PA066495 . tel-00809130

HAL Id: tel-00809130

<https://theses.hal.science/tel-00809130v1>

Submitted on 8 Apr 2013

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 DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI –
PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par

Marie-Anne PREVOST

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

**ETUDE DE NOUVELLES CERAMIQUES
POUR BARRIERE THERMIQUE**

Soutenue le 26 septembre 2007 devant la commission d'examen :

M. Michel QUARTON	UPMC - Paris VI	Président
M. Jean-Yves GUEDOU	SNECMA Villaroche	Examineur
M. Jacques CRAMPON	LSPES - Université de Lille I	Rapporteur
M. Jérôme CHEVALIER	MATEIS - INSA Lyon	Rapporteur
M. Jean-François BAUMARD	CNRS - Sciences Chimiques	Directeur de la thèse
M. Rémy MEVREL	ONERA	Examineur
M. Pascal CHEREAU	DGA	Invité

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales, dans le département Matériaux Métalliques et Procédés dirigé par Monsieur Naka.

Je remercie particulièrement Rémy Mévrel pour avoir encadré ces travaux avec une grande disponibilité et une très grande rigueur. Ces moments partagés m'ont beaucoup apporté.

Je remercie également Jean-François Baumard (CNRS-Sciences Chimiques) d'avoir accepté de diriger cette thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux autres membres du jury :

- M. Michel Quarton de l'Université Paris IV
- M. Jacques Crampon de l'Université de Lille I
- M. Jérôme Chevalier du laboratoire MATEIS de l'INSA Lyon
- M. Jean-Yves Guedou de la SNECMA à Villaroche
- M. Pascal Chereau de la DGA

Je souhaite remercier également toutes les personnes suivantes pour avoir contribué à mener à bien ce projet :

- C. Rio pour les observations en microscopie électronique à balayage, le polissage...et bien d'autres choses encore, le tout accompagné d'énormément de papotages et de soutien, merci...
- O. Lavigne pour ton investissement au quotidien dans mon travail, toutes nos discussions et tous tes très bons conseils, merci...
- J.-M Dorvaux pour tout ce temps passé sur mes calculs mais surtout pour votre soutien, merci...
- D. Boivin pour les mesures d'EBSD et pour ton implication, merci...
- M. Poulain, M. Raffestin, A. Bachelier, A. Denquin, C. Ramusat, F. Popoff et M-H. Vidal-Setif (un petit clin d'œil particulier pour tous ces « moments tennis » passés ensemble !), « les filles » merci tout simplement pour votre présence et votre soutien au quotidien, du côté des garçons, merci à D. Locq, S. Naveos, J.-L Raviart, S. Drawin et P. Josso,
- A. Morel pour la microscopie à force atomique,
- C. Sanchez pour la diffraction des rayons X,
- Du côté du DMSC : M-H. Ritti, pour la dilatométrie et l'AFM, merci pour tout ce temps que tu m'as consacré ; M. Menet et J.-F. Justin, pour vos conseils concernant l'élaboration des céramiques ; B. Passilly pour les indentations et D. Demange pour les nombreuses mesures de diffusivité,
- A Palaiseau : S. Landais pour les dépôts ; J.-L. Lunel pour les pressages isostatiques à chaud et M. Armand pour les analyses chimiques par plasma inductif,
- Enfin, je finis par les doctorants pour tous ces bons moments partagés le plus souvent autour d'un petit café: A.-G Noumet, A. Boyer, S. Mercier, J. Lozat (je vous mets dans les doctorants tous les 2, c'est tout comme !), E. Cavaletti, S. Hamadi, A. Soula et A. Villemiane (bon courage à vous 4, ce n'est plus très long !) et je les garde pour la

fin, mes deux acolytes, K. Chastaing et P-Y. Théry qui m'ont permis de relever la tête un nombre incalculable de fois, merci d'avoir été là, tout simplement !

Enfin, mes derniers remerciements iront aux amis et à ma famille, je crois que je suis formidablement entourée, merci à vous tous :

Jimmy, Will, Sev, Steph et Arno et gmb que nous n'oublions pas...

Nico (énormes mercis et pas seulement pour ces 3 années de thèse...), Mano (le prix Nobel te tend les bras...) et Océane (ma grand-mère par procuration !), Christine (colloc' de choc), Audrey et David, Elod, Magali, Marion et Ben, Sab, Arnaud, Carine, Nadia, Jeanne, Tiff' et Oliv', Jacques, Maud et Juju, Karim, Romain, Fabrice, Raphaëlle, Jess, Romaric...

Maman, je finis presque par toi, si j'en suis là, c'est bien grâce à toi, contrairement à ce que tu en penses...tu vaux largement ce que j'ai fait...

Papa, je l'ai fait pour toi...

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
<i>I Les barrières thermiques</i>	2
<i>II Choix de la zircone yttrée</i>	3
<i>III Les limitations de la zircone yttrée</i>	4
<i>IV Autres systèmes envisagés</i>	6
<i>V Notre étude</i>	7
CHAPITRE I SELECTION D'UN OXYDE.....	11
<i>I Propriétés attendues d'une céramique pour barrière thermique</i>	12
I.1 Conductivité thermique	
I.2 Dilatation thermique	
I.3 Résistance au frittage	
I.4 Stabilité structurale à haute température	
I.5 Stabilité chimique	
I.6 Compatibilité avec la couche d'alumine	
I.7 Résistance mécanique	
I.8 Procédé de dépôt	
I.9 Bilan	
<i>II Choix d'une famille d'oxydes</i>	21
II.1 Conductivité des dioxydes	
II.2 Zircones binaires ou ternaires	
II.3 Les magnétoplombites	
II.4 Les monazites	
II.5 Les pyrochlores	
II.6 Les perovskites	
II.7 Bilan	
<i>III Choix d'une perovskite - Utilisation de simulation numérique</i>	41
III.1 Potentiels interatomiques dans les oxydes	
III.2 Conductivité thermique et dynamique moléculaire	
III.3 Utilisation du code sur la famille des perovskites	
III.4 Conclusions	
CHAPITRE II ELABORATION DES CERAMIQUES.....	61
<i>I Elaboration de céramiques massives</i>	63
I.1 Elaboration par voie solide	
I.2 Elaboration par voie chimique	
I.3 Mise en forme	
I.4 Frittage	
<i>II Obtention de zircone complètement stabilisée à l'yttrine</i>	69
II.1 Elaborations complètes	
II.2 Elaborations à partir de poudres pré alliées	

III Obtention de perovskite	78
III.1 Généralités sur l'élaboration de la perovskite complexe $BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$	
III.2 Elaborations dérivées du mode d'élaboration de la zircon	
III.3 Elaborations adaptées	
III.4 Matériaux Transtech	
III.5 Conclusions	
CHAPITRE III DETERMINATION DES PROPRIETES THERMIQUES.....	99
I Conductivité thermique des solides	101
I.1 Généralités	
I.2 Conductivité thermique des oxydes	
I.2.1 Généralités	
I.2.2 Diffusion des phonons	
I.2.3 Approche théorique	
II Détermination expérimentale de la conductivité thermique	105
II.1 Mesures de la diffusivité thermique par la méthode flash en face arrière	
II.1.1 Principe de la méthode flash en face arrière	
II.1.2 Diffusivité thermique des céramiques	
II.2 Mesures de la masse volumique des céramiques par porosimétrie à l'eau	
II.3 Chaleur spécifique des céramiques	
II.4 Correction de porosité	
II.5 Conductivité thermique des céramiques	
III Détermination expérimentale de la dilatation thermique	117
III.1 Principe de la mesure par dilatométrie	
III.2 Résultats sur le matériau étalon – Validation de la correction due au support	
III.3 Mesures de dilatation thermique des céramiques	
IV Comparaison résultats expérimentaux / simulation numérique	124
IV.1 Coefficient de dilatation thermique	
IV.2 Conductivité thermique	
IV.3 Conclusions	
CHAPITRE IV ETUDE DE LA DIFFUSION DE SURFACE.....	131
I Gravage thermique	133
I.1 Les surfaces	
I.1.1 Description d'une surface	
I.1.2 Morphologie de la surface d'un solide	
I.2 Equations d'Herring et de Mullins	
I.2.1 Relation d'Herring	
I.2.2 Théorie de Mullins	
I.3 Applications des équations de Mullins	
I.3.1 Sillons périodiques	
I.3.2 Sillon intergranulaire	
I.4 Actions simultanées	
I.5 Profils asymétriques	
I.5.1 Anisotropie de l'énergie de surface	
I.5.2 Joint de grain vertical	
I.6 Les méthodes d'étude de la diffusion superficielle	
I.7 Diffusion dans les zircons	

II Mise en place d'un suivi de joints de grains par AFM/EBSD	154
II.1 Généralités sur l'AFM et l'EBS	
II.1.1 AFM	
II.1.2 EBS	
II.2 Procédures expérimentales	
II.2.1 Préparation des échantillons	
II.2.2 Repérage	
II.2.3 Suivi	
II.3 Exploitations des cartographies EBS	
II.4 Exploitations des profils de joints de grains obtenus par AFM	
III Résultats sur la zircone yttriée	167
III.1 Traitements thermiques à 1100°C	
III.1.1 Exemple du suivi d'un joint de grain	
III.1.2 Moyennes sur plusieurs joints de grains	
III.2 Traitements thermiques à 1200°C	
III.3 Traitements thermiques à 1400°C	
III.3.1 Exemple du suivi d'un joint de grain	
III.3.2 Moyennes sur plusieurs joints de grains	
III.4 Bilan	
IV Etude de la perovskite BMT	182
IV.1 Traitements thermiques à 1100°C	
IV.1.1 Exemple du suivi d'un joint de grain	
IV.1.2 Moyennes sur plusieurs joints de grains	
IV.2 Traitements thermiques à 1200°C	
IV.3 Traitements thermiques à 1400°C	
IV.3.1 Exemple du suivi d'un joint de grain	
IV.3.2 Moyennes sur plusieurs joints de grains	
IV.3.3 Observations au microscope électronique à balayage	
IV.4 Conclusions	
CONCLUSION	197
ANNEXE I CALCULS NUMERIQUES DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE.....	201
<i>I THERMACALC</i>	<i>202</i>
<i>II Paramètres décrivant les structures</i>	<i>202</i>
<i>III Validation de la version modifiée</i>	<i>204</i>
<i>IV Influence du potentiel interatomique</i>	<i>207</i>
ANNEXE II METHODES D'ELABORATION.....	209
<i>I Attrition – Séchage</i>	<i>210</i>
<i>II Traitement thermique</i>	<i>211</i>
<i>III Pressages</i>	<i>211</i>
ANNEXE III METHODES D'OBSERVATIONS MICROSTRUCTURALES...	213

Table des matières

<i>I Diffraction des rayons X</i>	214
<i>II Microscopie électronique à balayage – Analyse EDX</i>	214
<i>III Porosimétrie à l'eau</i>	214
<i>IV Analyse chimique par ICP</i>	216

ANNEXE IV DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA CONDUCTIVITE

THERMIQUE.....	217
-----------------------	------------

<i>I Principe de la mesure par méthode flash laser</i>	218
<i>II Mesure de la diffusivité thermique</i>	220
<i>III Logiciel de dépouillement des thermogrammes de diffusivité</i>	228

ANNEXE V DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA DILATATION

THERMIQUE.....	233
-----------------------	------------

<i>I Principe de fonctionnement</i>	234
<i>II Dépouillements des résultats</i>	235



INTRODUCTION



Pour améliorer les performances des moteurs aéronautiques, des progrès ont été réalisés sur le plan technique et sur les aspects de fiabilité et de maintenance. Cette évolution se traduit sur le plan technique par des températures d'entrée de turbine plus élevées, par une sophistication des circuits de refroidissement des aubes et par une amélioration des propriétés des superalliages. Cependant les gains futurs en performance que l'on peut espérer avec ces alliages à base de nickel sont limités (leur utilisation reste restreinte à des températures de surface voisines de 1100°C) et de plus en plus coûteux. Les efforts se concentrent donc, en ce qui concerne les parties les plus chaudes du moteur (aubes de turbine, chambres de combustion) sur des revêtements protecteurs à haute température : les barrières thermiques.

Les barrières thermiques constituent la génération la plus récente des revêtements protecteurs pour aubes des étages chauds des turbines et représentent le seul moyen d'en augmenter significativement les performances. La capacité d'isolation thermique de la couche céramique constituant les barrières thermiques est une propriété fondamentale pour améliorer les performances des turbines¹. L'optimisation des propriétés d'isolation thermique de la barrière thermique est aujourd'hui un enjeu technologique et économique primordial pour les motoristes.

Cette étude a pour objectif d'étudier de nouvelles céramiques isolantes thermiquement pouvant fonctionner à plus haute température que les systèmes actuellement utilisés, qui sont à base de zircono partiellement stabilisée à l'yttrine. Elle se situe dans la suite logique des travaux menés depuis plusieurs années à l'ONERA sur la recherche de nouvelles compositions de céramiques. Un premier travail sur la conductivité thermique de ces céramiques a été effectué dans le cadre du projet européen HITS (1997-2002) sur des dépôts de systèmes binaires à base de zircono. Puis, deux études ont été menées : l'une expérimentale, dans le cadre de la thèse de B. Leclercq² sur la conductivité thermique de systèmes binaires et ternaires à base de zircono ; l'autre, dans le cadre de la thèse de M. Fèvre³ sur la simulation par dynamique moléculaire de la conductivité thermique d'oxydes. En parallèle, il faut mentionner que l'ONERA a été engagé dans le programme Hipercoat (2000-2005) qui associe des équipes européennes et américaines et qui vise à comprendre plusieurs aspects des barrières thermiques : conductivité thermique, stabilité structurale, endommagements, oxydation... Enfin, l'Onera est actuellement engagé dans un projet européen, TBC+ (2001-2007) afin d'étudier la stabilité en température de différents oxydes envisagés pour l'application barrière thermique.

Dans le présent travail, il s'agit d'étudier de nouveaux systèmes céramiques qui doivent pouvoir fonctionner à plus haute température que les systèmes envisagés précédemment. En particulier, nous avons cherché dans cette étude une meilleure compréhension des évolutions de structure à haute température (morphologie poreuse, transformations de phase) et des propriétés thermophysiques d'oxydes réfractaires, en s'inspirant du travail de thèse d'A. Azzopardi⁴, de façon à pouvoir définir à terme de nouvelles couches céramiques de barrières thermiques plus performantes.

<i>I</i> <i>Les barrières thermiques</i>	<i>2</i>
<i>II</i> <i>Choix de la zircono yttrio</i>	<i>3</i>
<i>III</i> <i>Les limitations de la zircono yttrio</i>	<i>5</i>
<i>IV</i> <i>Autres systèmes envisagés</i>	<i>6</i>
<i>V</i> <i>Notre étude</i>	<i>7</i>

I Les barrières thermiques

Pour améliorer les performances des turbines aéronautiques, la voie récente choisie par les motoristes est donc l'utilisation de barrières thermiques sur les aubes. Ce sont des revêtements multicouches destinés à isoler des gaz chauds le superalliage à base de nickel. Ils sont constitués d'une couche céramique poreuse d'environ 200 μm d'épaisseur déposée sur une couche de liaison métallique dite « de liaison », elle-même déposée sur le superalliage (**Figure 1**).

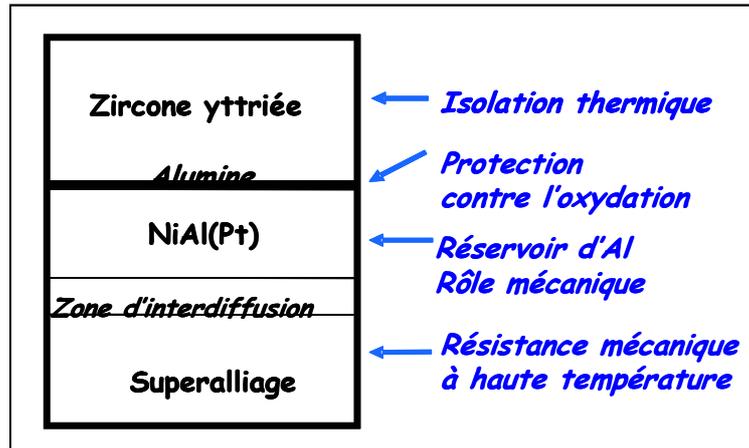


Figure 1 : Barrière thermique : système multicouches

La couche de liaison est un alliage aluminoforneur (aluminium de nickel ou MCrAlY avec $\text{M}=\text{Ni}$ et/ou Co) qui joue un rôle d'adaptation mécanique entre le superalliage et la céramique et protège également le superalliage de l'oxydation par formation en service d'une couche d'alumine à l'interface céramique/ couche de liaison.

Actuellement, la couche céramique est composée de zircoue partiellement stabilisée à l'yttrine ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ entre 6 et 8 %massique soit entre 7 et 9 %molaire de $\text{YO}_{1,5}$, notée YPSZ). Elle permet un gradient de température de l'ordre de 0.5 $\text{K}/\mu\text{m}$ sur les aubes mobiles. La surface du superalliage reste ainsi maintenue à une température nettement inférieure à celle de son environnement gazeux. Cette couche céramique est déposée soit par projection plasma (cas des chambres de combustion) soit par EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) (cas des aubes mobiles).

Les gains engendrés par un abaissement de la conductivité thermique ont été évalués dans le cas d'une application sur une aube fixe de turbine haute pression de moteur aéronautique⁵. La **Figure 2** montre que, si l'on prend comme référence l'aube non revêtue, l'application d'une barrière thermique de 200 μm d'épaisseur, de conductivité thermique $1,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (cas d'une zircoue yttrée obtenue par évaporation) permet d'abaisser la température du métal de 50°C. Pour un revêtement de conductivité thermique $1,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (cas d'une zircoue yttrée projetée plasma), le gain est encore plus grand. Il est à remarquer que la température en surface de la couche céramique peut, dans ce cas, dépasser 1250°C.

D'un autre côté, si la température du métal est maintenue, la température des gaz peut être augmentée, contribuant à accroître le rendement du moteur, tout en maintenant les potentialités du superalliage. La durée de vie des pièces peut ainsi être prolongée pour des conditions de fonctionnement conservées. Le gain de durée de vie en fluage-fatigue est de l'ordre de plus de 300% (sur le bord d'attaque d'une aube fixe d'étage haute pression).

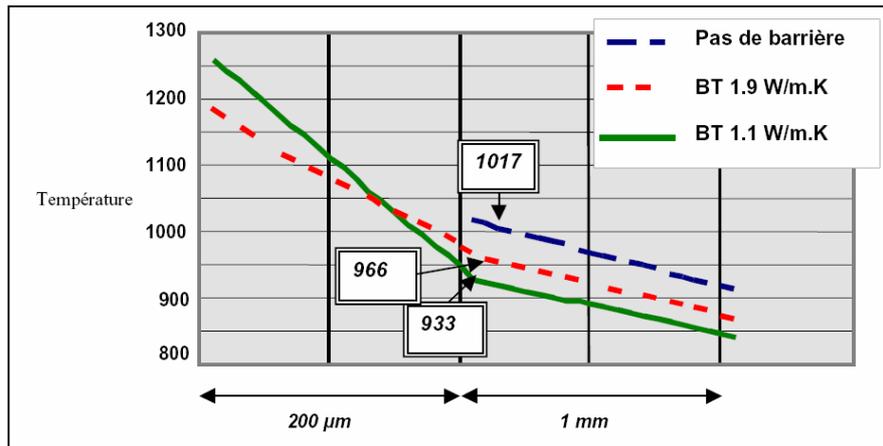


Figure 2 : Profils de température calculés dans les parois d'une aube, au bord d'attaque⁵

II Choix de la zircone yttrée

La zircone présente un ensemble de propriétés qui la rendent particulièrement intéressante pour l'application des barrières thermiques. Ces propriétés sont les suivantes: inertie chimique, coefficient de dilatation élevé pour une céramique ($10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), pas trop éloigné de celui des superalliages ($14\text{-}16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et une conductivité thermique faible lorsqu'elle est stabilisée (de l'ordre de 2 à $3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ sous forme dense). Elle est thermodynamiquement stable vis-à-vis de l'alumine et elle possède une bonne résistance à l'érosion. Enfin, la zircone yttrée est facilement déposable par projection plasma et par EBPVD (pressions de vapeur de ZrO_2 et Y_2O_3 comparables).

La zircone pure présente trois formes cristallographiques: monoclinique (m) depuis les basses températures jusqu'à environ 1170°C , quadratique (t) entre 1170°C et 2370°C , puis cubique (c) jusqu'au point de fusion vers 2710°C .

La transformation de phase, vers 1170°C , entre la forme monoclinique, stable à basse température, et la phase quadratique s'accompagne d'une diminution de volume de l'ordre de 4%. Cette variation est supérieure à la déformation maximale à la rupture du matériau et provoque donc une fragmentation du matériau lors de cyclages thermiques. Pour éviter cette transition, on ajoute des stabilisants à la zircone sous forme d'oxydes.

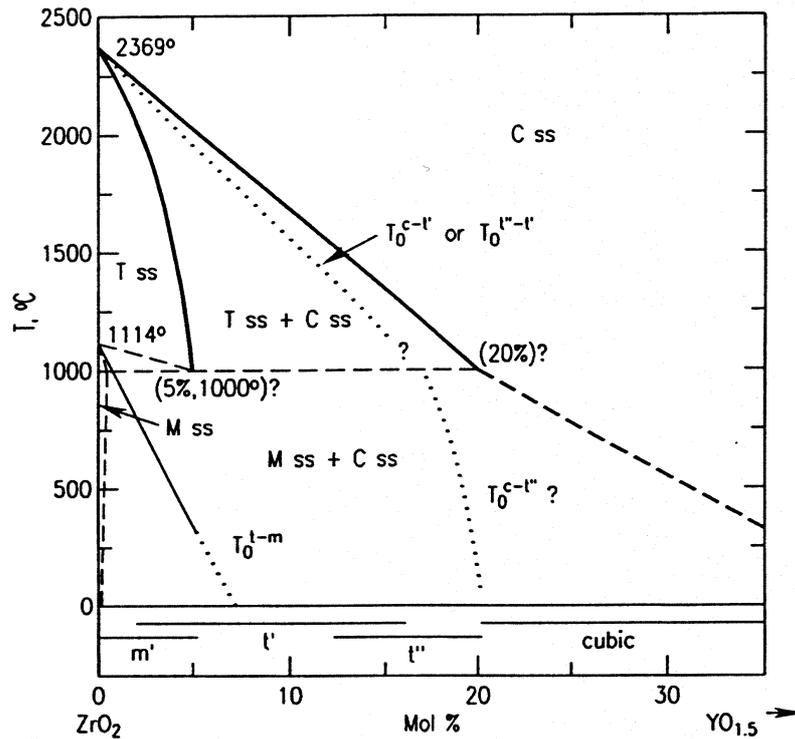


Figure 3 : Diagramme de phase de la zircone yttrée⁶

Les premiers systèmes envisagés pour les barrières thermiques sur aubes à la fin des années 70⁷ étaient constitués de zircone stabilisée (complètement ou partiellement) par MgO ou CaO. Ces deux systèmes ne peuvent être utilisés que jusqu'à 950°C ; au-delà, le matériau est déstabilisé par une décomposition eutectoïde. Au contraire, pour ce qui est de la zircone alliée avec YO_{1.5}, la température de palier eutectoïde est très basse (de l'ordre de 500°C) et la décomposition n'a pas lieu. C'est pourquoi le choix s'est porté sur le système ZrO₂-YO_{1.5}⁸.

Le diagramme de phase ZrO₂-YO_{1.5} (Figure 3) montre qu'une phase quadratique peut être retenue à température ambiante pour des teneurs en yttrine supérieures à 5% molaire en YO_{1.5}. Cette phase métastable t' se distingue de la phase quadratique t par une teneur en yttrine nettement supérieure à la limite de la solubilité dans t (5% molaire de YO_{1.5} à 1100°C). Elle est dite non transformable car elle ne donne pas de phase monoclinique au refroidissement.

La zircone partiellement stabilisée (qui correspond à une structure quadratique métastable t' ne se transformant que lentement dans le domaine biphasé quadratique + cubique) est préférée à la zircone complètement stabilisée dont on pourrait penser qu'elle serait plus intéressante (plus faible conductivité, meilleure stabilité structurale à haute température). En fait, les expériences de cyclage thermique montrent que les couches de zircone complètement stabilisée (YFSZ), pour lesquelles la rupture est brutale, ont des durées de vie nettement inférieures à celles de couches en zircone partiellement stabilisée (YPSZ), pour lesquelles la dégradation est progressive^{9,10}. L'explication proposée par Evans est liée à la ténacité des constituants : la ténacité de la YPSZ est significativement plus importante que celle de la YFSZ. Après cyclage thermique, une certaine énergie est emmagasinée dans la couche céramique. Dans la YPSZ, cette énergie peut être relâchée par fissuration interfaciale ; en revanche pour la YFSZ, une fissuration peut survenir dans la céramique^{11,12}.

III Les limitations de la zircone yttrée

La température maximale en surface dans des conditions de fonctionnement de turbines aéronautiques est de l'ordre de 1200°C. Au-delà, les revêtements de YPSZ subissent des transformations de phase et leur structure poreuse évolue, avec pour conséquence une altération des propriétés mécaniques et thermiques du système.

Le système actuellement utilisé correspond à une phase quadratique métastable t' à l'état brut de dépôt (que ce soit par projection ou par évaporation) (**Figure 3**). Cette phase est dite non transformable car elle peut être cyclée thermiquement sans que la transformation $t \rightarrow m$ survienne. Ceci vient du fait que la température de transformation ($T_0(t/m)$) est inférieure à la température ambiante. Cependant, lors de maintiens au-dessus de 1100°C, cette phase se transforme progressivement, par diffusion, en un mélange de phase quadratique (pauvre en Y) et cubique (riche en Y) en accord avec le diagramme de phases. On considère en général que la présence de phase t est néfaste car elle peut se transformer au refroidissement en phase monoclinique et la transformation s'accompagne d'une variation de volume importante qui peut entraîner la ruine du matériau.

Une autre cause de dégradation de ces systèmes est le frittage à haute température de la couche céramique poreuse en YPSZ qui entraîne une augmentation de son module de Young, ce qui a pour effet d'augmenter l'énergie élastique emmagasinée lors de cyclages thermiques et se révèle néfaste pour l'intégrité du système.

De plus, ce phénomène de frittage modifie la distribution de la porosité, avec pour conséquences possibles une élévation de la conductivité thermique, comme l'illustre la **Figure 4**, facteur néfaste pour les propriétés isolantes de la barrière.

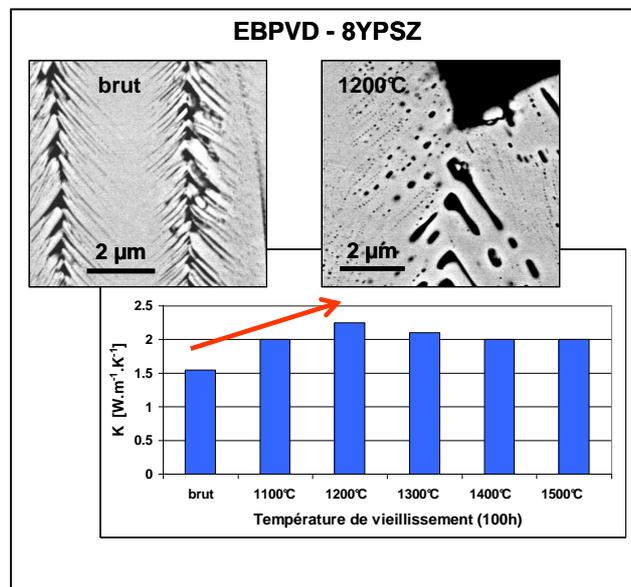


Figure 4 : Evolution avec la température de la conductivité thermique de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine (8% molaire d' $\text{YO}_{1.5}$)⁴.

La structure poreuse initiale des dépôts EBPVD permet d'avoir une conductivité thermique très faible. Elle peut être décrite par des colonnes (à têtes pyramidales, faiblement poreuses, perpendiculaires à l'interface et séparées par des pores cylindriques) comportant des barbules à leurs extrémités

séparées par des pores lamellaires. Ce sont en particulier ces pores interbarbules en périphérie des colonnes qui sont responsables de la faible conductivité des dépôts en formant des résistances thermiques efficaces. Les travaux d'A. Azzopardi⁴ ont montré que, dès les faibles températures (1100°C), on pouvait observer un lissage des têtes de colonnes et un frittage des barbules. Ce frittage se caractérise par l'apparition de lignes de pores sphériques en bord de colonne qui élimine la résistance thermique due aux pores interbarbules. Ces phénomènes engendrent donc une augmentation de la conductivité thermique et ils sont associés à des mécanismes de diffusion de surface comme l'ont montré Lughi et al.¹³ et Flores Renteria et al.¹⁴. Ces derniers ont utilisé le modèle théorique de frittage de Kingery¹⁵ pour déterminer le mécanisme de diffusion gouvernant les changements de morphologie de dépôts EBPVD de zircone yttrée. Entre 900 et 1100°C, la diffusion de surface est en effet le mécanisme opérant. Elle est mise en jeu pour minimiser l'énergie de surface et elle engendre la création et la croissance de ponts, c'est-à-dire de contacts entre les barbules. Pour éviter l'augmentation de la conductivité thermique à haute température, il faudrait donc pouvoir limiter la diffusion de surface dans la couche céramique ou envisager une céramique avec une diffusion de surface plus lente, afin de maintenir la morphologie des barbules.

IV Autres systèmes envisagés

Deux démarches sont actuellement mises en œuvre :

- l'amélioration du matériau de base zircone yttrée en effectuant un co-dopage ;
- l'investigation de nouveaux matériaux, notamment des pyrochlores à base de zircone, des magnétoplombites ou des perovskites.

• En ce qui concerne les matériaux à base de zircone, la tendance majeure pour réduire et/ou stabiliser la conductivité thermique est de coupler l'oxyde de zirconium ZrO_2 avec des oxydes de terres rares. Le diagramme de phase $ZrO_2 - RE_{1.5}$ est très similaire à celui $ZrO_2 - YO_{1.5}$ (Figure 5). La conductivité thermique semble diminuer avec l'augmentation du rayon des cations entre le Er et le La¹⁶.

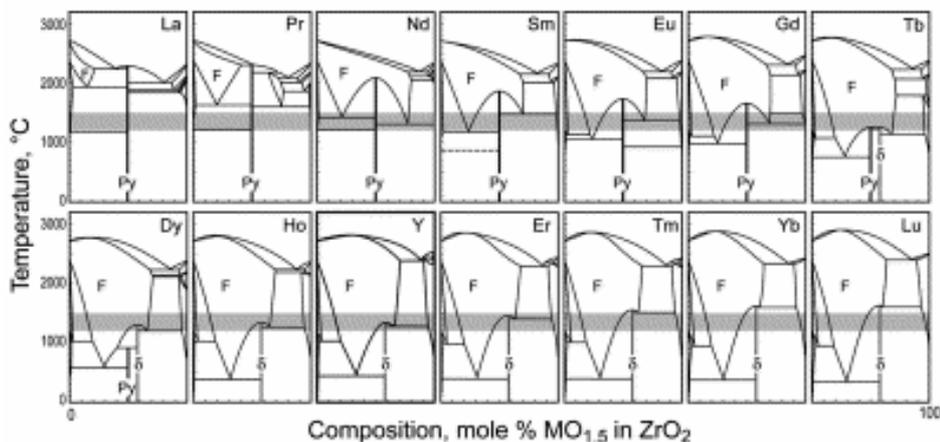


Figure 5 : Diagrammes de phase calculés pour les systèmes binaires $ZrO_2-RE_{1.5}$ ¹⁷. Le diagramme $ZrO_2- YO_{1.5}$ est inclus pour comparaison. Py : $RE_2Zr_2O_7$ et δ : $RE_4Zr_3O_{12}$

Deux groupes importants d'oxydes de basse conductivité ont ainsi émergé, l'un basé sur le co-dopage de la zircone yttrée avec une ou plusieurs terres rares^{18,19,20,21} et l'autre basé sur les zirconates type-pyrochlore ($M_2Zr_2O_7$)^{22,23,24,25} (Figure 6). Des conductivités thermiques comprises entre 1,1 et 1,7

corrosives, compatibilité avec la couche d'alumine, résistance vis-à-vis de l'érosion ou de l'impact, compatibilité avec un procédé de dépôt. Un bilan a été dressé à partir de considérations physiques et de résultats expérimentaux publiés ou obtenus précédemment à l'Onera.

Cette synthèse bibliographique a conduit à la sélection d'une famille d'oxyde : les perovskites.

Ensuite, pour faire un choix parmi les différentes perovskites, des calculs par dynamique moléculaire ont été engagés pour sonder leur conductivité thermique en fonction de la température. Pour ce faire, il a été fait usage d'un logiciel développé par M. Fèvre³. Le calcul des conductivités thermiques s'effectue par dynamique moléculaire, en se basant sur la loi de Fourier et la conservation de l'énergie d'un système.

Les différents calculs effectués ont permis la sélection d'une composition particulière, la perovskite complexe $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (BMT).

Le deuxième chapitre concerne l'élaboration de cet oxyde sous forme dense, ainsi que de zircons yttriés pour constituer des références. La méthode d'élaboration employée est une voie en phase solide développée par B. Leclercq² qui a permis d'élaborer facilement des zircons yttriés. Cette même méthode a été utilisée pour élaborer la perovskite choisie, le BMT, en adaptant les étapes de l'élaboration. Ces élaborations ont posé des problèmes, notamment de densification et de composition et ont dû être largement adaptées. Après optimisation du protocole d'élaboration, nous obtenons des matériaux denses avec une porosité de l'ordre de 2 à 3% et de phase ordonnée hexagonale attendue à haute température. Ces échantillons sont exploitables pour étudier les propriétés thermophysiques de cette perovskite.

Le troisième chapitre présente l'étude des propriétés thermiques, conductivité et dilatation thermique des céramiques denses obtenues.

La conductivité thermique a été déterminée à partir des mesures de diffusivité thermique (par méthode flash laser) de la température ambiante à 1400°C et de masse volumique (par porosimétrie à l'eau).

Le coefficient de dilatation thermique a été obtenu par des mesures dilatométriques de la température ambiante à 1400°C.

Pour finir, ces résultats expérimentaux ont été confrontés aux données obtenues grâce aux calculs de dynamique moléculaire.

Enfin, **le dernier chapitre** du manuscrit s'intéresse spécifiquement à la diffusion de surface opérant dans nos oxydes. Pour ce faire, il a été mis en place une expérience de gravage aux joints de grains. Il s'est agi de suivre l'évolution des joints de grains de nos matériaux au cours de traitements thermiques de plus en plus longs. Ces suivis ont été effectués par microscopie à force atomique (AFM) couplée à l'EBS (electron back scattering diffraction). Les évolutions des profils des joints de grains obtenues ont été confrontées à une théorie proposée par Mullins dans les années 50 permettant de déduire les coefficients de diffusion des matériaux.

- ²¹ J. D. Rigney, R. Darolia, « Yttria-stabilized zirconia with reduced thermal conductivity », US patent, US 6, 586,115 B2 (2003)
- ²² M. J. Maloney, « Thermal barrier coating systems and materials », European Patent Application, EP 0 992 603 A1 (2000)
- ²³ R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver, “Zirconates as new materials for thermal barrier coatings”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 8, pp. 2023-8 (2000)
- ²⁴ J. Wu, X. Wei, N. P. Padture, P. G. Klemens, M. Gell, E. Garcia, « Low thermal conductivity rare-earth zirconates for potential thermal barrier coating applications », *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, pp. 3031-5 (2002)
- ²⁵ M. Maloney, « Thermal barrier coating systems and materials », US Patent Application, 20030049470 A1 (2003)
- ²⁶ G. Suresh, G. Sreenivasan, M. V. Krishnaiah, P. S. Murti, “Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of gadolinium and lanthanum”, *J. Nucl. Mater.*, 249, pp. 259-61 (1997)
- ²⁷ G. Suresh, G. Sreenivasan, M. V. Krishnaiah, P. S. Murti, “Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of lanthanum, samarium and europium”, *Journal of Alloys and Compounds*, 269, L9-L12 (1998)
- ²⁸ M. Maloney, « Thermal barrier coating systems and materials », US Patent, 6,177,200 (2001)
- ²⁹ H. Lehmann, D. Pitzer, G. Pracht, R. Vassen, D. Stöver, “Thermal conductivity and thermal expansion coefficient of the lanthanum rare-earth element zirconate system”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, pp. 1338-44 (2003)
- ³⁰ C. G. Levi, « Emerging materials and processes for thermal barrier systems », *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8, pp. 77-91 (2004)
- ³¹ D. R. Clarke, “Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings”, *Surf. Coat. Technol.*, 163-164, pp. 67-74 (2003)

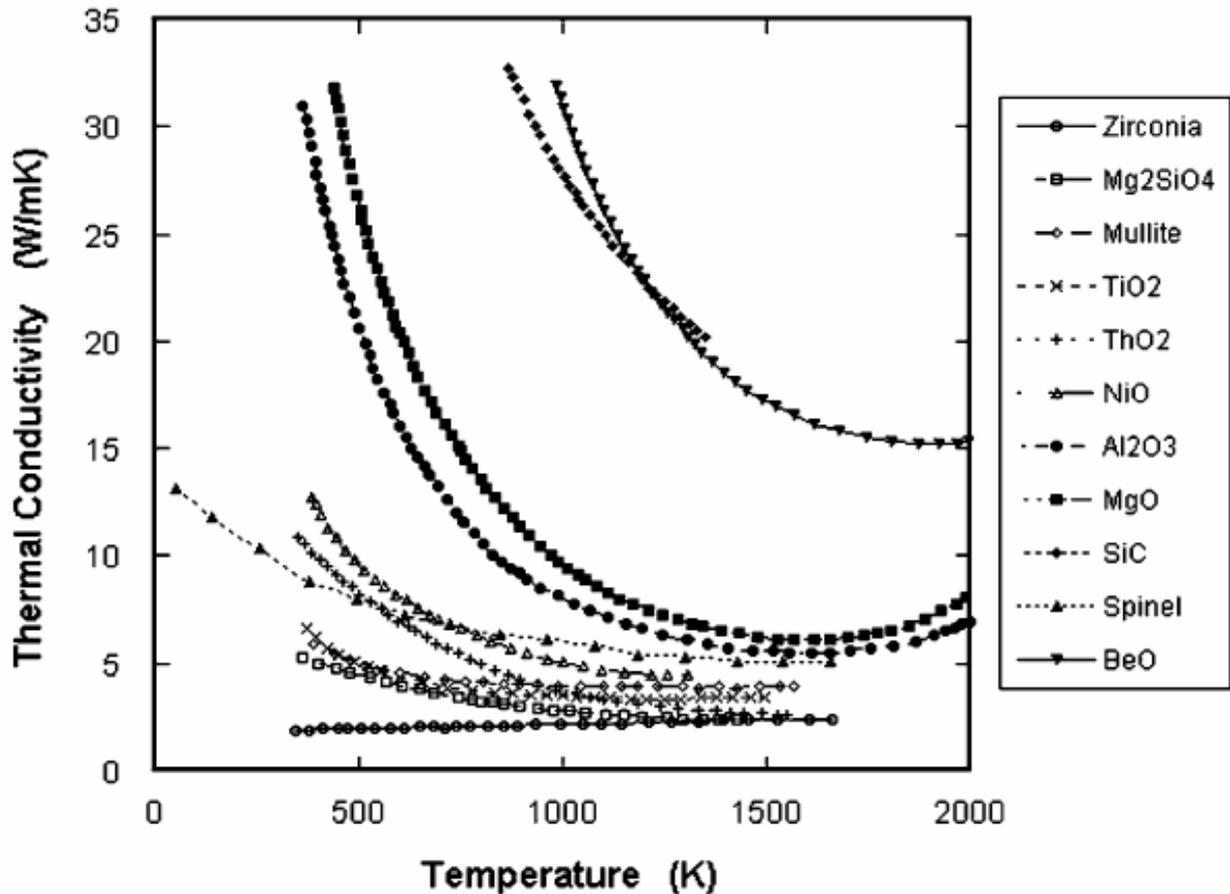


Figure 1 : Dépendance en température de la conductivité thermique de différents oxydes polycristallins⁴

A haute température, la conductivité thermique forme un plateau, elle devient quasi indépendante de la température. Pour sélectionner un oxyde ayant une basse conductivité à haute température, il faut considérer les propriétés du matériau qui déterminent la valeur de ce plateau (que l'on note souvent K_{\min} pour conductivité thermique minimale) et la température à laquelle ce plateau commence à se former. Notamment, la décroissance en $1/T$ de la conductivité et la valeur de K_{\min} , dépendent fortement de la concentration de défauts ponctuels au sein du matériau.

Clarke⁵ a développé un modèle menant à l'expression de la conductivité thermique minimale suivante (notons que cette approche ne fait pas référence au désordre ou aux défauts ponctuels) :

$$K_{\min} = 0.87 * k_B * N_a^{2/3} * \frac{m^{2/3} \rho^{1/6} E^{1/2}}{M^{2/3}} \quad \text{Équation 1}$$

D'après cette expression, nous pouvons dire que la conductivité thermique sera d'autant plus faible que le matériau aura :

- une masse atomique moyenne élevée (M)
- un faible module d'Young (E)
- un faible nombre d'atomes par molécule (m)
- une masse volumique faible (ρ)

P (Pa)	Ta ₂ O ₅
1	2273
10	2473
Références	¹⁶

Tableau 1 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température (K) pour différents oxydes

I.9 Bilan

Cette revue des critères que doit remplir un matériau pour être envisagé comme couche céramique de barrière thermique fait apparaître des contradictions : il faut par exemple, d'une part un module d'Young élevé (pour le matériau sous forme dense) et une température de fusion élevée, et d'autre part un coefficient de dilatation élevé. Le choix doit donc résulter d'un compromis.

De plus, toutes les données ne sont pas disponibles. Dans la suite, les critères retenus pour sélectionner un oxyde susceptible de constituer une couche céramique pour barrière thermique à haute température sont :

- une faible conductivité thermique,
- un fort coefficient de dilatation,
- une température de fusion élevée.

Pour ce qui est des méthodes de dépôt, il faut remarquer qu'il existe d'autres méthodes de dépôt en qui peuvent constituer une solution alternative à l'EBPVD ou à la projection plasma ; certaines de ces méthodes sont évaluées pour le dépôt de barrières thermiques, par exemple la CVD assistée plasma, la CVD assistée par laser, la technique sol-gel.

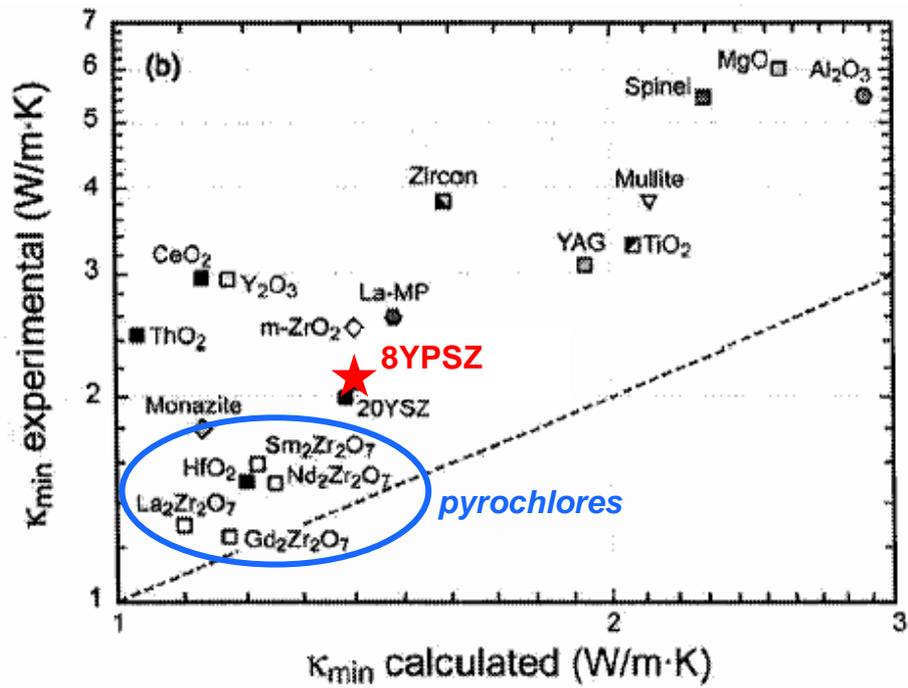


Figure 16 : Conductivités thermiques minimales / conductivités expérimentales de matériaux intéressants pour l'application barrière thermique et de matériaux communs pour comparaison⁴⁹

c) Résultats numériques

Du côté théorique, M. Fèvre⁵⁰ a calculé la conductivité thermique de plusieurs pyrochlores par dynamique moléculaire. Les résultats, dont certains sont représentés sur la figure ci-dessous, montrent que la conductivité thermique varie peu pour les pyrochlores de la forme $R_2Zr_2O_7$ ou $R_2Nd_2O_7$. Schématiquement, introduire des ions de fort rayon (remplacer Y par Gd ou mieux par Nd) et de masse élevée (remplacer Zr par Hf) tend à abaisser la conductivité thermique dans ce type de système.

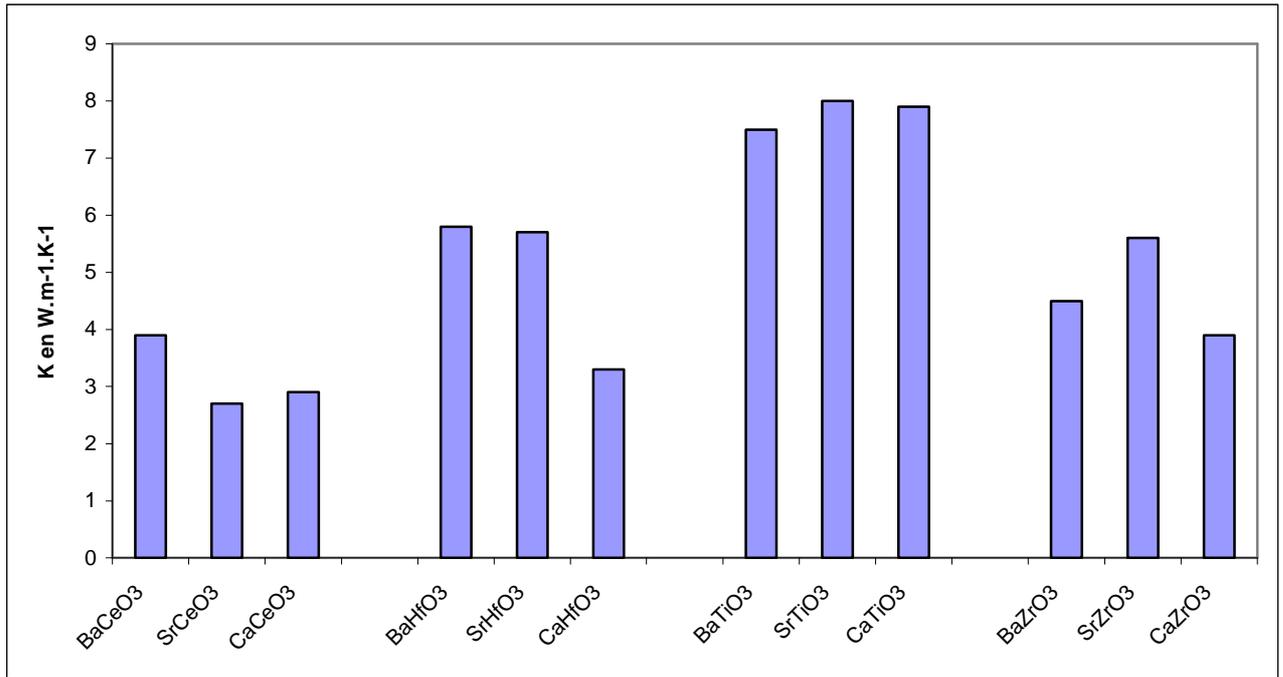


Figure 22 : Conductivité thermique calculée de perovskites simples à 1500K

Il est difficile d'interpréter ces variations car plusieurs propriétés ou grandeurs interviennent dans la conductivité thermique d'un oxyde : force des liaisons, masses des ions (et rapports de masses), distorsions de réseau, etc. Néanmoins, il est intéressant de noter que la distorsion de réseau doit jouer un rôle significatif. Cette distorsion peut être caractérisée dans les perovskites par un « facteur de tolérance », le facteur de Goldsmith, défini par le rapport⁹¹ :

$$t = \frac{R_R + R_O}{\sqrt{2} \cdot (R_{R'} + R_O)} \quad \text{Équation 17}$$

où R_R , $R_{R'}$ et R_O désignent les rayons ioniques de R, R' et O.

III.4 Conclusions

Les calculs complémentaires effectués sur la perovskite complexe $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ nous confortent dans le choix de cet oxyde. En effet, si ceux-ci sont vérifiés expérimentalement, le $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ semble être un bon candidat pour remplacer la zircone yttrée pour l'application barrière thermique. Cet oxyde présenterait une conductivité basse à haute température (de l'ordre de $1,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 1200°C) et un coefficient de dilatation plus élevé que celui de la zircone yttrée. De plus, cet oxyde présente un très haut point de fusion (de l'ordre de 3000°C), ce qui indique une très bonne stabilité à haute température.

Nous avons donc envisagé dans la suite de déterminer expérimentalement la conductivité et la dilatation thermique de cette perovskite, ce qui sera présenté dans le troisième chapitre, et d'évaluer sa résistance au frittage, ce qui sera présenté dans le quatrième chapitre.

Pour ce faire, nous avons entrepris de mettre un point un procédé d'élaboration pour obtenir des matériaux denses de cette composition, et éventuellement de compositions non stoechiométriques. Ceci est présenté dans le chapitre suivant. Pour disposer d'une référence, nous avons également élaboré des zircons yttriés, complètement stabilisés pour ne pas observer de transformations de phases à haute température.

-
- ⁸³ T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, “Molecular dynamics study on lattice vibration and heat capacity of yttria-stabilized zirconia”, *Solid State Ionics*, 118, p. 349 (1999)
- ⁸⁴ N. Sawaguchi, H. Ogawa, “Simulated diffusion of oxide ions in YO[1.5]-ZrO[2] at high temperature”, *Solid State Ionics*, 128, p. 183 (2000)
- ⁸⁵ J. Gale, “Empirical potential derivation for ionic materials”, *Phil. Mag.*, B 73, p. 3 (1996)
- ⁸⁶ D. McQuarrie, “Statistical Mechanics”, Harper and Row, New York (1976)
- ⁸⁷ D. Evans, G. Morris, “Statistical Mechanics of Non Equilibrium Liquids”, Academic Press, London (1990)
- ⁸⁸ S. Motoyama, Y. Ichikawa, Y. Hiwatari, A. Oe, “Thermal conductivity of uranium dioxide by non equilibrium molecular dynamics simulation”, *Phys. Rev. B*, 60, p. 292 (1999)
- ⁸⁹ D. Beeman, “Some multi step methods for use in molecular dynamics calculations”, *J. Comp. Phys.*, 20, p. 130 (1976)
- ⁹⁰ K. Refson, “Molecular dynamics simulation of solid n-butane”, *Physica*, 131B, p. 256 (1985)
- ⁹¹ C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan et K. Vidyasagar, “Superstructures, ordered defects and nonstoichiometry in metal oxides of perovskite and related structures”, *Indian J. Chem.*, 23A, p. 365 (1984)
- ⁹² B. Vaidyanathan, D. K. Agrawal, T. R. Shrout, Y. Fang, “Microwave synthesis and sintering of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃”, *Materials Letters*, 42, pp. 207-211 (2000)
- ⁹³ R. Guo, S. Bhalla, L. E. Cross, “Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ single crystal fiber grown by the laser heated pedestal growth technique”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 75, n°9, pp. 4704-4708 (1994)
- ⁹⁴ C. H. Lu, C. C. Tsai, “Reaction kinetics, sintering characteristics, and ordering behavior of microwave dielectrics: Barium magnesium tantalate”, *Materials Research Bulletin*, Vol. 11, n° 5, pp. 1219-1227 (1996)
- ⁹⁵ D. N. Argyriou, “Measurement of the static disorder contribution to the temperature factor in cubic stabilized ZrO₂”, *J. Appl. Cryst.*, 27, pp. 155-158 (1994)
- ⁹⁶ H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori, “Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents”, *Solid State Ionics*, 176, pp. 613-619 (2005)
- ⁹⁷ S. Raghavan, H. Wang, R. B. Dinwiddie, W. D. Porter, M. J. Mayo, “The effect of grain size, porosity and yttria content on the thermal conductivity nanocrystalline zirconia”, *Scripta Mat.*, Vol. 39, n°8, pp. 1119-1125 (1998)
- ⁹⁸ G. E. Youngblood, R. W. Rice, R. P. Ingel, “Thermal diffusivity of partially and fully stabilized (yttria) zirconia single crystals”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 71, n°4, pp. 255-60 (1988)

I Elaboration de céramiques massives

La fabrication d'une céramique comporte plusieurs étapes résumées dans la **Figure 1**.

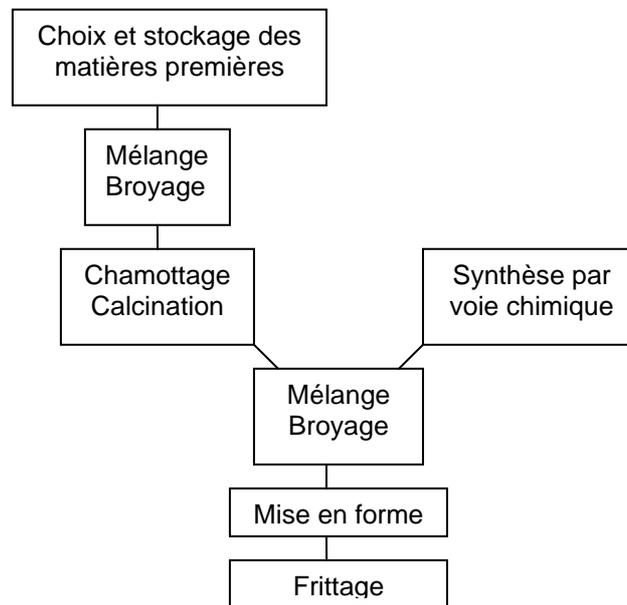


Figure 1 : Principales étapes de la fabrication d'une céramique massive

Il existe deux méthodes pour parvenir à la synthèse des matières premières qui précède l'étape de mise en forme. Les différentes étapes sont succinctement décrites dans cette première partie.

I.1 Elaboration par voie solide

La première méthode est une préparation par voie solide pour laquelle on utilise des matières premières de base pulvérulentes (oxydes, carbonates, nitrates). Celles-ci sont ensuite mélangées et broyées avant de subir l'opération de chamottage ou calcination.

Le broyage permet de diminuer la taille des grains et d'augmenter notablement leur surface spécifique dans le but d'abaisser les températures de frittage et d'obtenir des matériaux denses avec une microstructure fine. Il permet enfin d'homogénéiser la composition dans le mélange, ce qui va aider à la formation d'une solution solide.

Le broyage s'effectue généralement en milieu humide. Le passage par la voie liquide est indispensable pour aboutir à des mélanges homogènes. Afin d'éviter la formation d'une suspension constituée d'agglomérats, la dispersion doit être réalisée de manière à empêcher le rapprochement des particules. Cet état ultradivisé, instable, peut être stabilisé par la formation d'une suspension colloïdale obtenue en dispersant les grains solides dans un solvant. Le solvant choisi pour l'élaboration de nos matériaux est l'éthanol qui est un bon milieu de dispersion et qui ne nécessite pas d'étape de déliantage puisqu'il s'élimine simplement au séchage^{1,2}.

L'opération de chamottage ou de calcination consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase cristalline recherchée³.

La synthèse par voie solide présente quelques inconvénients : la réaction est rarement complète et la poudre calcinée n'est pas complètement homogène en composition. De plus la calcination à haute température des produits de départ favorise le départ des composants volatiles ce qui peut rendre le composé final non stœchiométrique ou provoquer l'apparition de phases non désirées. Malgré ces inconvénients, cette méthode est largement utilisée dans l'industrie car elle est peu coûteuse et facile à mettre en œuvre.

I.2 Elaboration par voie chimique

La seconde méthode est une préparation par voie chimique. La préparation par voie chimique sous pression atmosphérique normale regroupe un ensemble de techniques de synthèse dont le principe consiste à former des précipités ou des gels à partir d'une solution homogène contenant les cations désirés, puis à calciner ces précipités pour former la phase et la microstructure recherchées. Dans la majorité des cas, ces méthodes de synthèse permettent d'obtenir des poudres dont les caractéristiques (finesse, homogénéité, aptitude au frittage...) sont nettement supérieures à celles obtenues par voie solide.

I.3 Mise en forme

Une fois la synthèse des poudres réalisée, il faut les préparer et les activer. L'étape suivante est l'étape de mise en forme.

Pour la préparation des compositions, on peut faire un délayage si les matières premières sont livrées dans des conditions de granulométrie satisfaisantes. Cela consiste à les mettre en suspension dans l'eau. Les matières dures (quartz, alumine, etc.) ne peuvent pas être mélangées par simple délayage. Elles exigent un broyage qui peut se faire soit à sec, soit par voie humide. En fin de broyage, on peut ajouter des compléments de formulation (liants). Les suspensions qui sortent des broyeurs sont appelées barbotines. La barbotine contient trop d'eau pour être mise en forme. Ainsi, pour le séchage, on peut utiliser le filtre-pressage (essorage utilisé pour les porcelaines électrotechniques car elles présentent une concentration en argile assez élevée) ou l'atomisation³.

Pour la mise en forme, on peut utiliser la technique du coulage qui consiste à injecter une barbotine contenant le moins d'eau possible dans des moules en plâtre. Le procédé de mise en forme par calibrage est une technique de moulage - tamponnage. On met la pâte dans un moule en plâtre puis on presse la quantité nécessaire par abaissement d'un tampon. Ce procédé permet de former des pièces atteignant 400 à 500 mm de diamètre. L'extrusion est utilisée pour la mise en forme de pièces de section régulière. Un piston force la pâte à travers une buse de sortie dont la forme correspond au profil désiré. Une autre possibilité de mise en forme est le pressage uniaxial qui peut se faire à sec, semi-sec ou humide, et pour lequel la pression est appliquée à la poudre atomisée par un piston plongeant dans une matrice. Cette technique est utilisée pour la fabrication en grande série de pièces de formes simples.

Pour des pièces plus complexes, on utilise le pressage isostatique qui permet d'éviter les hétérogénéités de compactage dues aux frottements de poudre sur les parois. Pour cela on utilise un moule en caoutchouc déformable. La pression est transmise à l'aide d'un fluide.

Le pressage à chaud (frittage sous charge) est un autre procédé de mise en forme. C'est une combinaison du pressage et du frittage au cours de laquelle on applique simultanément à un moule en graphite la température nécessaire pour le frittage et une forte pression. La mise en forme et la cuisson sont réalisées en même temps^{4,5}.

Le frittage à basse température met en jeu essentiellement la diffusion de surface alors que le frittage à haute température met en jeu essentiellement la diffusion en volume ou aux joints de grain⁷.

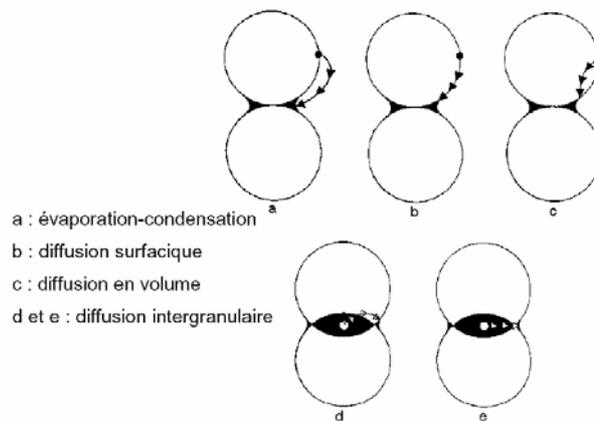


Figure 2 : Flux de matière entre deux grains

Le frittage regroupe quatre phénomènes se développant parallèlement et entrant en concurrence :

- La consolidation : c'est le développement de ponts qui soudent les particules entre elles.
- La densification : c'est la réduction de la porosité, donc la contraction de l'ensemble de la pièce (retrait de frittage).
- La croissance granulaire : c'est le grossissement des particules et des grains.
- Les réactions physico-chimiques qui se passent au sein de la poudre puis au sein du matériau en cours de consolidation.

La consolidation :

Le frittage n'est possible que si les atomes peuvent diffuser pour établir des ponts qui soudent les particules entre elles.

Un pont de frittage, qui serait le raccordement entre deux particules sphériques isodiamétrales, est modélisé par un col en forme de selle de cheval :

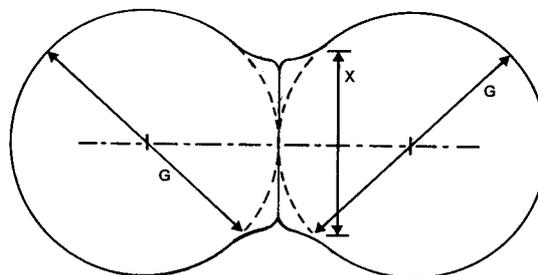


Figure 3 : Croissance de ponts entre deux grains sphériques

Le mouvement de matière se fait des zones de haute énergie vers les zones de basse énergie : les cols de frittage. Le col est une zone très courbe qui constitue un puits de matière vers où migrent les atomes en provenance de la surface (le frittage est non densifiant) ou du volume (le frittage est densifiant). Les mouvements de matière permettent l'élargissement progressif du pont de frittage et la consolidation du matériau.

Le *stade final* est donc caractérisé par la présence en faible proportion de porosités sphériques fermées (elles ne sont pas interconnectées et même s'il n'est pas encore dense, le matériau peut alors être imperméable) : seuls subsistent donc des pores isolés, souvent localisés aux points quadruples entre les grains mais qui peuvent être piégés aussi en position intragranulaire.

Ce phénomène s'accompagne le plus souvent d'une augmentation notable de la taille moyenne des grains constituant le polycristal. Les gros pores absorbent les petits et disparaissent parfois par migration jusqu'à la surface en suivant les joints de grains, les interfaces entre les grains s'atténuent. Le tout s'accompagne d'une diminution du volume apparent sous forme de retrait.

Cependant, d'après Coble⁸, il existerait un dernier stade, distinct du stade final, lorsqu'un grossissement discontinu du grain a lieu avant que la porosité ait été complètement éliminée. Au cours de ce stade, généralement nommé *stade de « recristallisation secondaire »*, les pores sont en majorité sphériques, mais souvent localisés loin des joints de grains qui ont migré par suite du grossissement des grains ; ils ne peuvent donc plus s'éliminer aussi facilement que lors du stade final du frittage. On observe ainsi une deuxième porosité accompagnée d'une augmentation du volume. Le frittage doit être arrêté en pratique dès le début de l'apparition de cette porosité supplémentaire.

La croissance granulaire :

La coalescence et la croissance granulaire pure conservent la forme originale des particules mais celles-ci changent de taille par coalescence (d'où une réduction de l'aire A des interfaces).

On observe une compétition entre la densification et la croissance des grains. La densification, donc l'élimination des pores, n'intervient efficacement que si les pores restent localisés sur les joints de grains (position intergranulaire), car alors les mouvements de matière peuvent bénéficier de la diffusion aux joints de grains. Or, une croissance granulaire, donc une migration des joints de grains, trop rapide conduit à une séparation des pores et des joints : les pores restent alors piégés en position intragranulaire, où ils sont difficiles à éliminer, car seule la diffusion en volume reste alors active.

Ainsi, si l'objectif est de fritter un matériau à sa densité ultime, donc d'éliminer tous les pores, il faut limiter la croissance des grains. Maîtriser la microstructure d'un matériau fritté consiste donc à contrôler séparément la densification et la croissance de grain^{8,9}.

II Obtention de zircone complètement stabilisée à l'yttrine

Le mode d'élaboration choisi est un mode d'élaboration par voie solide. Celui-ci est le plus simple à mettre en place au sein du laboratoire ; de plus, il a été validé sur l'élaboration de zircons dopés au cours de la thèse de B. Leclercq². Il est résumé par la **Figure 5** :

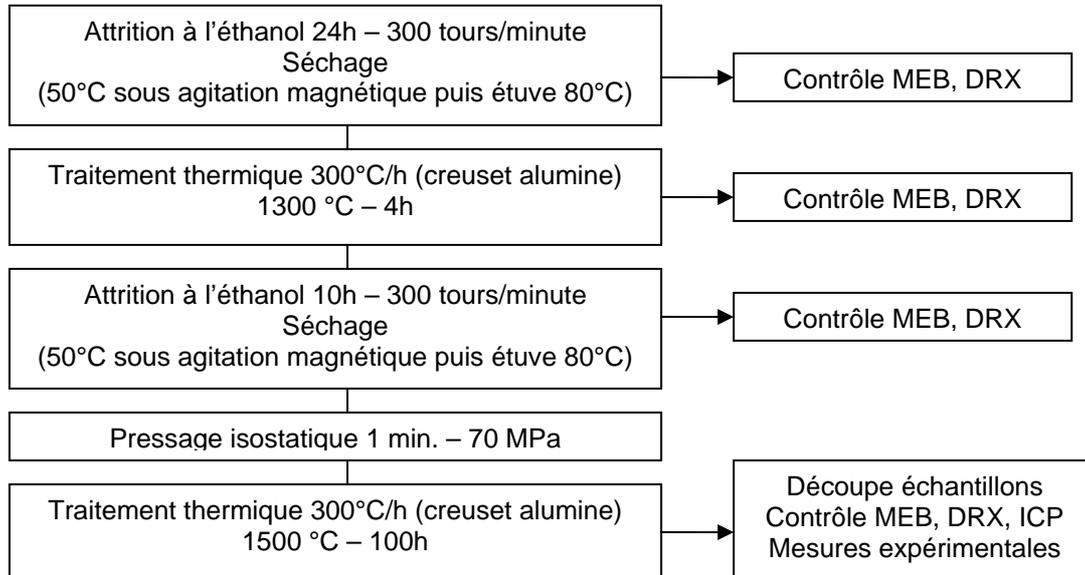


Figure 5 : Elaboration complète des zircons yttriés

Avec ce mode d'élaboration, nous avons fabriqué des échantillons de zirconne complètement stabilisée (20% massique de Y_2O_3 , soit 12% molaire de Y_2O_3 ou encore 21.4% molaire de $YO_{1.5}$). Ils sont présentés dans le premier paragraphe de cette deuxième partie.

Nous avons repris ce même mode d'élaboration en utilisant des poudres pré alliées (cf. **Figure 6**). Ceci nous permet d'éviter les étapes d'attrition qui, comme nous le verrons par la suite, ont donné lieu à des poudres un peu moins homogènes. Les poudres pré alliées proviennent de chez TOSOH.

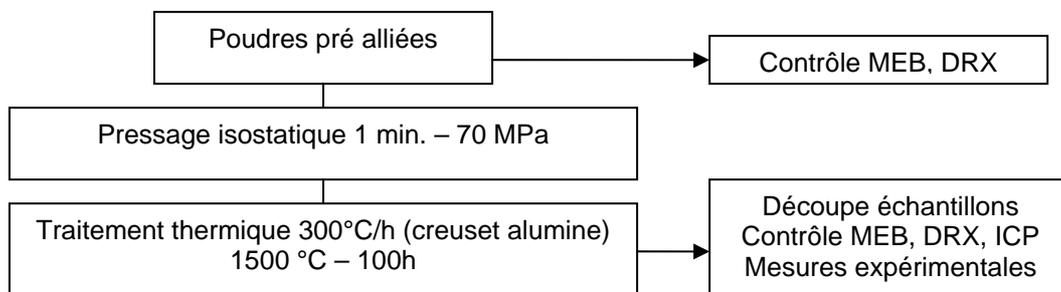


Figure 6: Elaboration des zircons yttriés à partir de poudres pré alliées

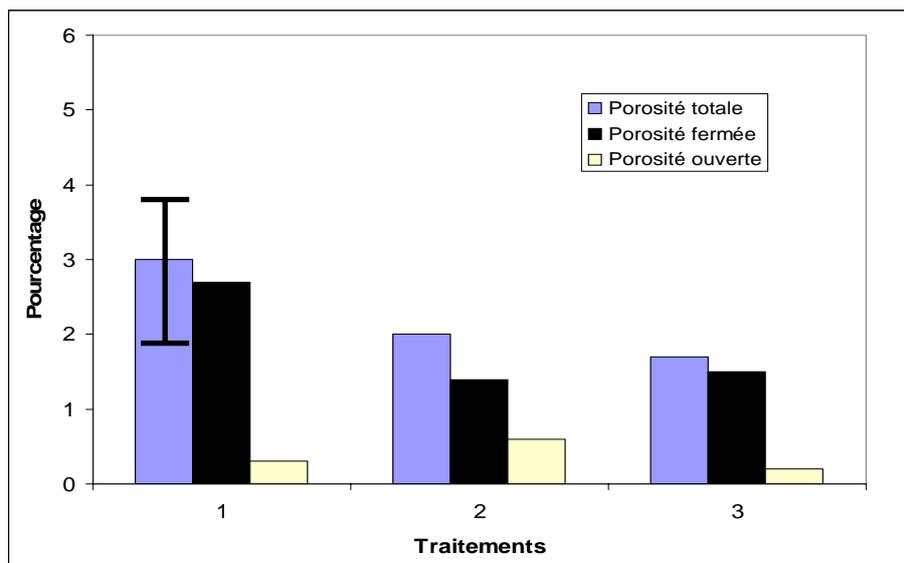


Figure 10 : Variation de la porosité du matériau dense après différents traitements supplémentaires

Le HIP n'a pas d'effet bénéfique sur la porosité.

Il semble donc difficile de diminuer la porosité après frittage de l'échantillon. Nous nous sommes alors plutôt attachés à obtenir une meilleure densification lors de la mise en forme. Pour ce faire, nous nous sommes tournés vers des élaborations à partir de poudres pré alliées (c'est-à-dire déjà mélangées et broyées) préparées par voies chimiques. La répartition du dopant est homogène à l'échelle de la maille.

II.2 Elaborations à partir de poudres pré alliées

a) Poudres initiales

Ces matériaux sont élaborés à partir de poudres pré alliées de zircone yttrée dont les caractéristiques et les morphologies sont reportées dans le **Tableau 2**. La poudre notée TZ-10YS contient 10% molaire de Y_2O_3 (soit 15,90 +/- 0,70 % massique de Y_2O_3). La poudre notée TZ-8YS contient 8% molaire de Y_2O_3 (soit 13,30 +/- 0,60 % massique de Y_2O_3).

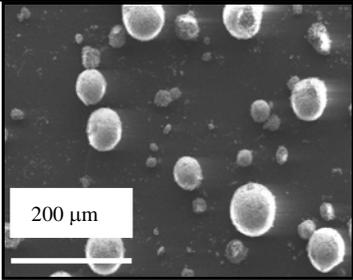
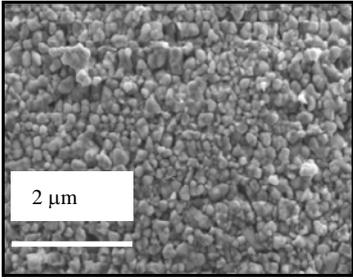
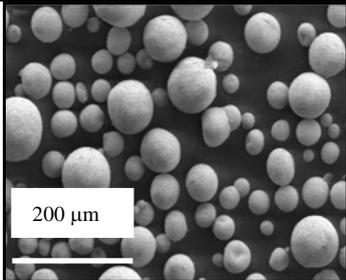
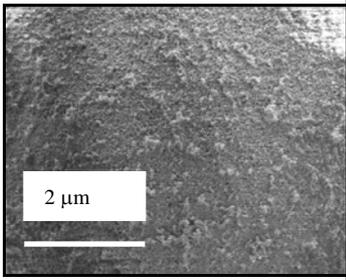
	TZ-10YS	TZ-8YS
Morphologie des agglomérats	Billes	billes
Taille des agglomérats (MEB) en μm	20 – 100	20 - 100
Fournisseur	Tosoh	Tosoh
Pureté	99.95%	99.95%
Impuretés % massique	% Al ₂ O ₃ < 0,10 % SiO ₂ < 0,02 % Fe ₂ O ₃ < 0,01 % Na ₂ O < 0,12	% Al ₂ O ₃ < 0,10 % SiO ₂ < 0,02 % Fe ₂ O ₃ < 0,01 % Na ₂ O < 0,12
Morphologie (MEB)	 	 

Tableau 2 : Caractéristiques des poudres initiales

L'analyse par diffraction des rayons X révèle que ces deux types de poudres initiales sont constitués de la phase cubique de la zirconie yttrée.

Ces poudres ont une surface spécifique de l'ordre de $6 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$. Elles devraient avoir une meilleure aptitude au frittage que les mélanges de poudres obtenus précédemment par broyages successifs. En effet, le broyage effectué par attrition permet d'obtenir une granulométrie très fine mais rend alors la compaction difficile.

De plus, le broyage par attrition que nous effectuons ne permet pas l'obtention de grains de poudres sphériques. Nous pouvons l'observer sur la **Figure 11** qui présente la poudre TZ-10YS obtenue après un broyage à l'éthanol de 12 heures.

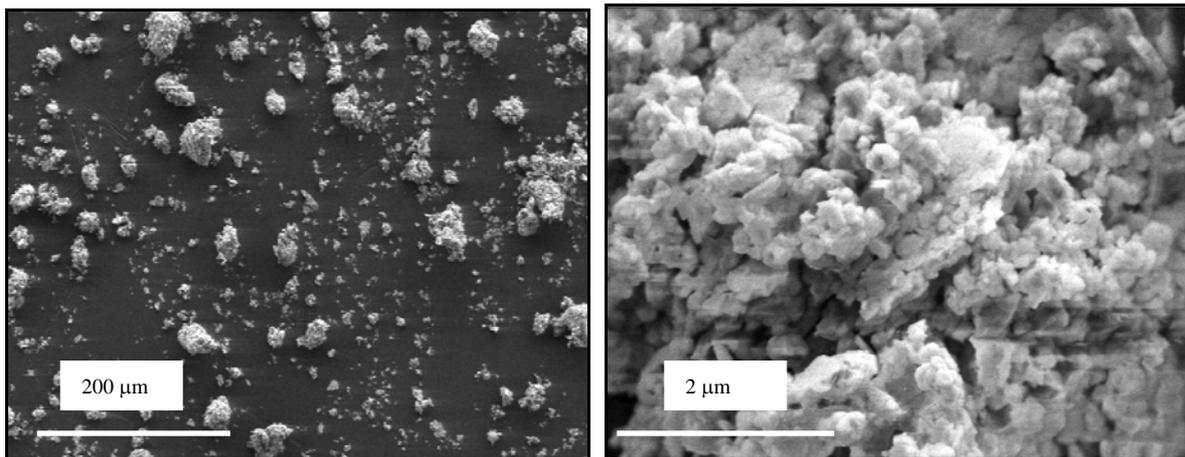


Figure 11 : Morphologie (MEB) de la poudre TZ-10YS broyée 12h

Les agglomérats, de l'ordre de 10 à 50 μm , ne sont plus sphériques.

b) Etude des matériaux denses obtenus

Les poudres TZ-10YS et TZ-8YS ont été pressées isostatiquement à froid pendant 1 minute à 70 MPa, puis traitées thermiquement 100h à 1500 °C.

La **Figure 12** présente la microstructure obtenue après le pressage et le frittage de la poudre préalliée TZ-10YS.

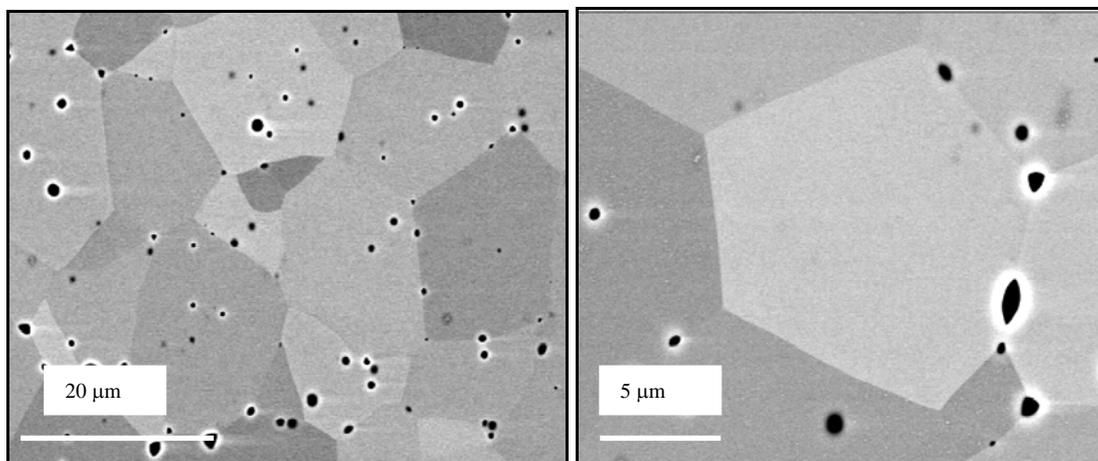


Figure 12 : Microstructure (MEB) de l'échantillon dense obtenu à partir de la poudre TZ-10YS

Nous observons des tailles de grains de 10 à 20 μm en moyenne. La répartition des porosités est homogène dans tout le barreau. Les mesures de porosité à l'eau donnent un taux de porosité totale de l'ordre de 0,3%. Ce sont essentiellement des porosités intragranulaires sphériques.

Le diagramme obtenu par diffraction des rayons X (cf. **Figure 13**) indique la présence de la phase cubique de la zircone.

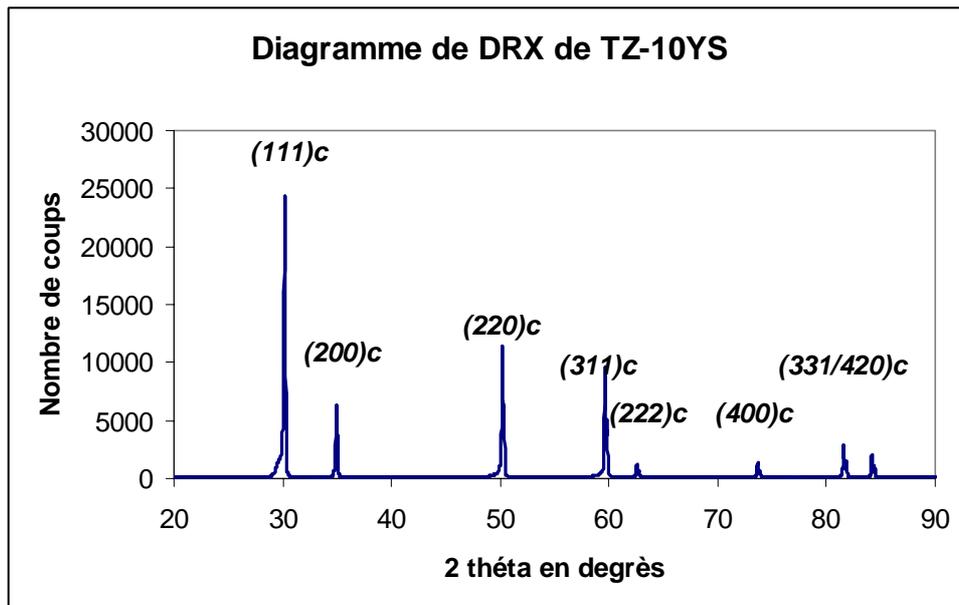


Figure 13 : Diagramme de diffraction des rayons X des matériaux denses obtenus à partir de la poudre TZ-10YS

La **Figure 14** présente la microstructure obtenue après le pressage et le frittage de la poudre préalliée TZ-8YS.

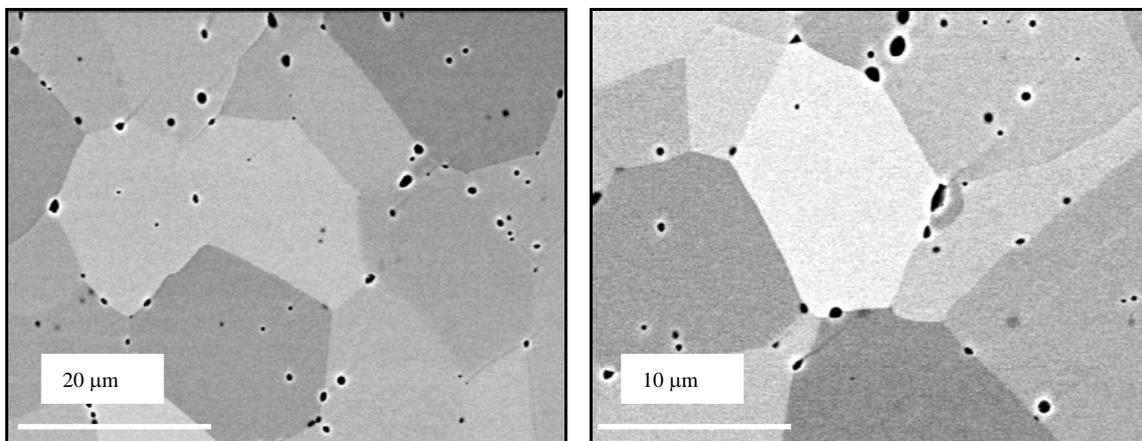


Figure 14: Microstructure (MEB) de l'échantillon dense obtenu à partir de la poudre TZ-8YS

On peut observer en moyenne des grains de 10 à 30 µm. Les porosités sont réparties de façon homogène, elles sont majoritairement sphériques. Les mesures de porosité à l'eau donnent un taux de porosité totale de l'ordre de 0,4%.

Le diagramme obtenu par diffraction des rayons X (cf. **Figure 15**) indique la présence de la phase cubique de la zircon.

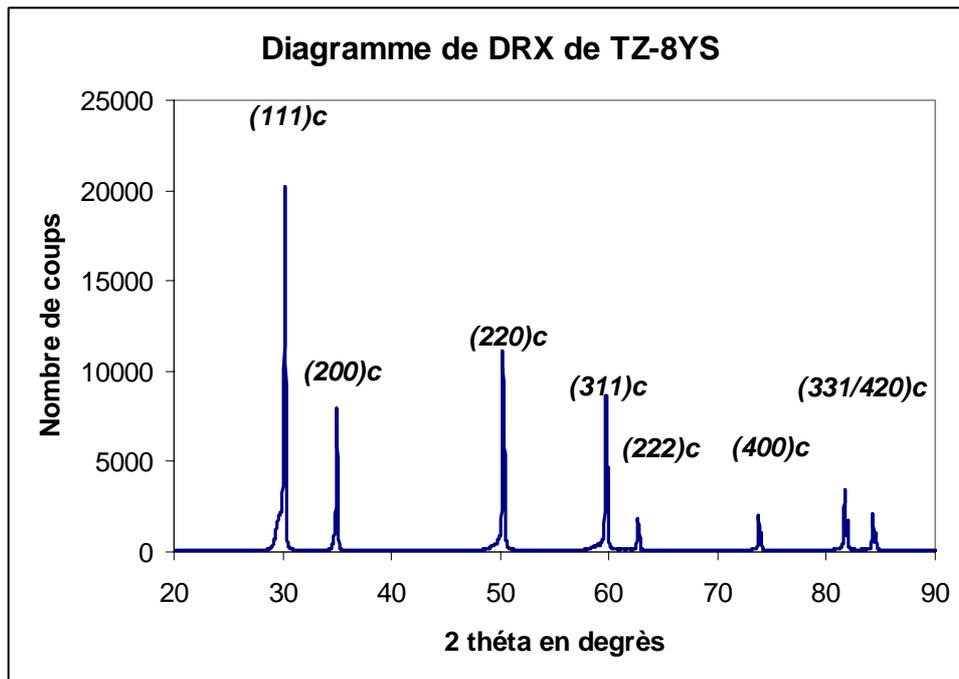


Figure 15 : Diagramme de diffraction des rayons X des matériaux denses obtenus à partir de la poudre TZ-8YS

Finalement, la densification à partir de poudres pré-alliées s'avère donner de meilleurs résultats pour ce qui est de la densification des échantillons. Ceci peut provenir du fait que la morphologie, la taille et la répartition des poudres leur confèrent une meilleure aptitude au frittage. Notamment, les poudres préallliées ont un degré d'agglomération juste avant le pressage qui est moindre que celui des poudres obtenues par attrition.

Nous avons donc obtenu deux types d'échantillons denses de zircone yttrée : dopés à 8 et 10% molaire de Y_2O_3 . Ce sont ces échantillons que nous utiliserons par la suite pour obtenir la conductivité thermique, la dilatation thermique et le coefficient de diffusion de surface de la zircone complètement stabilisée à l'yttrine.

nous avons adopté les conditions de frittage reportées par Guo et al.¹⁷. : 35 h à 1650°C, mais en introduisant un premier palier à 1300°C pendant 3 heures pour homogénéiser la température dans l'échantillon. Du fait de sa faible conductivité thermique, le risque est d'avoir un gradient de température dans l'échantillon au cours du chauffage et par conséquent un début de frittage en périphérie.

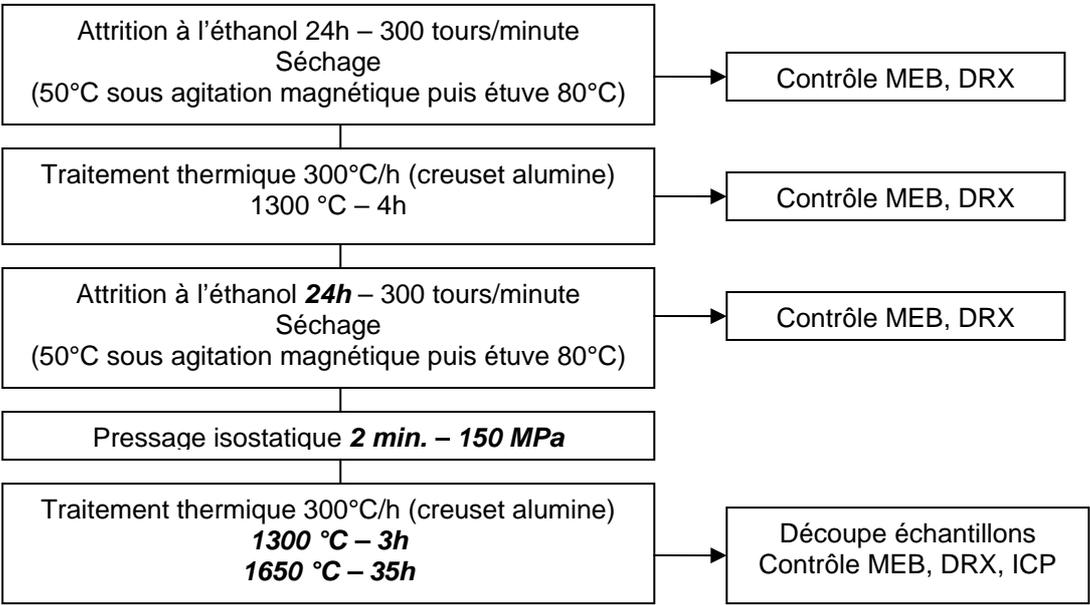


Figure 16: Elaboration complète du BMT

a) **Poudres initiales**

Les matériaux sont élaborés à partir de poudres d’oxyde de tantale (Ta₂O₅), de carbonate de baryum (BaCO₃) et d’oxyde de magnésium (MgO) dont les caractéristiques et les morphologies sont indiquées dans le Tableau 3.

	Ta₂O₅	BaCO₃	MgO
Taille des agglomérats (MEB) en µm	10 - 50	5 - 10	< 10
Fournisseur	Cerac	Cerac	Cerac
Pureté	99.5%	99.9% (Sr<300 ppm)	99.95% (Ca<50 ppm)
Granulométrie initiale	<44 µm	<44 µm	<44 µm
DRX	JCPDS 21-1198 Ta ₂ O ₅ triclinique	JCPDS 45-1471 BaCO ₃ orthorhombique	JCPDS 45-0946 MgO cubique
Morphologie (MEB)			

Tableau 3: Caractéristiques des poudres initiales

b) Contrôle de la microstructure, de la morphologie et des phases aux différents stades de l'élaboration

- Première attrition à l'éthanol et séchage de la poudre:

Les trois poudres sont mélangées dans les proportions correspondant à la composition visée. Elles sont broyées pendant 24 heures à vitesse moyenne dans l'éthanol. Elles sont ensuite séchées sous agitation magnétique à 50 degrés puis à l'étuve pendant 8 heures à 80 degrés. La **Figure 17** présente la morphologie des poudres ainsi obtenues.

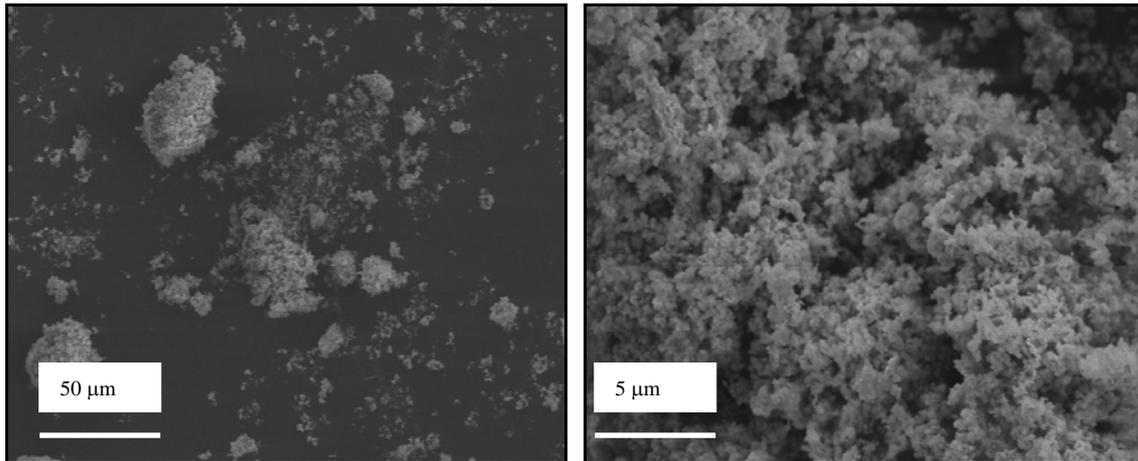


Figure 17: Morphologie (MEB) du mélange de poudres après une première attrition

Nous observons des agglomérats de 300 nm en moyenne et des grains inférieurs à 60 nm. Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus indiquent la présence des trois phases MgO , Ta_2O_3 et BaCO_3 . A ce stade de l'élaboration, le composé $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ n'est pas encore formé.

- Premier traitement thermique :

Les poudres subissent ensuite un premier traitement thermique de 4 heures à 1300°C afin de former la solution solide. Lors de ce traitement (**Figure 18**) la poudre a commencé à fritter, les grains ne sont pas sphériques et ont une taille moyenne de 500 nm environ.

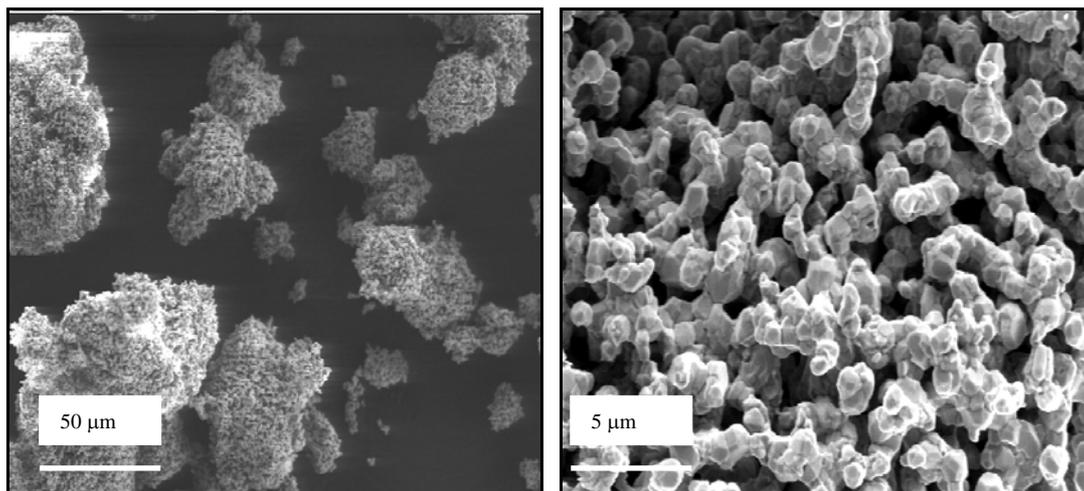


Figure 18: Morphologie (MEB) du mélange de poudre après une 1^{ère} attrition et un 1^{er} traitement thermique

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre à ce stade de l'élaboration indique la formation de la phase cubique du $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$, phase attendue à basse température.

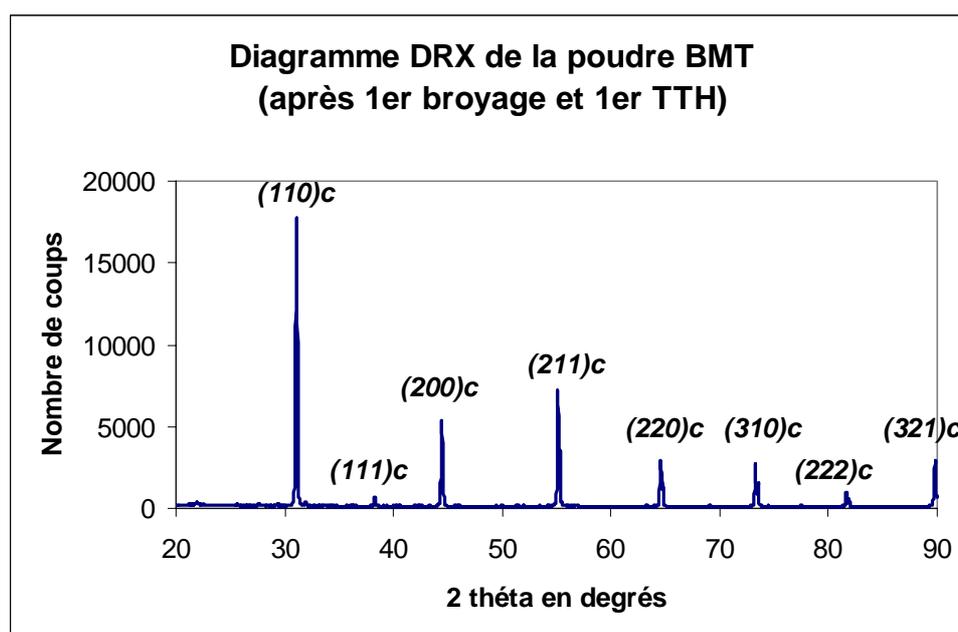


Figure 19: Diagramme de diffraction des rayons X du mélange de poudre après un 1^{er} broyage et un 1^{er} traitement thermique

- Deuxième attrition à l'éthanol et séchage:

Les poudres subissent alors une deuxième attrition dans les mêmes conditions que la première afin d'obtenir une plus faible granulométrie et des particules individualisées pour une meilleure aptitude au frittage.

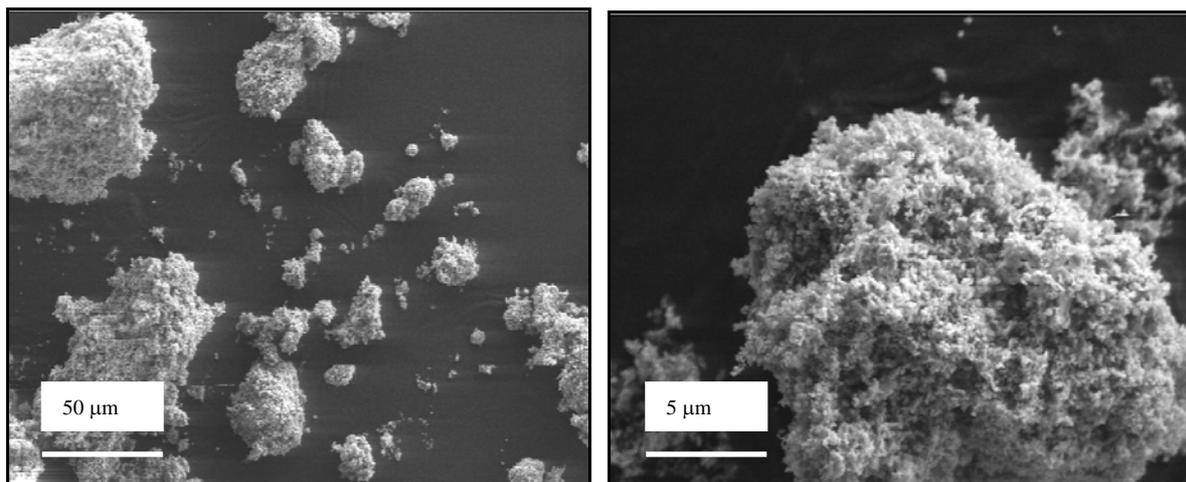


Figure 20: Morphologie (MEB) du mélange de poudre après une 2^{ème} attrition

Nous observons (**Figure 20**) en effet une diminution de la granulométrie : des grains de taille moyenne 50 nm et des agglomérats de taille moyenne 200 nm. La diffraction des rayons X (cf. **Figure 21**) indique toujours la présence de la phase cubique (phase à basse température) du $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$.

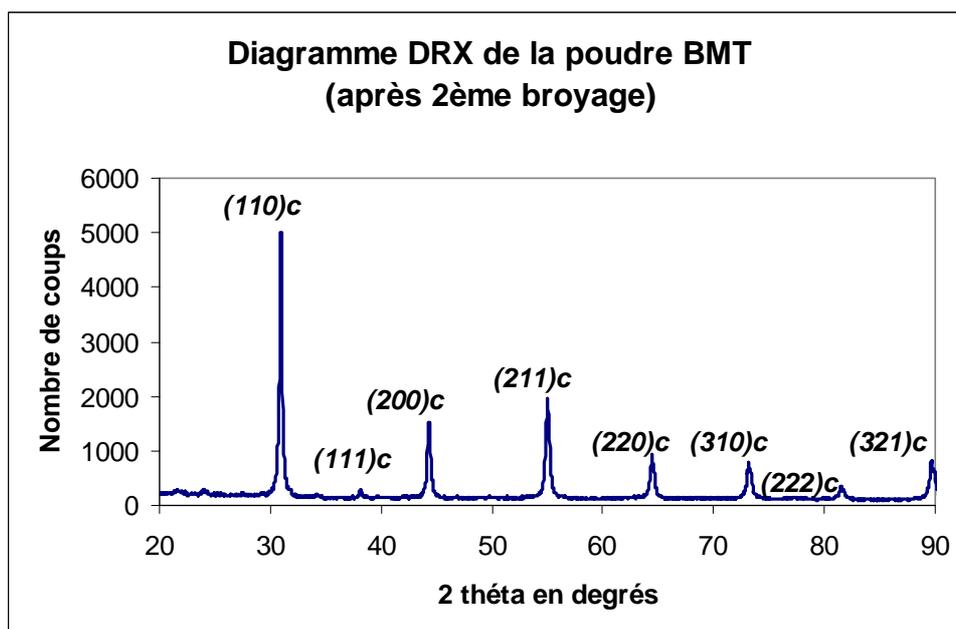


Figure 21: Diagramme de diffraction des rayons X du mélange de poudre après une 2^{ème} attrition

- Mise en forme puis frittage :

Enfin, les poudres sont mises en forme par pressage isostatique à froid puis frittées par un traitement thermique de 3 heures à 1300 °C et 35 heures à 1650 °C. Nous obtenons alors des barreaux de 5 à 6 centimètres de longueur et de 2 à 3 centimètres de diamètre. La **Figure 22** présente la microstructure des matériaux obtenus après ces deux étapes.

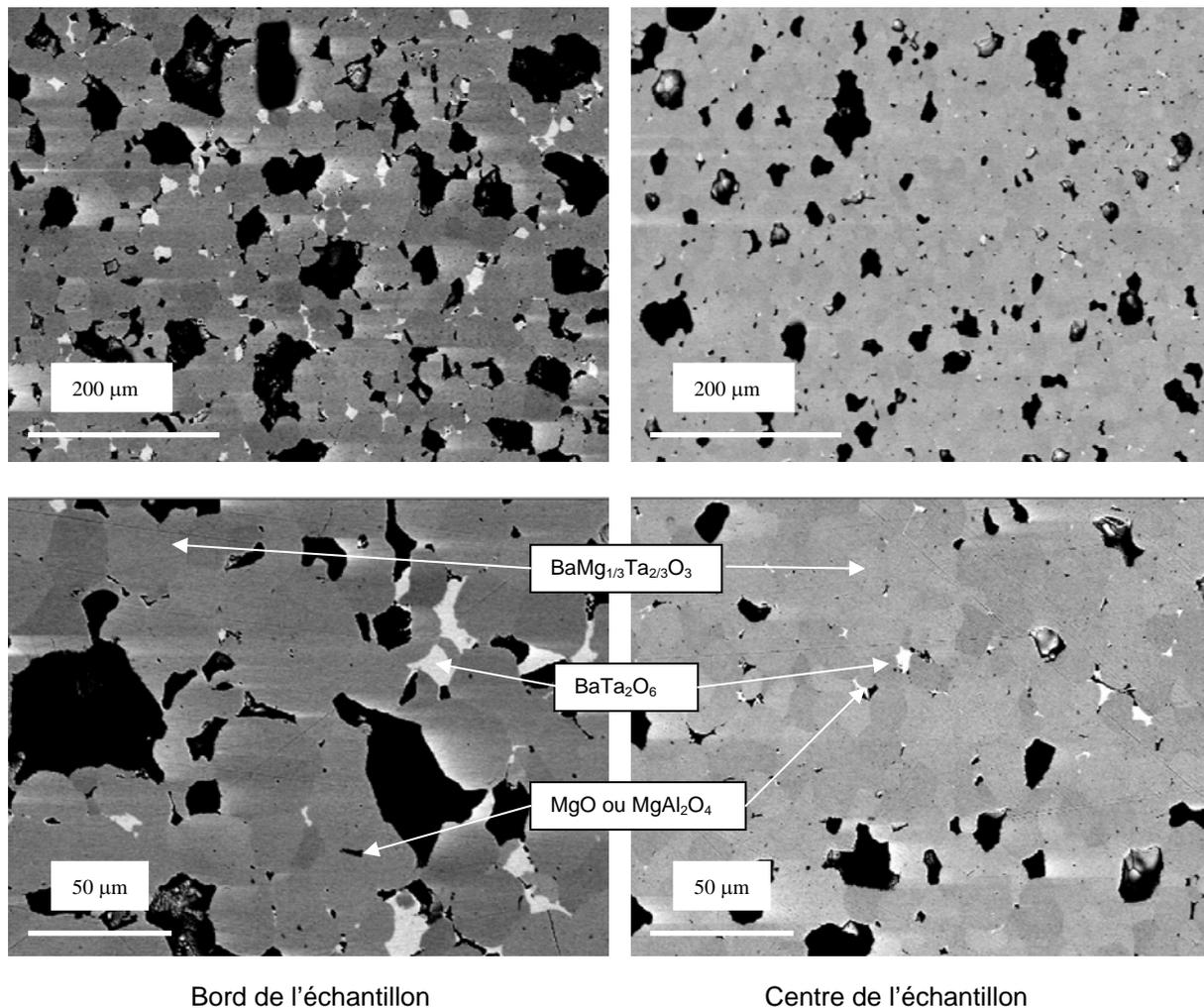


Figure 22: Microstructures (MEB) des matériaux denses obtenus

Nous observons beaucoup d'arrachements (certainement survenus lors du polissage et qui peuvent être dus au mauvais frittage). Les grains formés ont des tailles comprises entre 5 et 20 microns.

A gauche sont présentées des micrographies en bord des barreaux, alors qu'à droite ce sont des micrographies prises au centre des barreaux. La densification est meilleure au centre. D'autre part, le barreau a très fortement réagi avec le creuset en alumine utilisé pour le traitement thermique de frittage.

Nous observons alors quatre phases par analyse EDS:

% atomique	$BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$	$BaTa_2O_6$	MgO	$MgAl_2O_4$ (?)
Baryum	20	17	1,3	0,2
Tantale	13	19	1	1,4
Magnésium	6	1,5	40	20
Oxygène	61	67	53	58
Aluminium	0	0	0	20

Les mesures de porosimétrie à l'eau sur ces matériaux indiquent un taux de porosité total de 10% et celle-ci est majoritairement fermée.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (cf. **Figure 23**) obtenus sur ces matériaux denses indiquent la présence de la phase cubique désordonnée du $BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ (fiche JCPDS 87-1733) et la présence de la phase $BaTa_2O_6$ quadratique (fiche JCPDS 17-0793). Les phases MgO et $MgAl_2O_4$ ne sont pas détectées clairement par diffraction des rayons X, ce qui peut être dû à des superpositions de pics et à leur trop faible intensité.

Le paramètre d'ordre S, calculé¹⁷ par l'**Equation 1** à partir des intensités des raies (100) et (110) est de 0.33, indiquant que la phase ordonnée n'est pas encore majoritaire.

$$S = \sqrt{\frac{\left(\frac{I_{100}}{I_{110}}\right)_{obs}}{\left(\frac{I_{100}}{I_{110}}\right)_{ord}}} \qquad \text{Équation 1}$$

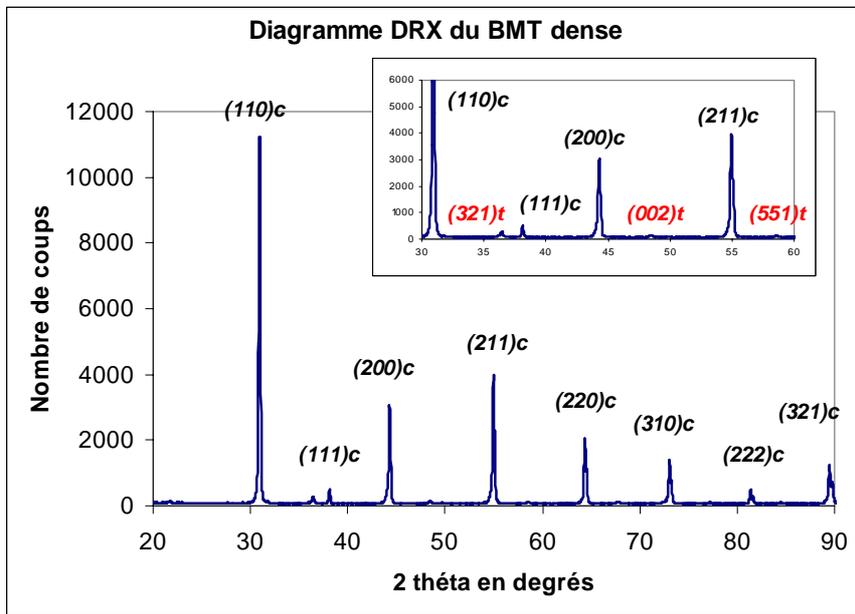
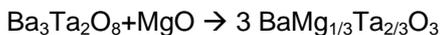
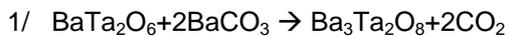
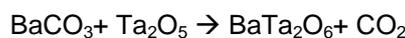


Figure 23: Diagramme de diffraction des rayons X des matériaux denses obtenus

Au vu de toutes ces observations, ce procédé d'élaboration n'est pas optimisé pour la perovskite $BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$. Le frittage n'est pas complet en raison de la formation des phases secondaires $BaTa_2O_6$ et MgO et de la réaction entre le matériau et les creusets en alumine lors des traitements, formant alors la phase secondaire $MgAl_2O_4$.

La formation du BMT peut être se faire par différentes voies :



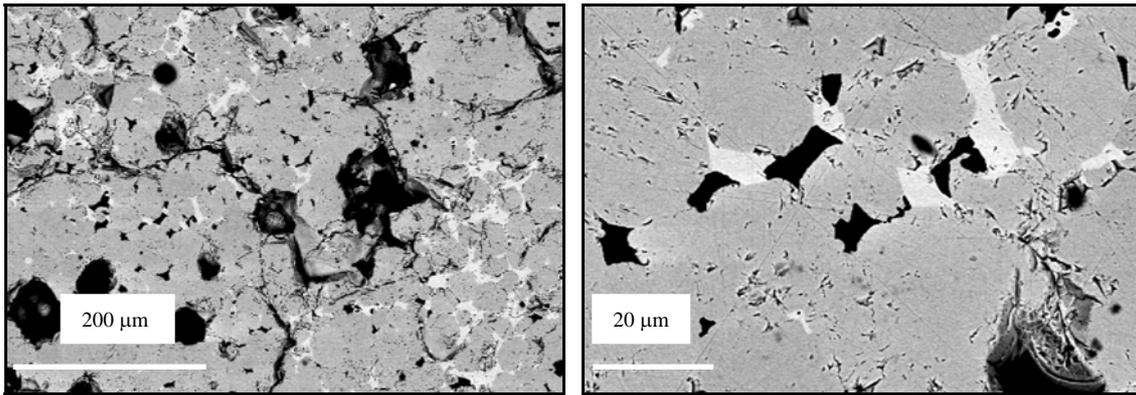
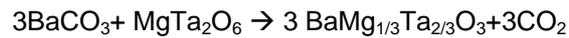
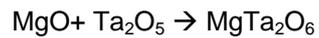


Figure 25: Microstructures (MEB) des échantillons denses obtenus après un HIP

- Elaboration en deux temps :

Afin d'éviter la formation de phases secondaires, comme BaTa_2O_6 mais aussi $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ ou $\text{Ba}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, certains auteurs proposent une élaboration en deux temps^{21,22,26,27,28,29,30}.



De plus, pour le dernier traitement thermique, nous avons utilisé un creuset en alumine avec une feuille de platine posée au fond du creuset pour éviter le contact des échantillons avec l'alumine. La **Figure 26** résume les différentes étapes d'élaboration.

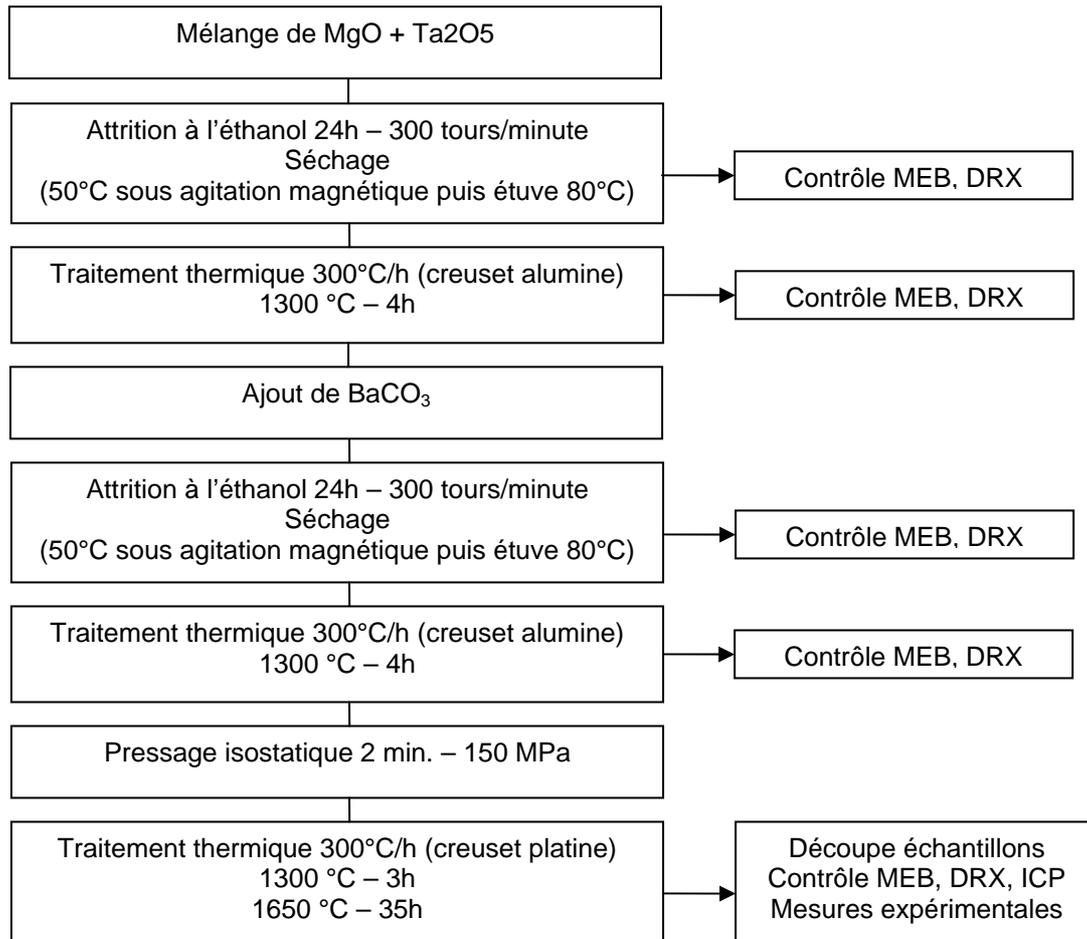


Figure 26: Mode d'élaboration par voie solide en deux temps

La **Figure 27** présente la microstructure des matériaux denses obtenus par ce mode d'élaboration :

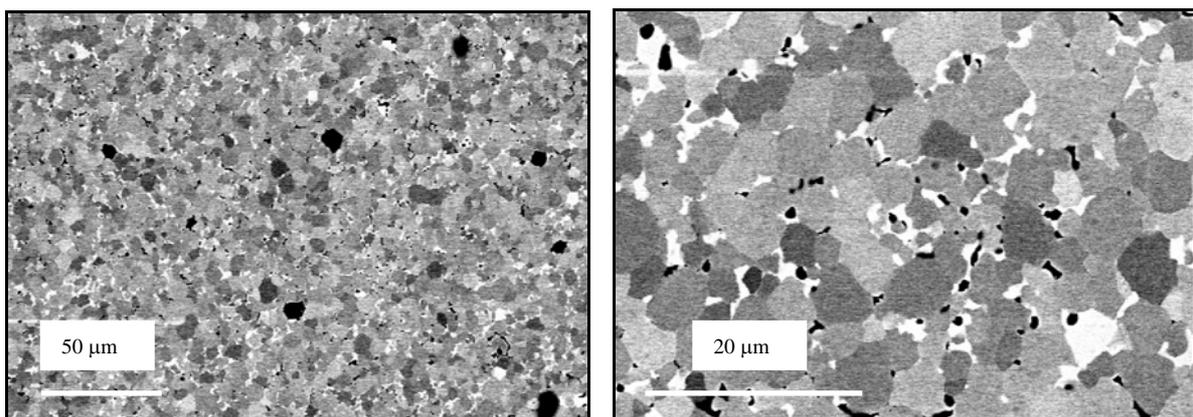


Figure 27: Microstructures (MEB) des matériaux denses obtenus par une élaboration en deux temps

Les échantillons massifs obtenus sont assez denses, en effet, le taux de porosité totale mesuré par porosimétrie à l'eau est de l'ordre de 4%. Par contre, comme nous pouvons le voir sur les

micrographies, les échantillons présentent un grand nombre de phases secondaires. Les analyses EDS de ces différentes phases sont résumées ici :

% atomique	BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃	BaTa₂O₆	MgO
Baryum	21	14	0
Tantale	14	20	0
Magnésium	6	2	50
Oxygène	59	64	50

L'utilisation d'une feuille de platine au fond des creusets a permis d'éviter toutes réactions avec l'alumine ou la zirconie yttrée observées précédemment. Cependant, l'apparition de phases secondaires de type BaTaO n'est pas résolue.

La **Figure 28** présente celui obtenu pour le matériau dense :

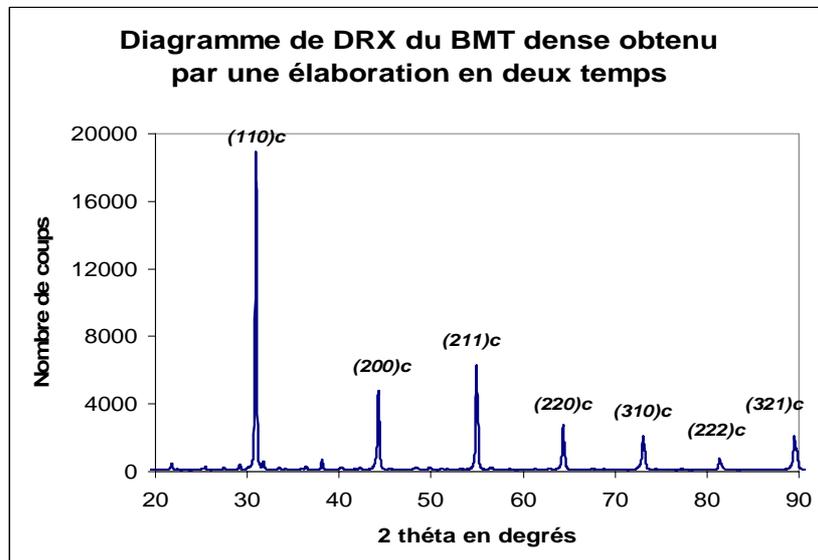


Figure 28 : Diagramme de diffraction des rayons X du BMT dense obtenu par une élaboration en deux temps

Le paramètre d'ordre est de l'ordre de 0.45. Le matériau dense obtenu est majoritairement désordonné. On retrouve effectivement tous les pics correspondants à la structure désordonnée cubique du BMT (fiche JCPDS 87-1733). Il y a quelques pics de très faibles intensités notamment aux bas angles qui pourraient correspondre à la phase BaTa₂O₆ quadratique (fiche JCPDS 17-0793). La phase MgO n'est pas détectée clairement par diffraction des rayons X dus à la superposition des pics.

III.3 Elaborations adaptées

a) Adaptations

Au vu de toutes les observations présentées dans la partie précédente, les adaptations suivantes ont donc été adoptées :

- Utilisation de creusets en platine pour éviter toute réaction.
- Ajout d'un traitement thermique de la poudre de magnésie avant le mélange des trois poudres initiales. Ce traitement thermique permet d'éviter l'absorption par la poudre de carbures ou d'eau contenue dans l'air afin d'assurer au mieux la bonne stoechiométrie du MgO et donc éviter par la suite la formation des phases secondaires BaTa₂O₆.
- Modification du premier traitement thermique : afin d'éviter également la formation de phases secondaires et de s'assurer de la complète formation du composé BMT, plusieurs paliers lors du premier traitement thermique sont effectués.
- Utilisation de pressage uniaxial afin d'augmenter la densité à cru du matériau.

La **Figure 29** présente le mode d'élaboration par voie solide mis finalement en place pour la perovskite BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃. Les adaptations sont notées en italique.

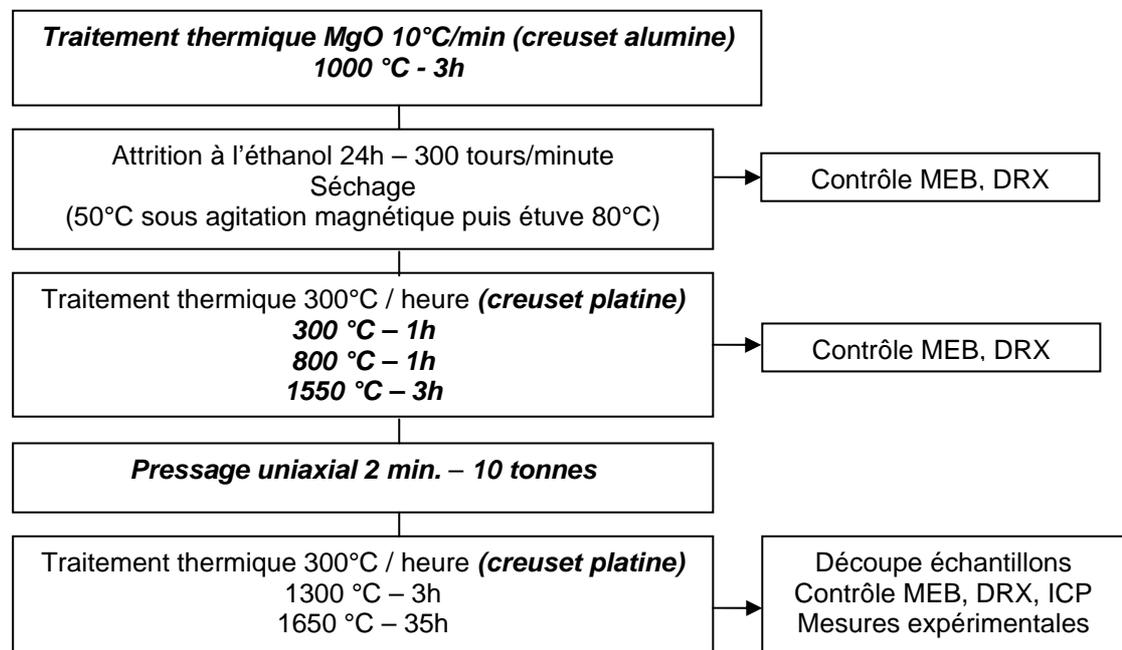


Figure 29: Elaboration adaptée du BMT

b) Contrôle de la microstructure, de la morphologie et des phases en cours d'élaboration

- Premier traitement thermique :

La **Figure 30** présente la morphologie de la poudre après un broyage et un traitement thermique.

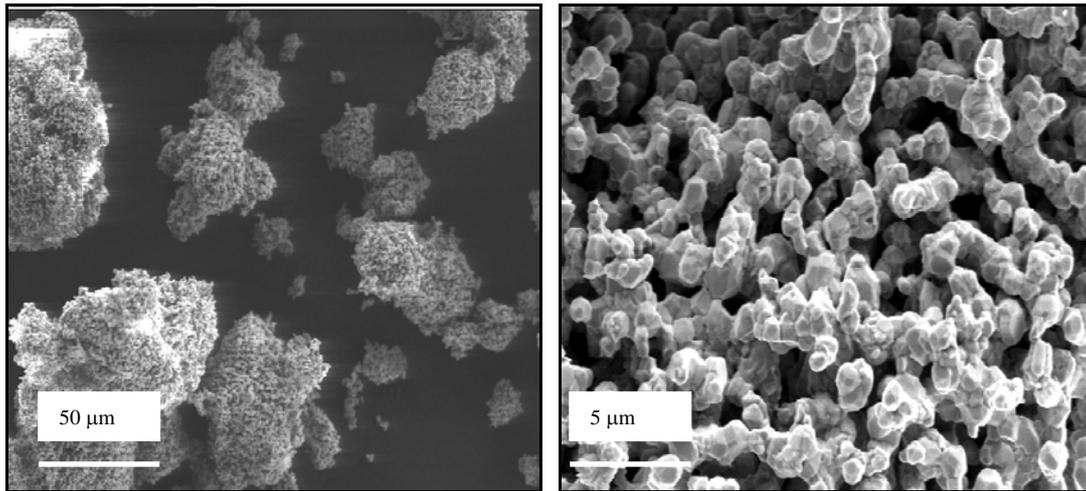


Figure 30: Morphologie (MEB) du mélange de poudre après une 1^{ère} attrition et un 1^{er} traitement thermique

La poudre a commencé à fritter. Les grains sont non sphériques, de taille environ 500 nm. L'analyse par diffraction des rayons X révèle la présence de la phase cubique désordonnée du BMT (cf. Figure 31).

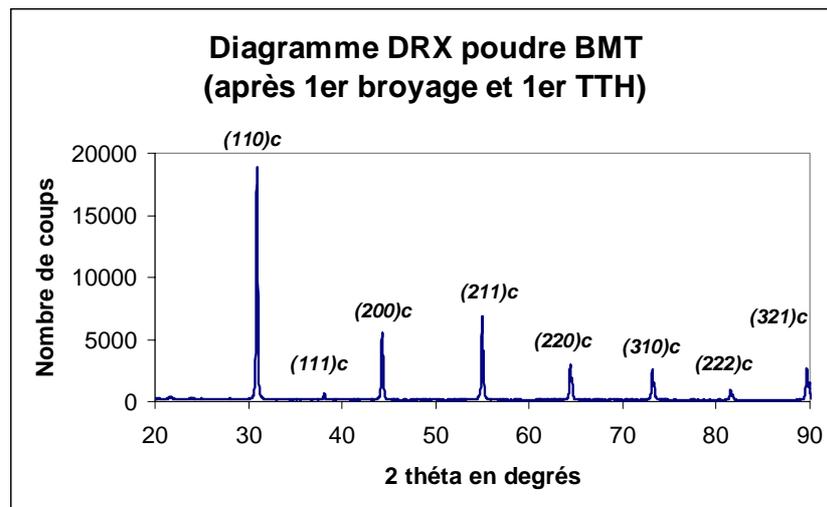
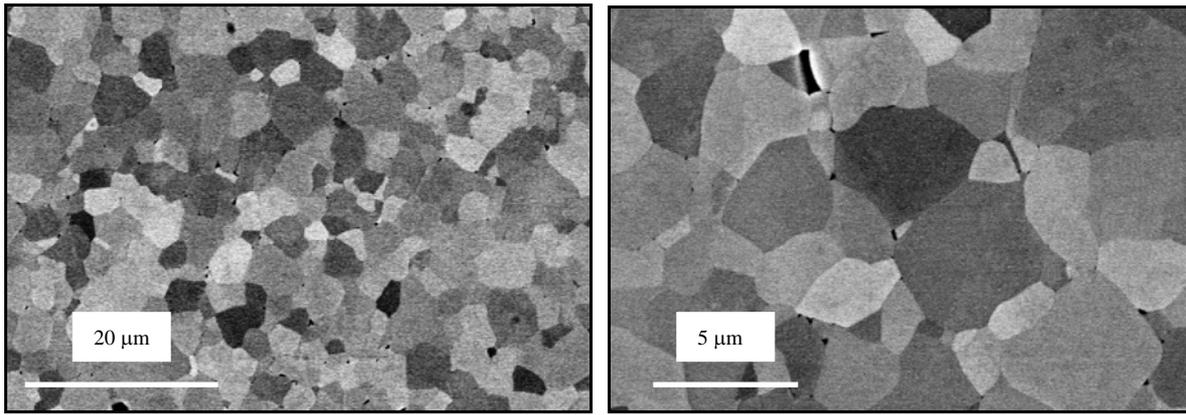


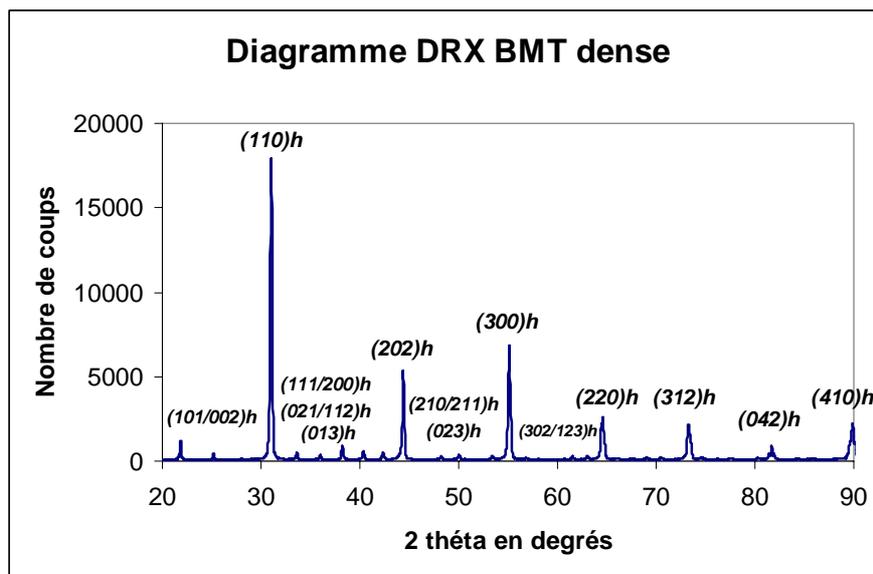
Figure 31 : Diagramme de diffraction des rayons X du mélange de poudre après une 1^{ère} attrition et un 1^{er} traitement thermique

- Mise en forme et frittage :

La **Figure 32** présente la morphologie du matériau dense obtenu.

**Figure 32: Microstructures (MEB) des matériaux denses obtenus**

Nous obtenons une microstructure homogène, une taille de grains de l'ordre de 5 microns, un taux de porosité total de 2,5%. Très peu de phases secondaires sont détectées par EDS. L'analyse par diffraction des rayons X (cf. **Figure 33**) ne révèle que la présence de la phase hexagonale ordonnée du BMT (paramètre d'ordre = 0.8).

**Figure 33 : Diagramme de diffraction des rayons X des matériaux denses obtenus**

La composition du matériau final a été vérifiée par analyse chimique (ICP, cf. **annexe III**). Les pourcentages massiques et atomiques sont spécifiés dans le **Tableau 4**. La précision sur ce genre d'analyse chimique est de l'ordre de 2% relatif.

Pourcentages massiques	BMT théorique	BMT élaboré mesures ICP
Baryum	43	43
Magnésium	2	2,5
Tantale	39	38,5
Oxygène	16	16

Tableau 4 : Analyse ICP du BMT dense

Toutes ces adaptations sur le protocole d'élaboration ont finalement permis l'obtention d'échantillons de BMT bien mieux densifiés, stoechiométriques et sans phase secondaire.

III.4 Matériaux Transtech

L'élaboration du BMT étant difficile, parallèlement nous avons cherché à commencer l'étude des propriétés thermiques de cet oxyde. Pour ce faire, nous avons utilisé des échantillons de BMT fournis par la société Transtech (USA). Celle-ci élabore ces perovskites pour des applications telles que les transducteurs, les piézoélectriques ou les résonateurs diélectriques. Cependant, nous n'avons aucun détail sur la méthode d'élaboration de leurs oxydes.

La **Figure 34** présente des micrographies de ces échantillons obtenues au microscope électronique à balayage. Nous pouvons observer la présence en très faible quantité de toutes petites phases secondaires blanches en périphérie des échantillons. Les analyses EDS révèlent qu'elles sont exemptes de magnésium. Au centre, les échantillons sont très denses et comportent très peu de porosité.

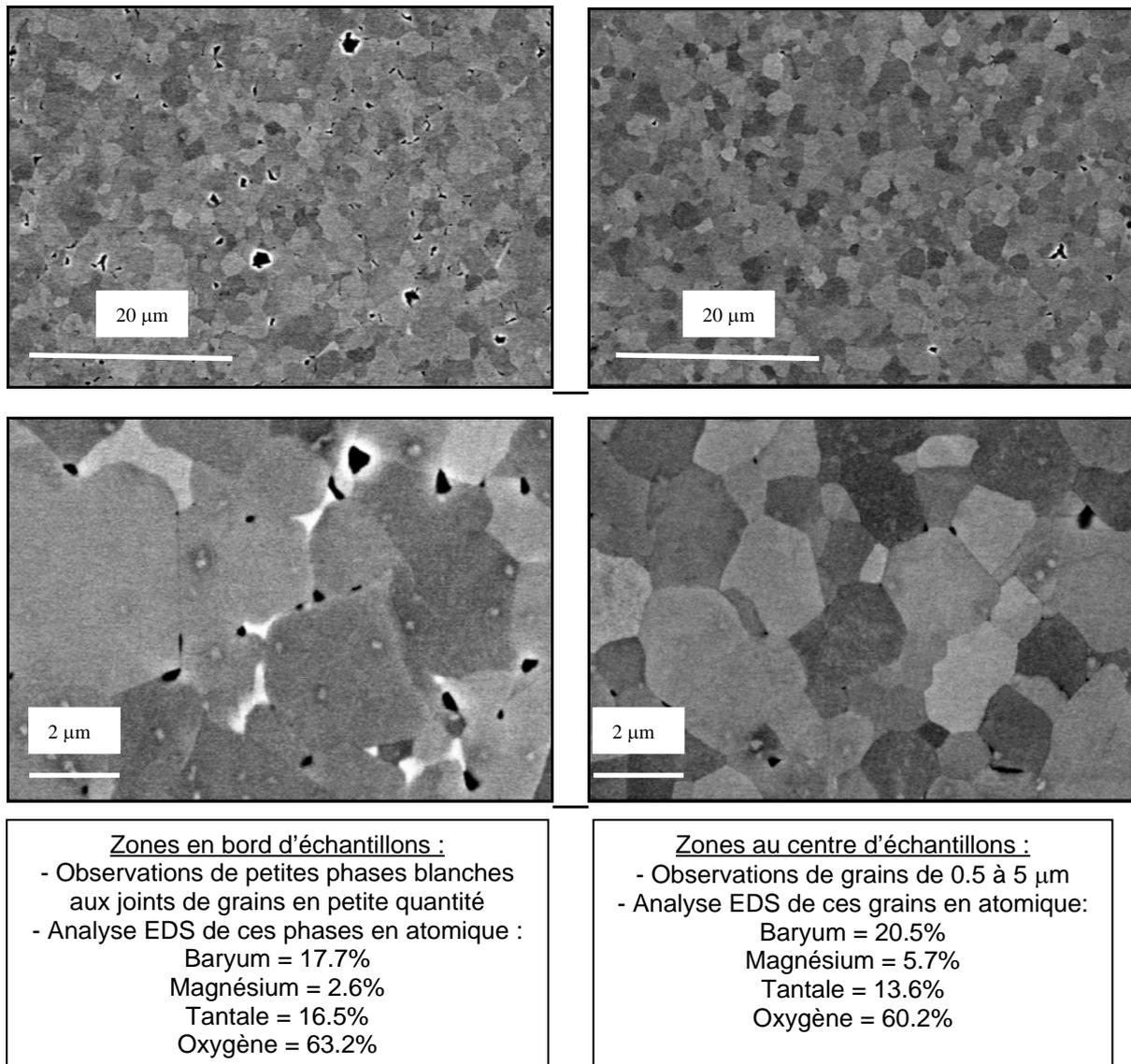


Figure 34 : Microstructures (MEB) du $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ dense fourni par TRANSTECH

Les diagrammes de diffraction des rayons X ne révèlent que la présence de la phase hexagonale ordonnée du BMT (paramètre d'ordre = 0.84).

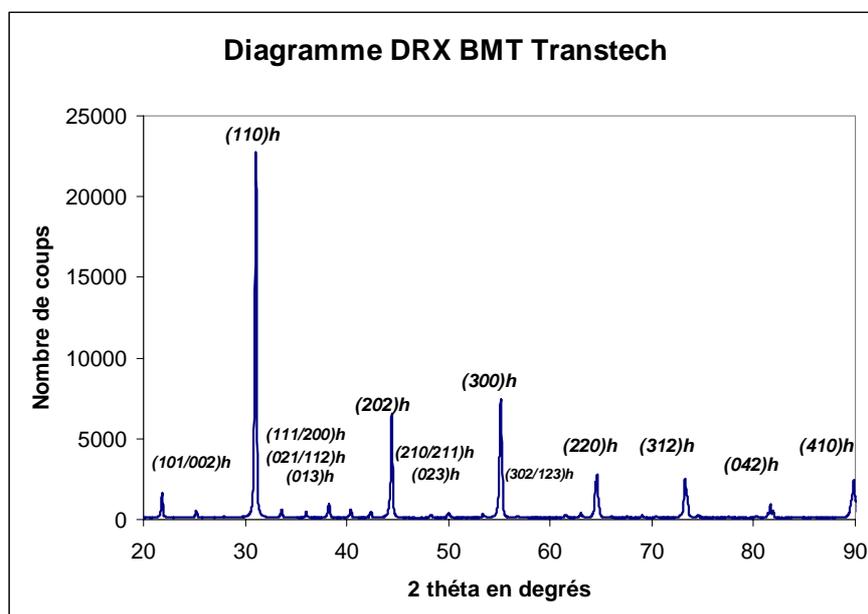


Figure 35 : Diagramme de diffraction des rayons X du $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ dense fourni par TRANSTECH

Par mesure de porosimétrie à l'eau, nous obtenons une densité apparente de 7610 kg/m^3 et une porosité totale de 0.6 % qui est en majorité fermée.

Les échantillons de BMT fournis par Transtech sont donc très denses, très peu poreux et contiennent très peu de phases secondaires. Dans un premier temps, ce sont donc ces échantillons que nous avons utilisé pour effectuer des mesures de conductivité et de dilatation thermique ainsi que pour étudier la diffusion en surface.

III.5 Conclusions

En nous inspirant de travaux précédents par Leclercq² il a été possible d'élaborer des échantillons de zircone yttrée complètement stabilisée quasiment denses qui vont pouvoir servir de référence pour la suite de l'étude. La mise au point d'une voie d'élaboration par voie solide de BMT s'est révélée difficile, et il a fallu procéder à plusieurs adaptations. Néanmoins, des échantillons de BMT quasiment denses ont pu être, in fine, élaborés. Etant donné le temps mis pour mettre au point cette voie et la nécessité de commencer l'étude des propriétés, nous avons en parallèle approvisionné des BMT de source externe.

-
- ²¹ K. P. Surendran, M. T. Sebastian, P. Mohanan, R. L. Moreira, A. Dias, « Effect of nonstoichiometry on the structure and microwave dielectric properties of BMT », *Chem. Mater.*, 17, pp. 142-151 (2005)
- ²² A. Fang, A. Hu, Y. Gu, Y.-J. Oh, “Synthesis of BMT microwave dielectrics by solid state processing. *Journal of European Ceramic Society*”, Vol. 23, n°14, pp. 2497-2502 (2003)
- ²³ D. J. Barber, K. M. Moulding, J. I. Zhou, M. Li, “Structural order in BZT, BZN et BMT microwave dielectric ceramics”, *J. Mat. Sci.*, Vol. 32, n°6, pp. 1531-1544 (1997)
- ²⁴ C. H. Lu et C. C. Tsai, “Reaction kinetics, sintering characteristics and ordering behaviour of microwave dielectrics: BMT”, *J. Mat. Research*, Vol. 11, n°5, pp. 1219-1227 (1996)
- ²⁵ Y.-C. Liou, “Effect of heating rate on properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics produced by the reaction-sintering process”, *Materials Letters*, Vol. 58, n°6, pp. 944-947 (2004)
- ²⁶ T. V. Kolodiaznyy, A. Petric, G. P. Johari, A. G. Belous, “Effect of preparation conditions on cation ordering and dielectric properties of $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 22, n°12, pp. 2013-2021 (2002)
- ²⁷ H.-F. Cheng, Y.-C. Chen, G. Wang, X.-D. Xiang, K.-S. Liu, I.-N. Lin, “Study of second phases in $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ materials by microwave near-field microscopy”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, n°14, pp. 2667-2670 (2003)
- ²⁸ I. N. Lin, M.-H. Liang, C.-T. Hu, J. Steeds, “Effect of $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ on microstructural characteristics of $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics and their microwave dielectric properties”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, n°10-11, pp. 1705-1709 (2001)
- ²⁹ Y. Fang, A. Hu, S. Outang, J. J. Oh, “The effect of calcinations on the microwave dielectric properties of $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, n°15, pp. 2745-2750 (2001)
- ³⁰ M.-H. Liang, C.-T. Hu, H.-F. Cheng, I.-N. Lin, J. Steeds, “Effect of sintering process on microstructure characteristics of $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics and their microwave dielectric properties”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, n°15, pp. 2759-2763 (2001)

I Conductivité thermique des solides

I.1 Généralités

La conductivité thermique est la grandeur qui caractérise le transfert de chaleur dans les milieux sans mouvement macroscopique de matière¹. Dans un matériau homogène, la densité de flux de chaleur ϕ est liée au gradient de température $\text{grad}T$ par l'intermédiaire de la conductivité thermique K (loi de Fourier) :

$$\phi = -K \cdot \text{grad}T \quad \text{Équation 1}$$

La conductivité K , qui est un tenseur d'ordre 2, s'exprime en watts par mètre et par kelvin ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Pour un solide de structure cubique, les composantes non diagonales du tenseur sont nulles et les composantes diagonales sont égales.

Dans les solides, en général, deux types de porteurs interviennent dans la conductivité thermique, les électrons et les phonons dont les contributions s'additionnent² :

$$K = K_e + K_{ph} \quad \text{Équation 2}$$

I.2 Conductivité thermique des oxydes

I.2.1 Généralités

Les oxydes considérés dans ce travail sont des isolants électriques et le transport de la chaleur dans ces matériaux est largement dominé par la contribution des phonons³.

Les phonons sont associés aux ondes élastiques qui se propagent dans les solides. Ces ondes de déformation, créées par l'agitation thermique qui fait vibrer les atomes par rapport à leurs positions d'équilibre, transportent en effet une énergie qui est quantifiée. En première approximation, on considère généralement que les atomes se comportent comme de simples oscillateurs harmoniques, ce qui permet de calculer les spectres de vibrations.

Dans le cas d'oxydes métalliques, la courbe de dispersion des vibrations de réseau comporte deux sortes de branches : les branches acoustiques et les branches optiques, mais seules les ondes acoustiques participent au transfert de chaleur (les phonons optiques ayant une vitesse de groupe très faible par rapport à celle des phonons acoustiques, ont une contribution négligeable au transport d'énergie⁴).

Tous les phonons contribuent à la chaleur spécifique, mais celle-ci présente un maximum prononcé dans sa distribution spectrale pour une fréquence donnée. Les phonons ayant cette fréquence sont dits phonons dominants. Dans l'approximation des phonons dominants, c'est-à-dire que seuls ces phonons sont considérés, on trouve la relation dite de Debye pour la conductivité thermique² :

$$K = \frac{1}{3} \cdot C_v \cdot V_s \cdot l \quad \text{Équation 3}$$

avec C_v : la chaleur spécifique à volume constant (en $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$), V_s la vitesse du son (en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) et l le libre parcours moyen des phonons (en m) = $V_s \cdot \tau$.

C_v et V_s dépendent de la nature et de la disposition des atomes, du module d'élasticité et de la masse volumique, mais c'est le libre parcours moyen des phonons qui dépend de la structure du cristal réel et qui limite donc la conductivité thermique. La valeur finie de la conductivité thermique ne se conçoit donc qu'en évoquant la présence de phénomènes résistifs qui limitent le libre parcours moyen des phonons^{5,6}.

1.2.2 Diffusion des phonons

Comme pour les électrons, le libre parcours moyen des phonons peut être limité par tout ce qui perturbe la périodicité du réseau cristallin : limites géométriques du cristal, défauts ponctuels, linéiques, surfaciques, ... ce qui représente les interactions phonon-défaut. De plus, doivent être prises en compte des interactions entre phonons, particulièrement à haute température. Ces interactions phonon-phonon sont dues à l'anharmonicité des vibrations du réseau cristallin.

L'interaction phonon-phonon la plus probable est celle qui met en cause trois phonons : deux phonons s'associent pour en créer un troisième ou un phonon se dissocie en deux phonons. Après l'interaction, la direction du flux énergétique peut être soit dans le même sens que le flux original, processus dit Normal, soit dans le sens opposé, processus dit Umklapp.

Les processus Normaux ne limitent donc pas directement le libre parcours moyen des phonons et contribuent peu à la conductivité thermique. On peut noter que certains processus Normaux tendent à donner des processus Umklapp en associant des phonons pour donner des phonons de plus grande énergie qui pourront ensuite conduire à des processus Umklapp.

Le processus Umklapp devient de plus en plus important quand la température augmente (**Figure 1**), lorsque les fréquences des phonons et le nombre de phonons à ces fréquences augmentent. A très haute température, la chaleur spécifique devient constante (loi de Dulong et Petit), égale à $3 k_B$ par atome. Le libre parcours moyen varie en T^{-1} et, si l'on suppose que la vitesse du son est constante, par conséquent, la conductivité thermique également. Toutefois, la conductivité thermique ne peut tendre vers zéro car le libre parcours moyen est nécessairement limité, ne serait-ce que par la distance interatomique entre plus proches voisins.

Lorsque la température diminue, les processus Umklapp deviennent de plus en plus improbables. Le libre parcours moyen des phonons augmente alors très rapidement, pour tendre théoriquement vers l'infini à 0 K. Lorsque le libre parcours moyen des phonons devient de l'ordre de grandeur d'une des dimensions géométriques du matériau, l'onde se réfléchit aux frontières, le libre parcours moyen est alors limité par la taille du solide et peut être considéré comme constant. A très basse température, la chaleur spécifique varie comme T^3 (théorie de Debye), la conductivité thermique varie donc comme T^3 (**Figure 1**).

Les isotopes, les atomes étrangers de substitution ou d'insertion, et les lacunes sont des défauts ponctuels et entraînent une diffusion des phonons. Dans ce cas, la diffusion des phonons est due à une différence de masse, de forces interatomiques ou à une distorsion du réseau au voisinage du défaut. A basse température, les effets des défauts sont masqués par les effets de dimension et à haute température par les processus Umklapp ; les défauts ponctuels interviennent généralement autour du maximum de conductivité thermique (**Figure 1**).

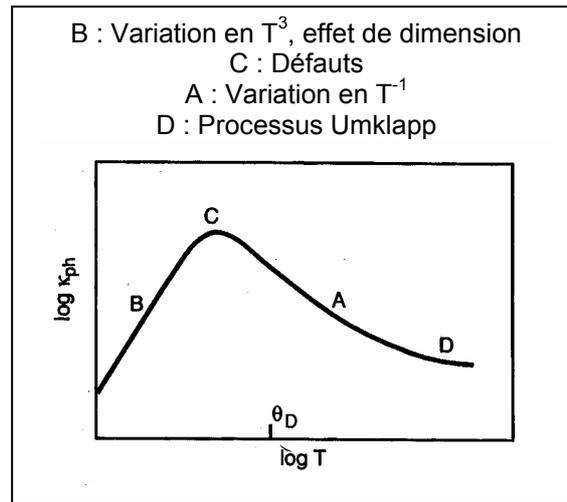


Figure 1 : Variation de la conductivité thermique de réseau en fonction de la température⁷

1.2.3 Approche théorique

1.2.3.1 Conductivité thermique intrinsèque

On peut exprimer de façon simplifiée la conductivité thermique de réseau par ^{5,8}

$$K = \frac{1}{3} \cdot \int_0^{w_{\max}} C_v(w, T) \cdot V_s \cdot l(w, T) \cdot dw \quad \text{Équation 4}$$

avec $C_v(w)$: contribution de la chaleur spécifique aux phonons de fréquences comprises entre w et $(w+dw)$, V_s : vitesse du son dans le solide considérée constante dans l'approximation de Debye, $l(w)$: libre parcours moyen des phonons de fréquence w .

Au-delà de la température de Debye θ_D , $C_v(w)$ varie avec le carré de la fréquence (avec B : constante dépendant du volume atomique) et indépendante de la température T :

$$C_v(w) = B \cdot w^2 \quad \text{Équation 5}$$

Le libre parcours moyen des phonons dans un matériau sans défaut, dit libre parcours moyen intrinsèque, $l_i(w, T)$, peut être exprimé pour des températures égales ou supérieures à la température de Debye par :

$$\frac{1}{l_i(w, T)} = D \cdot T \cdot w^2 \quad \text{Équation 6}$$

avec D : constante indépendante de la température et de la fréquence.

On peut alors calculer la conductivité intrinsèque, K_i , du matériau sans défaut, dans l'approximation de Debye (on considère les branches acoustiques des courbes de dispersion des vibrations de réseau

comme des droites allant de $w = 0$ à une fréquence maximale, dite fréquence de Debye, w_D) en intégrant les équations précédentes :

$$K_i = \frac{1}{3} \cdot \left(\int_0^{w_D} C_v(w) \cdot V_s \cdot l_i(w, T) \cdot dw \right) = \frac{A}{T} \quad \text{Équation 7}$$

On retrouve la loi en $1/T$, habituelle pour une conductivité thermique de réseau, avec $A = \frac{B \cdot V_s \cdot w_D}{3D}$.

Pourtant, cette loi ne semble pas convenable à haute température à cause des limitations du libre parcours moyen des phonons.

1.2.3.2 Limitation du libre parcours moyen

A haute température et pour des fréquences de vibrations élevées, le libre parcours moyen des phonons devient de l'ordre des distances interatomiques et la notion de phonon n'est donc plus applicable, une correction est nécessaire. On sait que le libre parcours moyen décroît avec la température. On pose alors w_0 une fréquence telle que pour $w > w_0$, le libre parcours moyen devient constant, $l(w > w_0) = l_0$. On peut alors calculer la conductivité thermique avec cette correction⁹ :

$$K_i = \frac{1}{3} \cdot \left(\int_0^{w_0} C_v(w) \cdot V_s \cdot l_i(w) \cdot dw + \int_{w_0}^{w_D} C_v(w) \cdot V_s \cdot l_0(w) \cdot dw \right) = \frac{A}{T} \cdot \left[\frac{2}{3} \cdot \sqrt{\frac{T_1}{T}} + \frac{1}{3} \cdot \frac{T}{T_1} \right] \quad \text{Équation 8}$$

$$\text{où } w_0 = \sqrt{\frac{1}{l_0 \cdot D \cdot T}} = \sqrt{\frac{T_1}{T}} \cdot w_D \quad \text{et } T_1 = \frac{1}{l_0 \cdot D \cdot (w_D)^2}$$

Dans cette approche, la conductivité thermique intrinsèque due aux phonons suit une loi en $(1/T^{3/2} + \text{constante})$ et non une loi en $1/T$.

Dans la suite, ces lois théoriques seront comparées à nos résultats expérimentaux obtenus sur la zircone yttrée et le BMT.

II Détermination expérimentale de la conductivité thermique

La conductivité thermique K est liée à la diffusivité thermique a par l'expression :

$$K(T) = a(T) \cdot \rho(T) \cdot C_p(T) \quad \text{Équation 9}$$

avec $a(T)$: diffusivité thermique (m^2/s), $\rho(T)$: masse volumique (kg/m^3), $C_p(T)$: chaleur spécifique à pression constante ($J.K^{-1}.kg^{-1}$) et K : conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$). La diffusivité thermique a été déterminée par la méthode flash, la masse volumique à partir de mesures de porosité et la chaleur spécifique à partir de données publiées.

II.1 Mesures de la diffusivité thermique par la méthode flash en face arrière

II.1.1 *Principe de la méthode flash en face arrière*¹

La diffusivité thermique joue un rôle primordial en régime transitoire. Cette grandeur caractérise l'aptitude d'un matériau à transmettre la chaleur, conditionnant ainsi les possibilités d'uniformisation de sa température, faisant suite par exemple à un échauffement local de sa surface. C'est précisément cette caractéristique qui est exploitée par les méthodes impulsives dites méthodes flash.

Cette méthode (**Figure 2**) consiste à produire une impulsion énergétique sur une face d'un échantillon cylindrique et à mesurer l'évolution de la température de la face opposée (appelée face arrière dans la suite) en fonction du temps ; ce qui donne un thermogramme $T = f(t)$, avec T la température en face arrière et t le temps.

L'échauffement de l'échantillon est assuré par l'impulsion laser frappant la face avant du disque. Dans notre cas, l'impulsion (durée : 3-5 ms et énergie : 5 J) est fournie par un laser CO₂ de longueur d'onde centrée sur 10,6 μm afin d'obtenir avec nos matériaux, une complète absorption de l'énergie fournie. Ceci permet de s'affranchir d'un dépôt opacifiant en face avant. Un filtre optique est intercalé entre la face arrière de l'échantillon et le détecteur. Ainsi, la radiation enregistrée provient seulement de la face arrière de l'échantillon. Avec ce dispositif, il n'est pas non plus nécessaire d'utiliser de revêtement opaque sur la face arrière, comme il est généralement fait pour mesurer la diffusivité thermique des matériaux semi-transparents.

La variation de température de la face arrière est déterminée par un détecteur infrarouge (cellule photoconductrice HgCdTe refroidie à l'azote liquide).

Une méthode inspirée de la méthode de Parker¹⁰ (cf. **annexe IV**) est utilisée pour calculer la diffusivité thermique à partir du thermogramme. Cette méthode, qui prend en compte les pertes thermiques (par radiation et convection), exploite la totalité du thermogramme. Elle consiste à minimiser l'écart entre le thermogramme expérimental et un thermogramme calculé par la méthode des différences finies.

Les échantillons sont des pastilles cylindriques de faible épaisseur (environ 1 mm) et de diamètre 10 ou 20 mm (un diamètre de 20 mm améliore la représentativité des prélèvements dans le matériau et

¹ Ces mesures ont été effectuées au Département Matériaux Systèmes et Composites (DMSC) où D. Demange a développé plusieurs appareillages destinés à mesurer la diffusivité thermique.

permet d'obtenir des thermogrammes de meilleure qualité par l'amélioration du rapport signal/bruit des signaux de température). Ils sont placés dans une enceinte maintenue sous atmosphère contrôlée (sous argon) avec résistor en graphite qui permet d'effectuer des essais jusqu'à 2400°C.

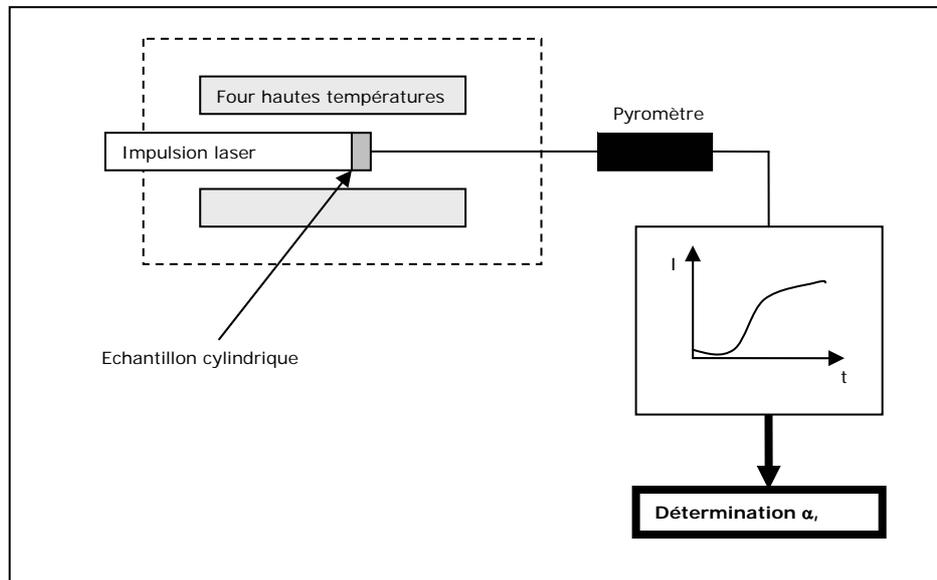


Figure 2 : Principe de la mesure de diffusivité thermique

L'impulsion laser entraîne un échauffement localisé de la face avant des échantillons cylindriques. Ceux-ci sont considérés comme dépourvus d'une source de chaleur interne et leurs températures tendent à s'homogénéiser selon l'équation de diffusion (loi de Fourier) :

$$\frac{1}{a} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \Delta T \quad \text{Équation 10}$$

avec a : diffusivité thermique, T : température et t : temps.

Pour l'exploitation de nos mesures, nous avons utilisé la méthode de Demange¹¹ qui prend en compte les pertes thermiques. Elle considère les coefficients d'échange des faces avant et arrière comme égaux. Le coefficient d'échange de la face latérale peut être égal (pertes par rayonnement et convection) ou supérieur (pertes par rayonnement, convection et conduction) aux coefficients d'échange des autres faces. Les pertes thermiques sont calculées à partir de la courbe de refroidissement de l'échantillon ; pour des temps supérieurs à cinq fois $t_{1/2}$ (temps à la demi-montée), l'échantillon ne présente plus de gradient thermique (donc l'effet de la diffusivité devient nul) et subit un simple refroidissement par perte thermique.

Les échantillons étant fixés par trois points, nous considérons seulement le cas des pertes thermiques par rayonnement et convection ; les coefficients d'échange des faces avant, arrière et latérale sont pris égaux. Nous calculons alors la diffusivité thermique par itération en minimisant l'écart entre le thermogramme théorique réduit et le thermogramme expérimental réduit par la méthode des différences finies sachant que :

- le thermogramme théorique réduit initial est obtenu à partir de la diffusivité thermique calculée avec la méthode de Parker

- le thermogramme expérimental réduit est calculé à partir du thermogramme expérimental normalisé en utilisant T^*_{\max} , la température maximale réduite, déterminé à partir du thermogramme théorique

$$\text{réduit : } T^*_{\max} = \frac{T_{\max} - T_0}{T_{\text{lim}} - T_0}$$

- en chaque point du thermogramme expérimental réduit, on calcule t^* , le temps réduit, à partir de t ; on a alors la correspondance entre temps réel et temps réduit : $t^* = \frac{at}{e^2}$.

Dès lors, on peut calculer la diffusivité thermique en tous les points de la montée en température du thermogramme expérimental en utilisant l'équation :

$$a = \frac{e^2 \cdot t^*}{t} \quad \text{Équation 11}$$

avec e : épaisseur de l'échantillon et t^* : temps réduit.

Il est clair d'après cette relation que la précision sur la diffusivité peut être estimée par :

$$\frac{\Delta a}{a} = 2 \cdot \frac{\Delta e}{e} + \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta t^*}{t^*} \quad \text{Équation 12}$$

On remarque que l'erreur sur la mesure d'épaisseur se répercute doublement sur celle de la diffusivité. D'après Demange, $(\Delta t/t)$ reste inférieur à 1% et $(\Delta t^*/t^*)$ serait compris entre 1% (pour des matériaux de diffusivité moyenne ou élevée) et 4% (pour des matériaux super-isolants)¹⁴.

Il n'est pas possible d'évaluer $(\Delta t^*/t^*)$ pour chaque thermogramme, car la détermination des temps réduits requiert de nombreuses étapes de calculs (comprenant en particulier la construction complète du thermogramme réduit théorique).

Les échantillons ont une épaisseur de 1 à 2 mm mesurée à 20 μm près.

On peut alors considérer que l'incertitude maximale sur les diffusivités thermiques déterminées correspond finalement à une erreur relative de l'ordre de 4 - 6 %.

II.1.2 Diffusivité thermique des céramiques

La **Figure 3** présente les résultats de diffusivité thermique (moyenne sur 4 échantillons découpés dans le même barreau élaboré par voie solide) de la zircone complètement stabilisée YFSZ (10% molaire de Y_2O_3) de la température ambiante à 1200°C.

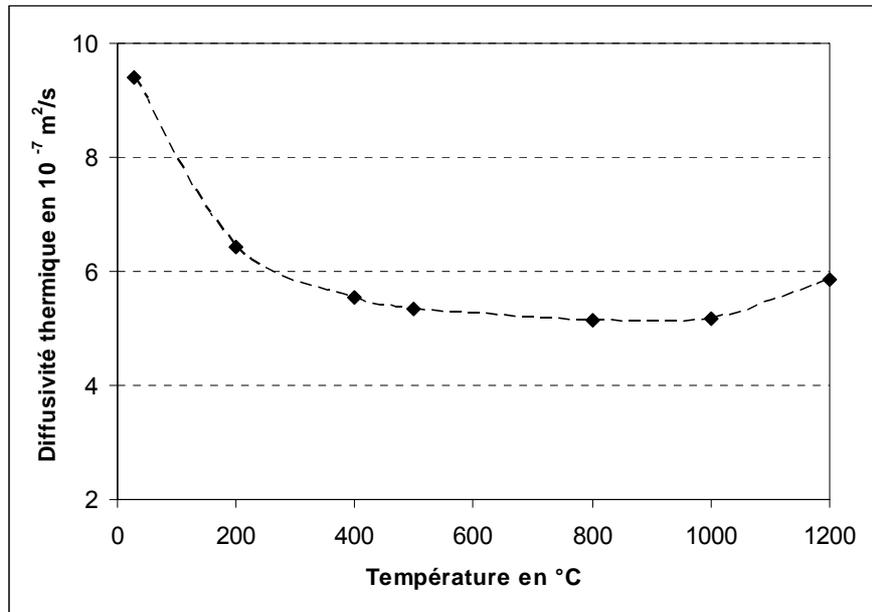


Figure 3 : Diffusivité thermique mesurée de YFSZ de la température ambiante à 1200°C

La diffusivité thermique décroît jusqu'à 500°C environ, devient constante et l'on remarque une remontée à 1200°C.

La Figure 4 présente les résultats de diffusivité thermique (moyenne sur 4 échantillons découpés dans le même barreau élaboré par voie solide) du BMT de la température ambiante à 1200°C.

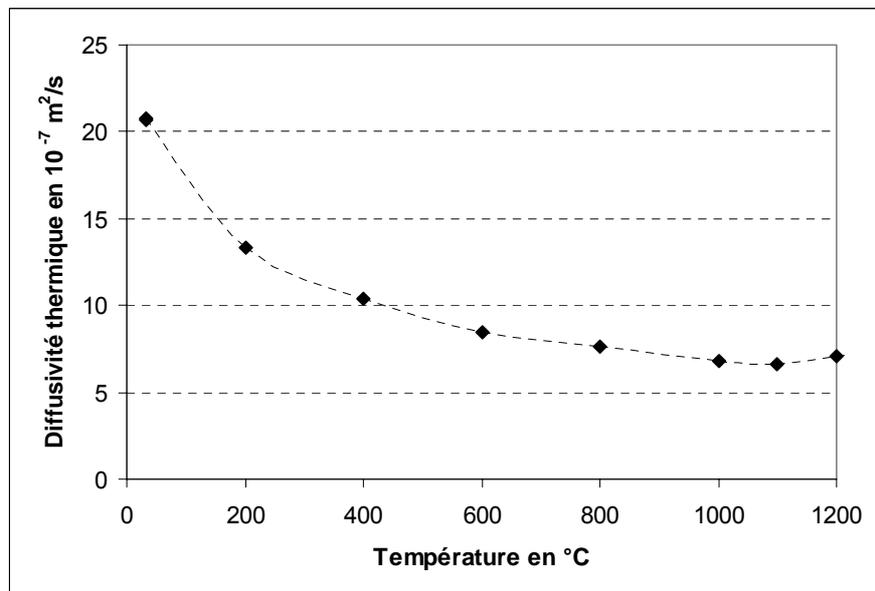


Figure 4 : Diffusivité thermique mesurée du BMT de la température ambiante à 1200°C

$$K_m \approx K_{mes} \frac{1 - \frac{\varepsilon}{2}}{1 + \varepsilon} \quad \text{Équation 17}$$

Pour une porosité de 1%, typique des échantillons de zircon et de BMT, le facteur correctif est de l'ordre de 1,5%.

II.5 Conductivité thermique des céramiques

A partir des valeurs de diffusivité, de masse volumique, de porosité et de chaleur spécifique, on déduit les conductivités thermiques intrinsèques des céramiques testées. La **Figure 6** présente les variations de la conductivité thermique avec la température pour le BMT et la zircone complètement stabilisée. Ces résultats représentent la moyenne des valeurs obtenues sur l'ensemble des échantillons mesurés (moyenne sur 4 échantillons découpés dans le même barreau élaboré par voie solide). Les points expérimentaux sont indiqués par des symboles, reliés par une courbe de lissage pour faciliter la lecture (mais cette courbe n'a pas de signification physique).

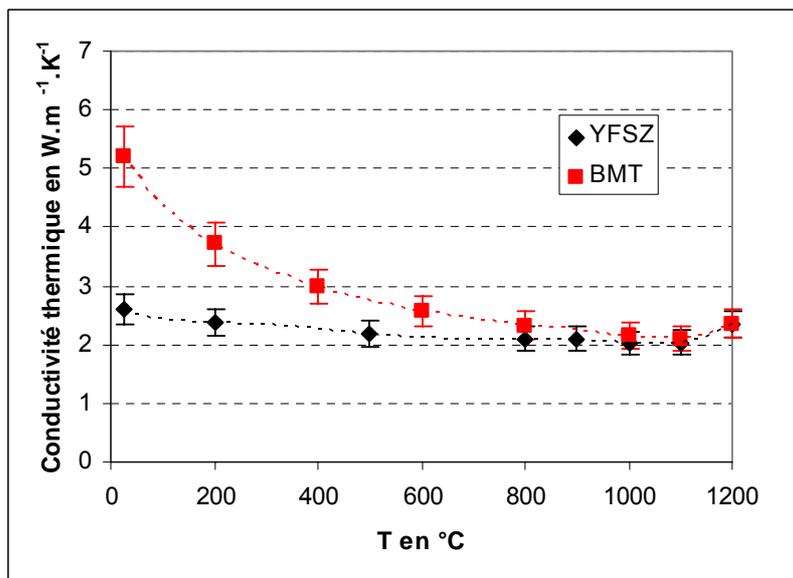


Figure 6 : Conductivité thermique de YFSZ et du BMT de la température ambiante à 1200°C

Compte tenu des incertitudes sur la diffusivité α (4-6%), sur la masse volumique (0,3%) et sur la chaleur spécifique C_p (3%), on peut estimer l'incertitude sur la conductivité thermique à 10% environ¹⁷.

✓ La conductivité thermique commence par décroître en fonction de la température, cette décroissance étant plus prononcée pour le BMT.

Pour le BMT, dans un premier temps, nous avons voulu voir si cette décroissance pouvait être en $1/T$. Comme le présente la **Figure 7**, la conductivité thermique du BMT décroît moins rapidement qu'en $1/T$. Comme exposé dans la première partie de ce chapitre, ceci vient du fait que le libre parcours moyen diminue avec l'augmentation de la température, et il ne peut pas être plus petit que les distances

interatomiques, la notion de phonon n'est donc plus applicable et une correction est nécessaire. Celle-ci peut s'effectuer, comme l'a proposé par exemple Klemens⁸, en posant w_0 une fréquence telle que pour $w > w_0$, le libre parcours moyen devient constant, $l(w > w_0) = l_0$, on a alors une dépendance de la conductivité thermique en $1/T^{3/2}$:

$$K = \frac{A}{T} \cdot \left[\frac{2}{3} \sqrt{\frac{T_1}{T}} + \frac{1}{3} \cdot \frac{T}{T_1} \right] \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \frac{A}{3 \cdot T_1} \quad \text{Équation 18}$$

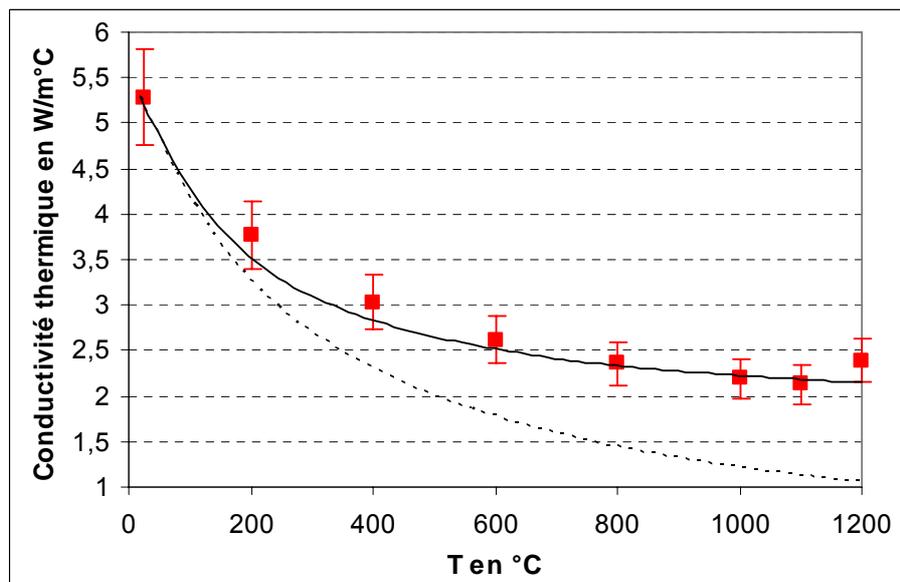


Figure 7 : Conductivité thermique du BMT en fonction de la température (les symboles rouges correspondent à la conductivité thermique expérimentale, la ligne en pointillée à la conductivité thermique calculée par l'Equation 7 et la ligne continue à la conductivité thermique calculée par l'Equation 18)

La décroissance de la conductivité thermique du BMT peut être très bien décrite par une loi en $1/T^{3/2}$. En décrivant la courbe expérimentale par l'équation 18, il est alors possible de calculer la conductivité thermique minimale. On trouve une conductivité thermique minimale de l'ordre de $1,85 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

	BMT
$A \text{ (W.m}^{-1}\text{)}$	1550
$T_1 \text{ (K)}$	280
$K_{min} \text{ (W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$	1,85

Tableau 2 : K_{min} du BMT obtenue à partir de la courbe expérimentale de la conductivité thermique en fonction de la température

Comme l'ont montré Mévrel et al.⁹, la variation en température de la conductivité thermique de la zircone pure peut également être décrite par l'équation 18. Il trouve une conductivité thermique

On observe une conductivité thermique du BMT proche de celle de la zircone yttrée au-dessus de 1000°C. Il devrait être possible de l'abaisser en introduisant des défauts ponctuels (ions en substitution, ...). Ceci devrait permettre d'abaisser la conductivité thermique aux températures moyennes. A haute température, le gain peut être faible (comme dans le cas de la zircone) étant donné que la conductivité thermique minimale est de l'ordre de $1,85 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, valeur proche de celle de la zircone pure.

Le coefficient de dilatation suivant l'axe a est alors donné par :

$$\alpha_{11} = 3,27.10^{-6} + 3,25.10^{-9} * T - 1,36.10^{-12} * T^2 \quad \text{Équation 20}$$

et suivant l'axe c par :

$$\alpha_{33} = 3,18.10^{-6} + 2,48.10^{-9} * T - 8,51.10^{-13} * T^2 \quad \text{Équation 21}$$

Le coefficient de dilatation moyen vaut : $\alpha_{SiC} = \frac{(2\alpha_{11} + \alpha_{33})}{3}$, soit :

$$\alpha_{SiC} = 3,24.10^{-6} + 2,99.10^{-9} * T - 1,19.10^{-12} * T^2 \quad \text{Équation 22}$$

Le carbure de silicium et tous les échantillons étudiés par la suite (alumine, zircone stabilisée et BMT) ne sont pas texturés (d'après la comparaison des intensités de raies de diffraction de rayons X avec celles reportées sur la fiche JCPDS 29-1131 pour le carbure de silicium, 46-1212 pour l'alumine, 27-0997 pour la zircone yttrée et 82-0371 pour le BMT).

Nous en déduisons le coefficient de dilatation moyen du carbure de silicium dans l'intervalle de température $[T_{réf.}, T]$:

$$\alpha_{SiC_{biblio}} = \frac{\left[3,24..10^{-6} (T - T_{réf}) + 2,99..10^{-9} \frac{(T^2 - T_{réf}^2)}{2} - 1,19..10^{-12} \frac{(T^3 - T_{réf}^3)}{3} \right]}{(T - T_{réf})}$$

Équation 23

De cette équation, nous obtenons le déplacement relatif :

$$\left(\frac{dL}{L_0} \right)_{SiC_{biblio.}} = \alpha_{SiC_{biblio.}} * (T - T_0) \quad \text{Équation 24}$$

où T_0 correspond à $dL/L_0 = 0$.

La mesure de la dilatation du matériau étalon permet ensuite de connaître la dilatation du support en alumine :

$$\left(\frac{dL}{L_0}\right)_{\text{sup.}} = \left(\frac{dL}{L_0}\right)_{\text{SiC}_{\text{mes.}}} - \left(\frac{dL}{L_0}\right)_{\text{SiC}_{\text{biblio.}}} \quad \text{Équation 25}$$

Une fois la dilatation du support en alumine connue, nous pouvons corriger la dilatation mesurée de nos échantillons. La courbe $(dL/L_0)_{\text{sup.}}$ en fonction de la température obtenue à partir de l'Équation 25 est approchée par un polynôme du 6^{ème} degré dont l'expression est ensuite utilisée dans l'Équation 26 ci-dessous :

$$\left(\frac{dL}{L_0}\right)_{\text{mes.}} = \left(\frac{dL}{L_0}\right)_{\text{ech.}} + \left(\frac{dL}{L_0}\right)_{\text{sup.}} \quad \text{Équation 26}$$

III.2 Résultats sur le matériau étalon – Validation de la correction due au support

Comme expliqué ci-dessus, de la mesure du déplacement relatif du matériau étalon SiC, $\left(\frac{dL}{L_0}\right)_{\text{SiC}_{\text{mes.}}}$, nous déduisons le déplacement relatif du support en alumine $\left(\frac{dL}{L_0}\right)_{\text{sup.}}$. Pour valider cette correction, nous avons effectué des mesures sur des échantillons d'alumine (polycristaux d' $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, de longueur 25 mm).

Nous déduisons du déplacement relatif expérimental obtenu, un coefficient de dilatation sécant :

$$\alpha_{\text{sécant}}(T) = \left[\left(\frac{dL}{L_0}\right)_T - \left(\frac{dL}{L_0}\right)_{T_1} \right] / [T - T_1] \quad \text{Équation 27}$$

Sachant que la longueur des échantillons est obtenue à 1 μm près et que la mesure de la température est obtenue à 5K près, nous obtenons une incertitude sur le coefficient de dilatation de l'ordre de $2 \cdot 10^{-7} / \text{K}$.

Nous avons voulu vérifier que les mesures de coefficient de dilatation obtenus sur notre échantillon d'alumine étaient correctes en comparant celles-ci avec des résultats expérimentaux obtenus pour l'alumine par différentes méthodes^{22,23,24} (Figure 10) :

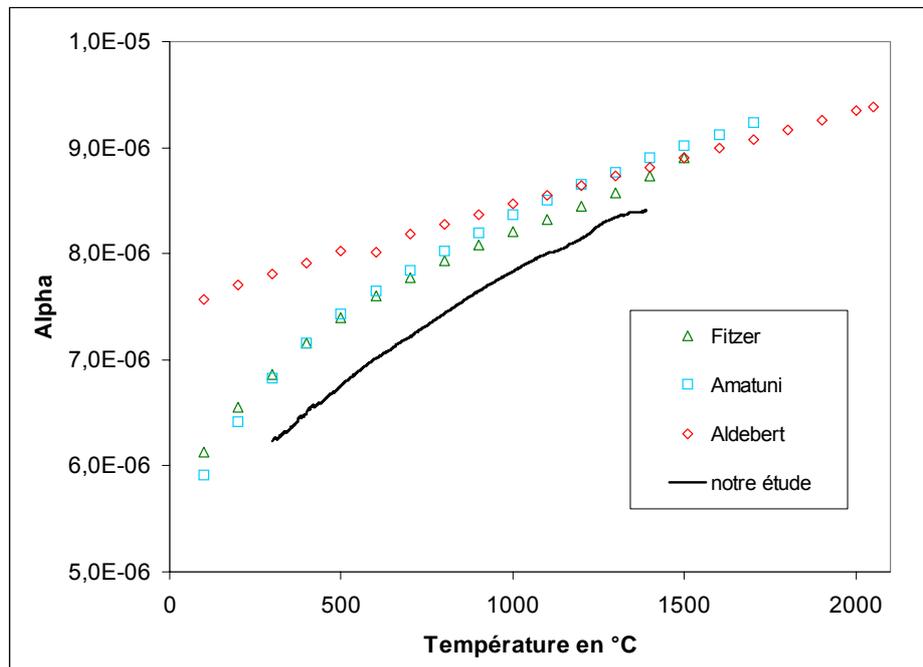


Figure 10 : Coefficient de dilatation de l'alumine obtenus par différents auteurs^{22,23,24}

Amatuni et al.²² ont réalisé des mesures de dilatation sur des monocristaux d'alumine entre 20 et 1700°C à l'aide des dilatomètres DI-2, DIV-4 et DIV-5. Ils donnent une incertitude liée à la longueur de l'échantillon comprise entre 0,01 et 0,06 μm et une incertitude liée à la mesure de la température comprise entre 0,2 et 2,3 K, soit une incertitude sur la dilatation comprise entre $1.10^{-8}/\text{K}$ et $1,2.10^{-8}/\text{K}$.

Aldebert et al.²³ ont réalisé des mesures de dilatation sur des polycristaux d'alumine α entre 20 et 2050°C par diffraction des neutrons.

Enfin, les participants 8 et 40 du projet AGARD (section 1B, Fitzer²⁴) ont obtenu la dilatation de l'alumine α par diffraction des rayons X.

En tenant compte des incertitudes sur nos mesures, nous pouvons dire qu'elles concordent avec celles des différents auteurs présentées ici.

De plus, le déplacement relatif mesuré sur notre échantillon d'alumine est identique à celui obtenu par le calcul (en partant de la mesure effectuée sur le carbure de silicium) comme le montre la **Figure 11** :

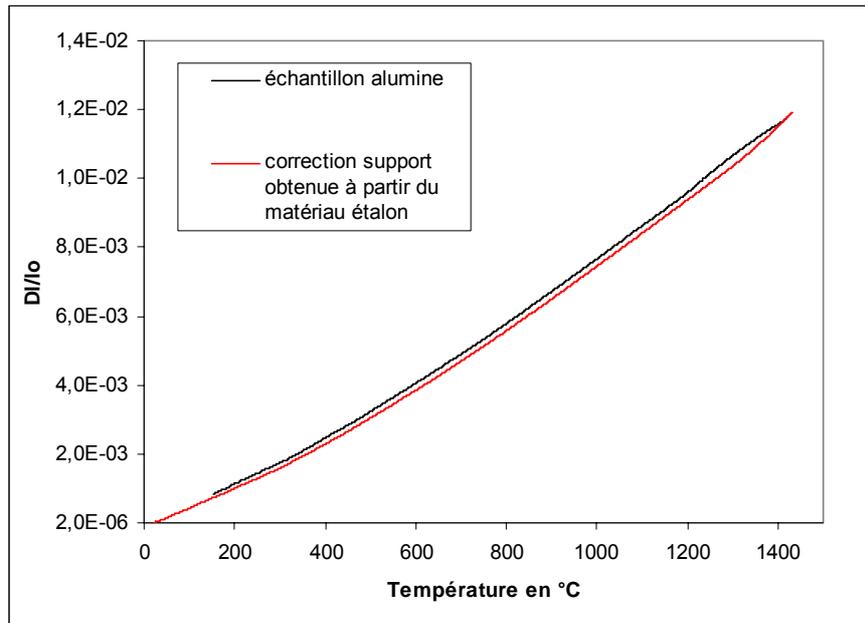


Figure 11 : Déplacement relatif mesuré de l'alumine (à partir d'un carbure de silicium et d'alumine)

Ces résultats valident le choix du carbure de silicium comme matériau étalon et la correction sur la dilatation due au support que nous avons appliquée par la suite sur nos échantillons denses de BMT et de YFSZ pour obtenir leur dilatation.

III.3 Mesures de la dilatation thermique des céramiques

Nous avons déterminé expérimentalement le déplacement relatif d'échantillons (25 mm) de zircone yttrée (15,90 +/- 0,70 % massique de Y_2O_3 , soit 10% molaire de Y_2O_3) et du BMT entre la température ambiante et 1400°C : $(\frac{dL}{L_0})_{mes.}$ (moyennes sur 4 échantillons provenant du même barreau élaboré par voie solide). Ce déplacement relatif est ensuite corrigé du déplacement relatif du support en alumine :

$$\left(\frac{dL}{L_0}\right)_{ech.} = \left(\frac{dL}{L_0}\right)_{mes.} - \left(\frac{dL}{L_0}\right)_{sup.}$$

De ce déplacement, on déduit le coefficient de dilatation sécant :

$$\alpha_{sécant}(T) = \left[\left(\frac{dL}{L_0}\right)_T - \left(\frac{dL}{L_0}\right)_{T1} \right] / [T - T_1]$$

Pour obtenir ensuite le coefficient de dilatation sécant moyen, on fitte la courbe $\alpha_{sécant}(T) = f(T)$.

La Figure 12 présente les coefficients de dilatation sécants obtenus ainsi en fonction de la température pour la zircone complètement stabilisée à l'yttrine et le BMT :

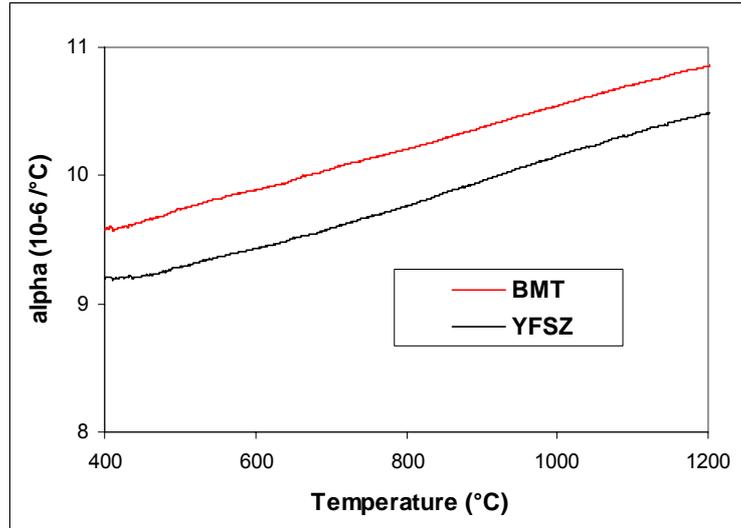


Figure 12 : Coefficient de dilatation sécant de la zircone complètement stabilisée et du BMT

Nous pouvons déduire le coefficient de dilatation sécant moyen dans l'intervalle de température $[T_A ; T_B]$ par :

$$\alpha_{\text{sécant moyen}}(T) = \left(\int \alpha_{\text{sécant}} \cdot dT \right) / (T_B - T_A) \quad \text{Équation 28}$$

Nous trouvons alors un coefficient de dilatation sécant moyen dans l'intervalle de température $[400^{\circ}\text{C} - 1200^{\circ}\text{C}]$ d'environ $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le BMT et $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la zircone complètement stabilisée à l'yttrine (10% molaire de Y_2O_3).

La valeur obtenue pour le BMT est quelque peu supérieure à celle reportée par Guo et al.²⁵ ($9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre l'ambiante et 800°C), seule donnée trouvée dans la littérature.

Cependant, nous retrouvons la valeur attendue pour la zircone. En effet, en tenant compte des incertitudes expérimentales, nous retrouvons plusieurs résultats sur des zircons complètement stabilisés obtenus par différents auteurs :

- Argyriou²⁶ a obtenu le coefficient de dilatation de zircons dopés à 10% molaire de Y_2O_3 en mesurant leurs paramètres de maille par diffraction des rayons X. Il trouve un coefficient moyen sécant entre 400 et 1050°C de $1,10 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$;

- Hayashi et al.²⁷ ont effectué des mesures par dilatométrie entre 375 et 1150°C sur des zircons dopés entre 3 et 10 % molaire d'yttrine. Il trouve un coefficient moyen sécant entre la température ambiante et 1000°C pour une zircone dopée à 10% molaire de $1,01 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$;

- Terblanche²⁸ a obtenu le coefficient de dilatation de zircons dopés de 9 à 24% molaire de Y_2O_3 également en mesurant leurs paramètres de maille par diffraction des rayons X. Il propose la variation du paramètre de maille en fonction de la température suivante :

$$a(T) = 5,1208 + 0,00231x + 4,6468 \cdot 10^{-5} * (T - 273) + 7,6613 \cdot 10^{-9} * (T - 273)^2 \quad \text{Équation 29}$$

avec a : paramètre de maille, T : température en K, x : % molaire d'yttrine.

Nous en déduisons le coefficient de dilatation :

$$\alpha = \frac{1}{a_0} \cdot \frac{(a(T) - a_0)}{(T - T_0)} \quad \text{Équation 30}$$

La **Figure 13** présente le coefficient de dilatation sécant ainsi calculé pour $x = 10\%$ en comparaison avec notre résultat expérimental :

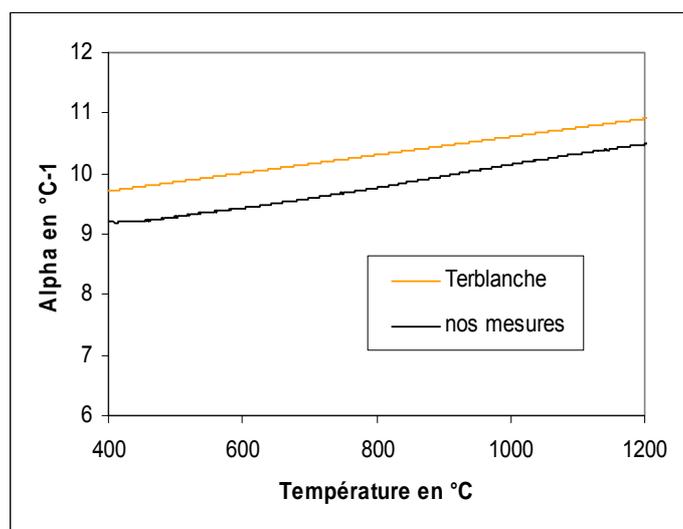


Figure 13 : Coefficients de dilatation sécants de la zircone yttrée (10 % molaire Y₂O₃)

Nous trouvons alors un coefficient de dilatation sécant moyen dans l'intervalle de température [400°C – 1200°C] de $10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à $\pm 2.10^{-7} \text{ K}^{-1}$ pour la zircone stabilisée à 10% molaire d'yttrine, et Terblanche trouve un coefficient moyen sécant entre 200 et 1000°C pour une zircone dopée à 10% molaire de $11,5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Au vu de tous ces résultats expérimentaux tirés de la littérature, nous pouvons valider notre résultat obtenu sur la zircone complètement stabilisée. Les mesures sur le BMT ayant été réalisées dans les mêmes conditions, et la même correction ayant été appliquée, nous pouvons également valider les résultats obtenus sur le BMT, bien que nous n'ayons pas tellement de points de comparaison dans la littérature.

IV Comparaison résultats expérimentaux / calculs par dynamique moléculaire

Comme présenté dans le premier chapitre, Fèvre²⁹ a développé une approche utilisant la dynamique moléculaire pour déterminer la conductivité thermique d'un oxyde en fonction de sa composition et de la température. Son intérêt majeur réside dans le fait qu'elle permet de déterminer des tendances, ce pourquoi nous l'avons utilisé dans un premier temps pour sélectionner une perovskite, et dans le fait qu'elle permet d'évaluer la conductivité thermique d'oxydes complexes, ce pourquoi nous l'avons utilisé dans un deuxième temps pour sonder la conductivité thermique en fonction de la température de la perovskite complexe BMT sélectionnée. Nous allons dans cette partie comparer ces résultats numériques à nos résultats expérimentaux.

IV.1 Coefficient de dilatation thermique

Les calculs entrepris sont présentés dans le premier chapitre. Nous rappelons ici juste les résultats concernant le coefficient de dilatation obtenu entre 200 et 1200°C :

Coefficient de dilatation en 10^{-6} K^{-1} entre 200 et 1200°C	Simulations	Expériences	Littérature
Zircone yttrée (10% mol. Y2O3)	8	10	10 (³⁰ , ³¹)
BMT	9	11	9 (Guo et al. ²⁵)

Tableau 3 : Coefficient de dilatation moyen entre 200 et 1200°C du BMT et de la zircone yttrée

Nous pouvons observer que les résultats expérimentaux confirment la tendance obtenue par les simulations numériques : le BMT présente un coefficient de dilatation légèrement plus élevé que la zircone yttrée.

IV.2 Conductivité thermique

Les deux figures suivantes présentent l'évolution de la conductivité thermique avec la température obtenue expérimentalement et par le calcul par dynamique moléculaire pour la zircone yttrée et la perovskite BMT :

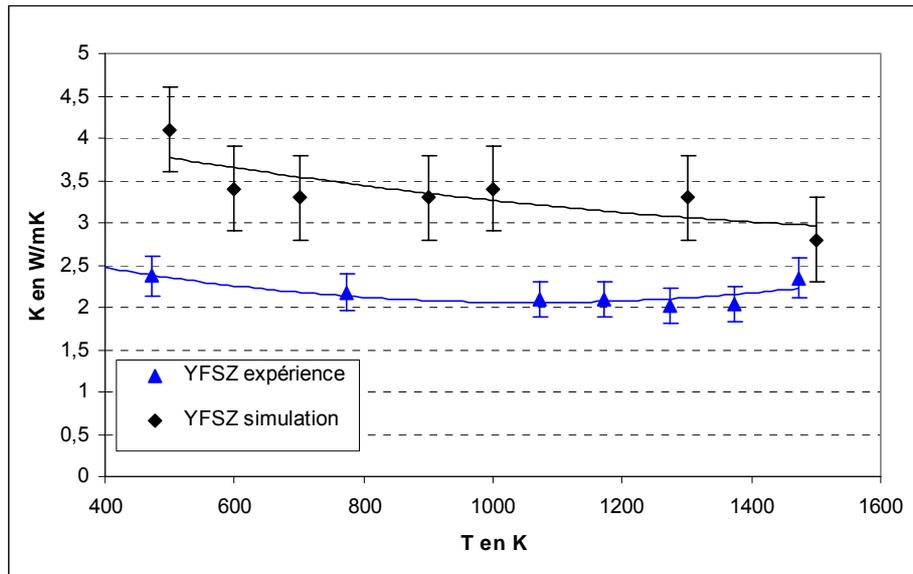


Figure 14 : Conductivité thermique de la zircone complètement stabilisée (10% molaire en Y_2O_3) en fonction de la température obtenue expérimentalement et par le calcul

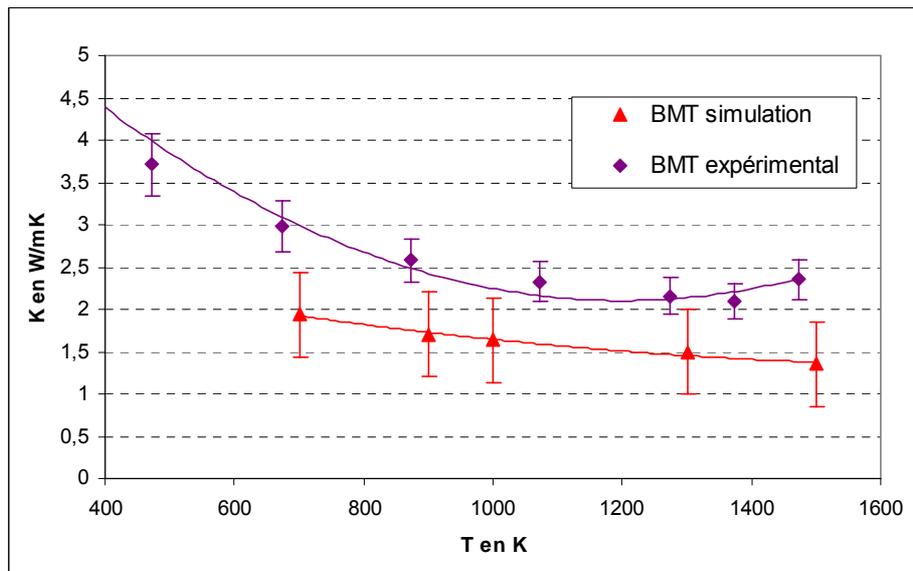


Figure 15 : Conductivité thermique du BMT en fonction de la température obtenue expérimentalement et par le calcul

Les barres d'incertitudes sur les figures représentent, pour les valeurs calculées, la dispersion des résultats, et pour les valeurs expérimentales, l'incertitude détaillée dans le paragraphe II.

La température de Debye du système zircone yttrée est de l'ordre de 500K et celle des systèmes perovskites de l'ordre de 300K. Puisque les calculs sont effectués dans le cadre d'une approche classique, la comparaison simulation-expérience n'est valide que pour des températures supérieures

à la température de Debye. Nous nous limitons donc ici à comparer les conductivités thermiques à haute température.

Notons le bon accord qualitatif entre simulations et mesures pour ce qui est du comportement général de la conductivité thermique en fonction de la température. Ceci est assez remarquable au regard de la simplicité du modèle d'interaction utilisé et de la complexité de la grandeur calculée.

Conductivité thermique en $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 1200°C	Simulations	Expériences	Littérature
Zircone yttrée (10% mol. Y_2O_3)	2,8	2	2-2,5 ^(20,9)
BMT	1,4	2,1	-

Tableau 4 : Conductivité thermique à 1200°C du BMT et de la zircone yttrée

D'un point de vue quantitatif, pour la zircone complètement stabilisée, nous obtenons une conductivité thermique à 1200 °C de $2,8 W.m^{-1}.K^{-1}$. Pour le BMT, nous obtenons une conductivité moyenne à 1200°C de $1,4 W.m^{-1}.K^{-1}$.

En tenant compte des incertitudes liées au calcul et liées aux expérimentations, à haute température, nous obtenons donc un bon accord entre simulations et expériences (avec une différence de l'ordre de 20% pour la zircone yttrée et de 10% pour le BMT). Néanmoins, nous pouvons constater que cette différence ne va pas dans le même sens : alors que le calcul surestime la conductivité thermique de la zircone yttrée, il sous-estime celle du BMT.

Fèvre²⁹ a également effectué des calculs sur des systèmes autres que la zircone yttrée, comme les pyrochlores, où il observe à nouveau une bonne corrélation entre les résultats calculés et les résultats expérimentaux mais avec également une surestimation des valeurs expérimentales de l'ordre de $0,5 W.m^{-1}.K^{-1}$.

Il semble donc que cette tendance à la surestimation n'est pas conservée pour la perovskite complexe BMT.

En fait, la simulation conduit à une structure hexagonale qui présente de forts déplacements des plans atomiques dans la direction c. La **Figure 16** présente la structure atomique du BMT ordonné hexagonal générée par dynamique moléculaire :

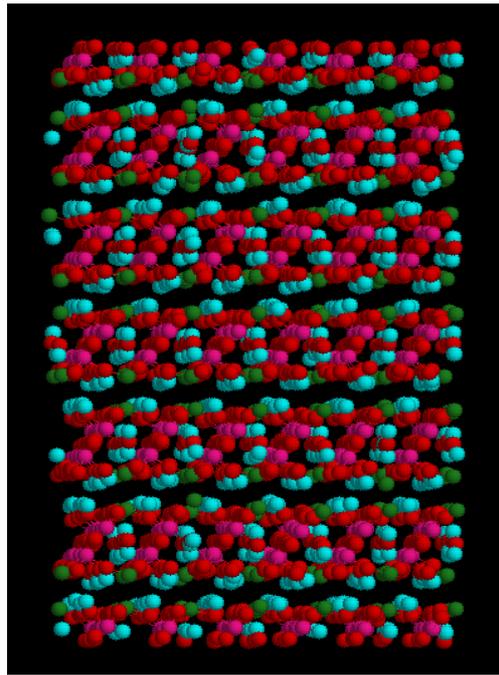


Figure 16 : Structure atomique du BMT ordonné hexagonal obtenu par dynamique moléculaire

Ces déplacements dans la direction c ne correspondent pas aux déplacements atomiques reportés par Lufaso³².

Ceci se reflète sur les calculs de conductivité thermique, avec une conductivité thermique très faible selon c comparé à la conductivité thermique dans le plan basal, comme le montre la Figure 17 :

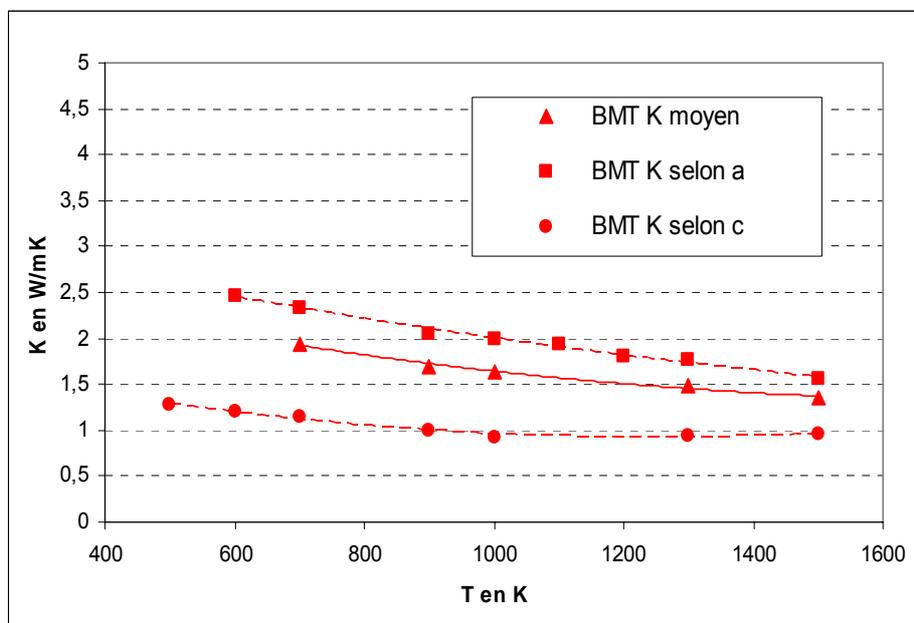


Figure 17 : Conductivité thermique du BMT calculée selon l'axe a , l'axe c et moyennée

De plus, il se pourrait que la très faible conductivité thermique calculée pour le BMT vienne du fait que le potentiel choisi pour les interactions Ta-O ne soit pas adéquat. En effet, ce potentiel ne figure pas dans la base de données utilisée³³ et nous avons choisi un potentiel Nb-O (en prenant en compte la masse du tantale).

IV.3 Conclusions

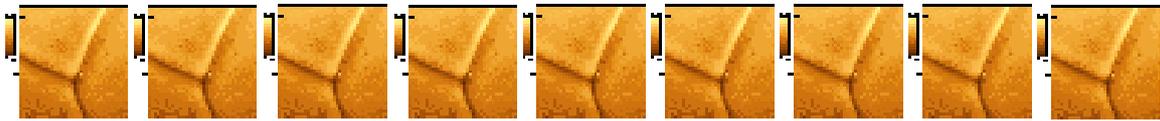
Des mesures de conductivité thermique, via celles de la diffusivité, de la porosité, de la masse volumique et de la détermination du Cp, ont été effectuées sur les matériaux denses, BMT et zircone yttrée, élaborés par voie solide. Ces mesures ont été réalisées de la température ambiante à 1200°C. Il a été observé que le BMT dense présente une variation de conductivité thermique avec la température du même type que la zircone pure (variation en $1/T^{3/2}$). A 1200°C, sa conductivité thermique est du même ordre que celle de la zircone yttrée, de l'ordre de $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Un gain n'est donc pas observé en terme de conductivité, mais on pourrait penser abaisser celle-ci en introduisant des défauts, comme il est fait pour la zircone, soit en substituant les ions magnésium ou tantale, soit en désordonnant la structure en ajoutant un excès de baryum.

D'autre part, des mesures de dilatation thermique sur les matériaux denses ont également été menées jusqu'à 1200°C. On obtient un coefficient de dilatation de la perovskite BMT légèrement supérieur à celui de la zircone yttrée et de l'ordre de $11.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 400°C et 1200°C. Cette valeur de dilatation se rapproche encore de celles des autres couches du système barrière thermique, une telle valeur est donc encourageante pour l'application envisagée.

Enfin, ces résultats expérimentaux ont été comparés aux résultats calculés par dynamique moléculaire. Il en ressort que ces calculs permettent de donner une bonne tendance pour comparer les différents oxydes entre eux en terme de dilatation thermique. Egalement en terme de conductivité thermique, tant que le système décrit est cubique. Les simulations numériques d'une maille hexagonale sont encore à améliorer.

-
- ¹ J. P. Mathieu, A. Kastler et P. Fleury, « Dictionnaire de la physique », 2e éd. Masson, Eyrolles (1985)
- ² D. R. Flynn, “Thermal Conductivity of ceramics”, NBS SP 303, Mechanical and thermal properties of ceramics, pp. 63-23 (1936)
- ³ A. Missenard, « Conductivités thermiques des solides, liquides, gaz et de leurs mélanges », Eyrolles (1965)
- ⁴ G. A. Slack, “Thermal conductivity of non metallic solids”, Solid State Physics, Advances in research, Applications, 34, pp. 1-74, Academic Press (1979)
- ⁵ P. G. Klemens, F. Seitz et D. Turnbull, Solid state physics. (éd.) vol. 7, Academic Press New York (1957)
- ⁶ R. P. Tye, Thermal conductivity. (éd.) vol. 1, Academic Press Londres (1969)
- ⁷ G. Grimvall, “Thermophysical properties of materials”, North-Holland (1999)
- ⁸ P. G. Klemens, “Theory of heat conduction in nonstoichiometric oxides and carbides”, High Temp.-High Press., 17, pp. 41-45 (1985)
- ⁹ R. Mévrel, J.-C. Laizet, A. Azzopardi, B. Leclercq, M. Poulain, O. Lavigne, D. Demange, “Thermal diffusivity and conductivity of $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ($x = 0., 0.084$ and 0.179) single crystals”, J. Eur. Ceram. Soc., 24, pp. 3081-3089 (2004)
- ¹⁰ W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott, “Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity”, J. Appl. Phys., Vol. 32, n°9 (1961)
- ¹¹ D. Demange, « Mesures de la diffusivité thermique de barrières thermiques ZrO_2 - Y_2O_3 », Rapport technique ONERA, RT 2/7722 PYM (1996)
- ¹² Norme prEN 623-2 (1991)
- ¹³ B. Leclercq, « Etude de la conductivité thermique de matériaux à base de zircon – Relation avec la microstructure dans des systèmes binaires et ternaires », thèse de l’Université de Limoges (2002)
- ¹⁴ <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- ¹⁵ A. E. Powers, “Conductivity in aggregates”, KAPL-2145, Knolls Power Laboratory, Schenectady, NY (1961)
- ¹⁶ E. Litovsky, M. Shapiro, A. Shavit, “Gas pressure and temperature dependences of thermal conductivity of porous ceramics matériaux: part1, refractories and ceramics with porosity below 30%”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 75, n°12, pp. 3425-3439 (1992)
- ¹⁷ M. Poulain, « Etude de la conductivité thermique de revêtements céramiques à base de zircon – Relation avec la composition, la microstructure et la morphologie », thèse de l’Université Paris-Sud Orsay (1999)
- ¹⁸ F. Schmitz, D. Hehn, H. R. Maier, “Evaluation of laser-flash measurements by means of numerical solutions of heat conduction equation”, High Temp.-High Press., 31, pp. 203-211 (1999)
- ¹⁹ G. E. Youngblood, R. W. Rice, R. P. Ingel, “Thermal diffusivity of partially and fully stabilized (yttria) zirconia single crystals”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 71, n°4, pp. 255-60 (1988)
- ²⁰ S. Raghavan, M. J. Mayo, H. Wang, R. B. Dinwiddie, W. D. Porter, “The effect of grain size, porosity and yttria content on the thermal conductivity of nanocrystalline zirconia”, Scripta Materialia, Vol. 39, n°8, pp. 1119-1125 (1998)
- ²¹ Z. Li, R. C. Bradt, “Thermal expansion of the hexagonal (6H) polytype of Silicon carbide”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 69; n°12, pp. 863-66 (1986)

-
- ²² A. N. Amatuni, T. I. Malyutina, "Standard samples for dilatometry", High Temperatures – High Pressures, vol. 8, pp. 565-570 (1976)
- ²³ P. Aldebert, J. P. Traverse, " α -Al₂O₃: A high-temperature expansion standard", High Temperatures – High Pressures, vol. 16, pp. 127-135 (1984)
- ²⁴ E. Fitzer, "Thermophysical properties of solid materials – projet section 1b", AGARD, report n° 31, 38 et 606
- ²⁵ R. Guo, S. Bhalla, et L. E. Cross, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ single crystal fiber grown by the laser heated pedestal growth technique", Journal of Applied Physics, Vol. 75, n°9, pp. 4704-4708 (1994)
- ²⁶ D. N. Argyriou, "Measurement of the static disorder contribution to the temperature factor in cubic stabilized ZrO₂", J. Appl. Cryst., 27, pp. 155-158 (1994)
- ²⁷ H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori, "Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents", Solid State Ionics, 176, pp. 613-619 (2005)
- ²⁸ S. Terblanche, "Thermal-expansion coefficients of yttria-stabilized cubic zirconias", J. Appl. Cryst., 22, pp. 283-284 (1989)
- ²⁹ M. Fèvre, « Etudes microstructurales d'oxydes désordonnés et modélisation de leurs propriétés thermiques », Thèse de l'université Paris XI Orsay (2003)
- ³⁰ D. N. Argyriou, "Measurement of the static disorder contribution to the temperature factor in cubic stabilized ZrO₂", J. Appl. Cryst., 27, pp. 155-158 (1994)
- ³¹ H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori, "Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents", Solid State Ionics, 176, pp. 613-619 (2005)
- ³² M. W. Lufaso, "Crystal structures, modeling and dielectric property relationships of 2 :1 ordered Ba₃MM'₂O₉ (M=Mg, Ni, Zn; M'=Nb, Ta) perovskites", Chem. Mater., 16, pp. 2148-2156 (2004)
- ³³ <http://www.ri.ac.uk/Potentials>



CHAPITRE IV

ETUDE DE LA DIFFUSION DE SURFACE

L'objectif de ce dernier chapitre est d'étudier les phénomènes de diffusion de surface qui interviennent dans l'évolution à haute température de la structure poreuse des dépôts céramiques des barrières thermiques. Comme il a été développé dans l'introduction, le frittage des dépôts modifie la distribution de la porosité, avec pour conséquences possibles une élévation de la conductivité thermique et une augmentation du module de Young ; deux facteurs néfastes pour les performances de la barrière.

Pour éviter l'augmentation de la conductivité thermique à haute température, il faudrait donc pouvoir limiter la diffusion de surface dans la couche céramique ou envisager une céramique avec une diffusion de surface plus lente, afin de maintenir la morphologie initiale.

Afin de les comparer en terme de diffusion de surface, nous avons cherché à déterminer le coefficient de diffusion de surface de nos deux matériaux denses élaborés, la zircone complètement stabilisée et la perovskite complexe $BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$.

Le gravage thermique, présenté dans la première partie de ce chapitre, permet d'étudier le transport de matière dans des conditions déterminées en suivant au cours du temps l'évolution de joints de grains d'échantillons recuits sous air. La formation du sillon à la ligne d'émergence du joint de grains résulte d'un processus de transport de matière près de la surface, pouvant s'effectuer à la fois en volume, en surface ainsi que par la phase gazeuse. Des études cinétiques du gravage peuvent révéler les différents processus de diffusion mis en jeu. Des relations peuvent être établies liant la largeur W du sillon et la durée t du traitement thermique aux coefficients de diffusion en volume D_v , en surface D_s et en phase gazeuse D_g . Il est ainsi possible de déterminer expérimentalement à une température T la nature du processus de transport de matière prépondérant, ainsi que les coefficients de diffusion correspondants.

Pour nos échantillons massifs de zircons complètement stabilisés à l'yttrine et de $BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$, nous avons suivi l'évolution en fonction du temps à différentes températures de vieillissement, des profils des joints de grains obtenus par microscopie à force atomique (AFM) et nous avons déterminé l'orientation des grains par EBSD (Electron Back Scattering Diffraction)). En couplant ces résultats et en utilisant la théorie de Mullins, nous obtenons des informations sur la diffusion de surface de nos matériaux. La seconde partie de ce chapitre présente la mise en place de ce suivi et les méthodes d'exploitation des résultats expérimentaux. Enfin, les deux dernières parties du chapitre exposent les résultats obtenus pour la zircone yttrée et le BMT respectivement.

I Gravage thermique	133
I.1 Les surfaces	133
I.1.1 Description d'une surface	133
I.1.2 Morphologie de la surface d'un solide	133
I.2 Equations d'Herring et de Mullins	135
I.2.1 Relation d'Herring	135
I.2.2 Théorie de Mullins	136
I.3 Applications des équations de Mullins	140
I.3.1 Sillons périodiques	141
I.3.2 Sillon intergranulaire	142
I.4 Actions simultanées	143

I.5	<i>Profils asymétriques</i>	145
I.5.1	<i>Anisotropie de l'énergie de surface</i>	146
I.5.2	<i>Joint de grain vertical</i>	148
I.6	<i>Les méthodes d'étude de la diffusion superficielle</i>	149
I.7	<i>Diffusion dans les zircons</i>	149
II	<i>Mise en place d'un suivi de joints de grain par AFM / EBSD</i>	154
II.1	<i>Généralités sur l'AFM et l'EBSD</i>	154
II.1.1	<i>AFM</i>	154
II.1.2	<i>EBSD</i>	160
II.2	<i>Procédures expérimentales</i>	163
II.2.1	<i>Préparation des échantillons</i>	163
II.2.2	<i>Repérage</i>	163
II.2.3	<i>Suivi</i>	164
II.3	<i>Exploitation des cartographies EBSD</i>	164
II.4	<i>Exploitation des profils des joints de grains obtenus par AFM</i>	165
III	<i>Résultats sur la zircone yttrée</i>	167
III.1	<i>Traitements thermiques à 1100°C</i>	167
III.1.1	<i>Exemple du suivi d'un joint de grain</i>	167
III.1.2	<i>Moyennes sur plusieurs joints de grains</i>	169
III.2	<i>Traitements thermiques à 1200°C</i>	172
III.3	<i>Traitements thermiques à 1400°C</i>	173
III.3.1	<i>Exemple du suivi d'un joint de grain</i>	173
III.3.2	<i>Moyennes sur plusieurs joints de grains</i>	176
III.4	<i>Bilan</i>	178
IV	<i>Etude du BMT</i>	182
IV.1	<i>Traitements thermiques à 1100°C</i>	182
IV.1.1	<i>Exemple d'un joint de grain</i>	182
IV.1.2	<i>Moyennes sur plusieurs joints de grain</i>	184
IV.2	<i>Traitements thermiques à 1200°C</i>	188
IV.3	<i>Traitements thermiques à 1400°C</i>	189
IV.3.1	<i>Exemple du suivi d'un joint de grain</i>	189
IV.3.2	<i>Moyennes sur plusieurs joints de grain</i>	191
IV.3.3	<i>Observations au microscope électronique à balayage</i>	191
IV.4	<i>Bilan</i>	192
II.5	<i>Conclusions</i>	193

I Gravage thermique

I.1 Les surfaces

En portant un cristal à une température suffisamment élevée, un transport de matière au voisinage de sa surface va tendre à faire évoluer les joints de grains de façon à minimiser l'énergie libre du système.

Ce phénomène est décrit par les équations phénoménologiques de Mullins qui font suite aux équations d'Herring sur l'équilibre surface-cristal. Elles seront développées dans le paragraphe suivant (I.3).

Quatre phénomènes de transport de matière peuvent contribuer à l'évolution de la surface (**Figure 1**) :

- La diffusion en volume
- La diffusion superficielle
- L'évaporation-condensation

Les deux derniers mécanismes font partie d'un même processus de transport mais suivant l'atmosphère de recuit, on considère seulement celui qui impose sa cinétique au phénomène, c'est-à-dire le mécanisme le plus lent.

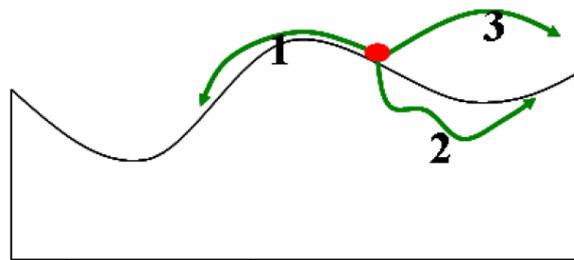


Figure 1 : Mécanismes de transport de matière d'une surface libre. (1) : *diffusion en surface*, (2) : *diffusion en volume*, (3) : *évaporation-condensation*¹

I.1.1 *Description d'une surface*

La compréhension des propriétés diverses d'une surface passe par une connaissance de sa structure, c'est-à-dire de l'arrangement ordonné ou non des atomes en surface. La description de la structure d'une surface à l'échelle atomique ne peut souvent se faire sans considérer la forme macroscopique de la surface à l'échelle micrométrique ou submicrométrique (morphologie). La structure d'une surface peut dépendre très sensiblement des conditions thermodynamiques (stable, métastable, hors d'équilibre, haute ou basse température).

I.1.2 *Morphologie de la surface d'un solide*²

- Faces d'équilibre d'un cristal :

Un système physique est en équilibre thermodynamique lorsque le potentiel chimique est uniforme en tout point de ce système. La morphologie ou la forme macroscopique d'équilibre de la surface d'un matériau solide peut être dans une première approche générale prédite par la thermodynamique qui requiert que l'énergie libre de surface soit minimale. Celle-ci intègre un terme de tension de surface γ

qui correspond au travail de formation d'une surface unitaire à volume, température et potentiel chimique constants. Si la tension de surface γ est isotrope, c'est-à-dire indépendante de l'orientation cristallographique de la surface du solide, l'état d'énergie libre est donné par une surface sphérique, surface d'aire minimale. En fait, γ varie suivant l'orientation cristallographique de la surface, et passe par des minimums locaux singuliers à l'origine des surfaces d'équilibre présentant des facettes d'orientations cristallines bien définies. Généralement, les surfaces de bas indices cristallographiques, et donc de haute symétrie, sont les plus stables. Ces surfaces sont dites singulières (plan atomique dense).

- Faces hors d'équilibre :

Très souvent, les surfaces des solides ne sont pas dans l'état thermodynamique d'équilibre stable, mais dans des états métastables dont la morphologie dépend fortement de la manière dont la surface a été créée ou traitée. La métastabilité de nombreuses surfaces de solides provient généralement de l'absence de diffusion suffisante des atomes. Cette diffusion peut être bloquée par des barrières énergétiques (énergie d'activation) supérieures à l'énergie thermique (kT) ou s'effectuer avec une vitesse infiniment lente.

Ces surfaces ne sont pas constituées d'un plan cristallin unique mais de plusieurs terrasses séparées par des marches de hauteur mono ou polyatomiques qui peuvent être isolées ou regroupées. On nomme alors :

- Les faces vicinales simples qui font un angle faible avec un plan cristallographique singulier ; de telles surfaces peuvent être considérées comme la succession de faces singulières, les terrasses, séparées les unes des autres par des décrochements, les marches.
- Les faces vicinales quelconques qui se déduisent des faces singulières par une rotation autour d'un axe qui n'est pas une direction atomiquement dense.

Ces surfaces du cristal parfait à 0K se modifient lorsque la température s'élève. Un microrelief apparaît et il n'est plus possible de décrire une telle surface par une succession de marches et de terrasses. En effet, il vient s'ajouter un relief créé par l'agitation thermique. Les marches ne peuvent pas être créées par agitation thermique à partir de faces singulières en raison de leur énergie de formation élevée. Par contre, des crans peuvent être créés par agitation thermique à partir des marches existantes sur des faces vicinales.

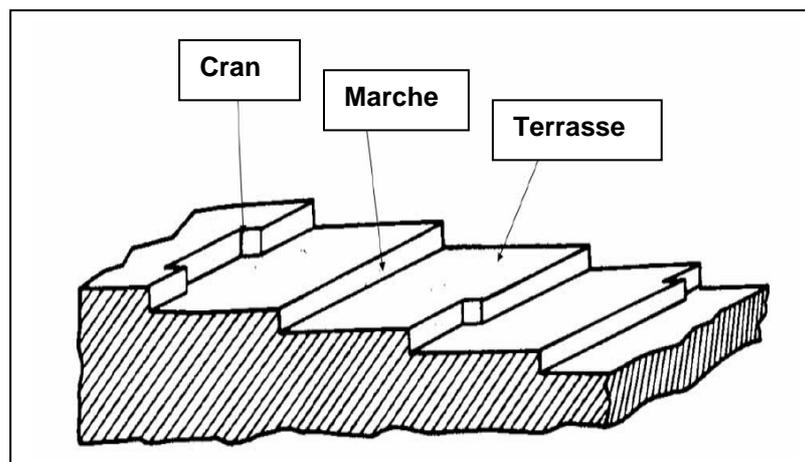


Figure 2 : Structure d'une surface ³

I.2 Equations d'Herring et de Mullins

Pour étudier la configuration d'équilibre formée par un joint de grains et l'interface solide-vapeur, Mullins est parti des équations d'Herring⁴ sur l'équilibre surface-cristal et a proposé des équations phénoménologiques qui sont présentées ici.

I.2.1 Relation d'Herring

La relation vectorielle entre la tension superficielle γ_s de l'interface solide-vapeur et la tension intergranulaire γ_g se traduit par l'Equation 1 dans laquelle $\psi = 2.\theta$ est l'angle dièdre représenté sur la Figure 3 :

$$\gamma_g = 2\gamma_s \cos\left(\frac{\psi}{2}\right) - 2 \frac{\partial \gamma_s}{\partial \Psi} \sin\left(\frac{\psi}{2}\right) \quad \text{Equation 1}$$

Cette relation, dite relation d'Herring, tient compte de l'anisotropie de la tension superficielle. Lorsque l'anisotropie est négligeable, comme c'est par exemple le cas dans la configuration d'un joint de flexion symétrique normal à la surface (comme représenté sur la figure 3), la relation d'Herring se simplifie pour devenir la relation de Young:

$$\gamma_g = 2\gamma_s \cos\left(\frac{\psi}{2}\right) \quad \text{Equation 2}$$

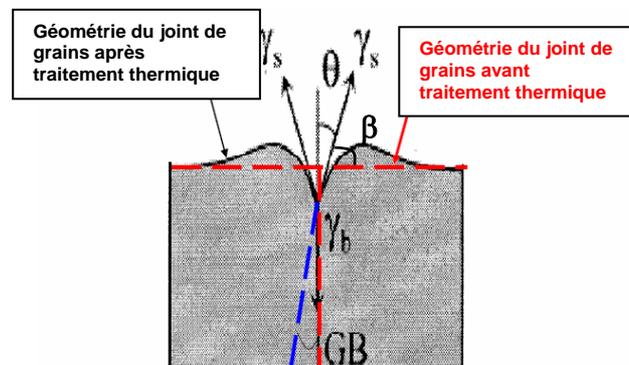


Figure 3 : Allure du profil d'un joint de grains après gravage thermique

Pour une telle configuration de joint, il est possible de déduire de la mesure de l'angle dièdre ψ , l'énergie intergranulaire relative γ_g / γ_s . Les tensions interfaciales peuvent être identifiées aux énergies interfaciales dans la mesure où les atomes diffusent suffisamment vite dans l'échantillon pour que ce dernier atteigne rapidement une structure d'équilibre.

Lorsque le profil d'un joint de grain n'est pas symétrique, ceci peut provenir donc de l'anisotropie de la tension superficielle, mais ceci peut également provenir du fait que le joint de grain n'est pas parfaitement perpendiculaire à la surface.

1.2.2 Théorie de Mullins

Herring avait dès 1950 donné les bases permettant d'étudier théoriquement l'évolution du profil d'une surface : il définissait les forces motrices de cette évolution et analysait les différents processus actifs. Mais c'est Mullins qui a défini et résolu le problème théorique de la diffusion. Son modèle continu s'appuie sur l'équation de Fick dans laquelle on fait un bilan global du phénomène. Cette démonstration repose sur la thermodynamique des processus irréversibles.

L'hypothèse de base est celle de l'équilibre local : il suffit de choisir un volume assez petit pour considérer qu'en son sein l'équilibre thermodynamique est réalisé. Par suite, grandeurs et relations thermodynamiques sont utilisables dans ce petit volume.

Au cours du développement suivant, nous nous efforcerons d'insister sur les conditions d'application de la méthode ainsi que sur les approximations qui limitent le champ d'application des équations de Mullins.

1.2.2.1 Les hypothèses de départ

Tel qu'il a été présenté en 1959, le modèle de Mullins ne pouvait s'appliquer qu'à l'étude de l'autodiffusion d'un métal.

Toute variation de courbure d'une surface s'accompagne d'un gradient de potentiel chimique des atomes, constituant la force motrice qui est à l'origine de la diffusion des défauts ponctuels dans le réseau du métal.

- Toute surface courbée présente une certaine densité de marches. Mullins suppose implicitement que la concentration de défauts ponctuels sur les terrasses est constante. Etant donnée la structure de la surface, l'hypothèse de Mullins revient à supposer que les marches et les crans sont des sources et des puits de défauts pour lesquels l'émission et l'absorption est rapide au regard du temps de diffusion du même défaut. En clair, l'évolution du profil de surface est contrôlée par la diffusion sur les terrasses. Ceci ne peut être envisagé que pour de faibles courbures, c'est-à-dire pour de très petites amplitudes autour du plan de base choisi. En utilisant l'équation 2, cette hypothèse revient à la condition suivante sur β :

$$\frac{\gamma_g}{2\gamma_s} = \sin(\beta) \cong \tan(\beta) \ll 1 \quad \text{Équation 3}$$

- Mullins suppose que les processus de gravage sont convenablement décrits par des concepts uniquement macroscopiques, aucun effet n'est de nature atomistique et les imperfections cristallines sont donc ignorées. Cette hypothèse peut être critiquable notamment lorsque le sillon au départ n'est seulement que de quelques nanomètres, mais nous verrons que dans le développement mathématique de la théorie, le détail de la formation initiale du sillon est négligeable.

- Le système est considéré fermé et est en équilibre (ce qui permet d'identifier les tensions aux énergies interfaciales dans la relation d'Herring).

- La tension superficielle doit être isotrope (le coefficient de diffusion superficielle ainsi que l'énergie superficielle sont supposés indépendants de l'orientation).

- Les différents mécanismes de diffusion agissent indépendamment.

Mullins a établi un développement théorique pour chacun des mécanismes : diffusion superficielle, diffusion en volume et diffusion par évaporation-condensation. Nous développons en détail dans le

paragraphe suivant le cas de la diffusion superficielle, et dans les paragraphes suivants, nous exposons juste les résultats concernant les autres types de diffusion.

1.2.2.2 Etude de la diffusion superficielle

L'énergie motrice pour ce transport de matière est le gradient de courbure de la surface ou le gradient de température. En effet, la différence de potentiel chimique d'un atome et d'un défaut (lacune par exemple) situés au-dessous d'une surface non plane est donnée par la formule de Herring.

Soit une surface ne comportant que deux espèces : les atomes (a) et les défauts (d). Afin d'éviter l'interaction entre eux, nous supposons que le nombre de défauts n_d est faible par rapport au nombre d'atomes n_a ($n_d \ll n_a$). Herring a déterminé la relation existant entre le potentiel chimique μ_a de l'atome et le potentiel chimique μ_d du défaut pour une surface dont le rayon de courbure est R :

$$\mu_a - \mu_d = \mu_0 + \Omega \left\{ \gamma_s \cdot \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] + \frac{1}{R_1} \cdot \frac{\partial^2 \gamma_s}{\partial n_1^2} + \frac{1}{R_2} \cdot \frac{\partial^2 \gamma_s}{\partial n_2^2} \right\} \quad \text{Équation 4}$$

où γ_s est la tension superficielle, R_1 et R_2 sont les rayons de courbures principaux, Ω le volume atomique, n_1 et n_2 sont les directions des plans de courbure principaux et μ_0 est le potentiel chimique à l'équilibre (sur une surface plane).

Si les dérivées secondes de γ_s suivant les directions des plans de courbures principaux sont nulles, alors γ_s est isotrope et la formule de Herring se réduit à celle de Gibbs-Thomson :

$$\mu_a - \mu_d = \mu_0 + \Omega \cdot \gamma_s \cdot \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] \quad \text{Équation 5}$$

Tout gradient de courbure entraîne alors un gradient de potentiel chimique et donc un flux de matière. Le cristal modifie sa forme de façon à rendre minimale son énergie de surface totale.

Si l'on suppose les courbures faibles et un problème de symétrie axiale, le profil de la surface z ne dépend que du temps t et de x ($z(x ; t)$) et sa courbure s'écrit :

$$\frac{1}{R} = - \frac{\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}}{\left[1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}} \approx - \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \quad \text{Équation 6}$$

La formule de Gibbs-Thomson devient alors :

$$\mu_a - \mu_d = \mu_0 + \frac{\Omega \cdot \gamma_s}{R} = \mu_0 - \Omega \cdot \gamma_s \cdot \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \quad \text{Équation 7}$$

Considérons cette surface en équilibre thermique ($T=\text{constante}$). Sous l'action de la force issue du gradient de potentiel chimique, cette surface va évoluer vers une forme d'équilibre. Le flux d'atomes sera donné par l'équation de flux :

$$J_a = -\frac{L_{aa}}{T} \cdot \nabla(\mu_a - \mu_d) \quad \text{Équation 8}$$

où L_{aa} est un coefficient phénoménologique, $L_{aa} = \frac{D_s}{\Omega k}$ (k : constante de Boltzmann, D_s : coefficient de diffusion de surface), d'où :

$$J_a = -\frac{D_s}{\Omega k T} \cdot \nabla(\mu_a - \mu_d) \quad \text{Équation 9}$$

La surface est peu courbée, alors :

$$J_a \approx -\frac{D_s}{\Omega k T} \cdot \frac{\partial}{\partial x}(\mu_a - \mu_d) \quad \text{Équation 10}$$

En introduisant la formule de Gibbs-Thomson, on obtient :

$$J_a \approx \frac{D_s \cdot \gamma_s}{k T} \cdot \frac{\partial^3 z}{\partial x^3} \quad \text{Équation 11}$$

Calculons maintenant le flux. Le bilan de matière au cours de la diffusion de surface à travers une surface $l \cdot dx$ sera donné par l'évaluation de la variation du flux pendant le temps dt . Nous modélisons la surface par une couche d'épaisseur δ , où le coefficient de diffusion de surface vaut D_s . Alors :

- Le nombre d'atomes entrant vaut : $J_a \cdot dt \cdot \delta$
- Le nombre d'atomes sortant vaut : $(J_a + \frac{\partial J_a}{\partial x} \cdot dx) \cdot dt \cdot \delta$
- La différence vaut donc : $-\frac{\partial J_a}{\partial x} \cdot dx \cdot dt$
- Ce qui produit la variation de volume : $dV = -\Omega \cdot \delta \cdot \frac{\partial J_a}{\partial x} \cdot dx \cdot dt$
- Cette variation de volume sur l'aire $l \cdot dx$ produit une avancée ou un recul de profil dz tel que : $dV = l \cdot dx \cdot dz$
- D'où, la vitesse d'avancement du profil : $\frac{\partial z}{\partial t} = -\Omega \cdot \delta \cdot \frac{\partial J_a}{\partial x}$

En introduisant l'expression obtenue du flux J_a , on obtient une équation différentielle représentative du mouvement du profil de la surface lorsque la diffusion en surface est opérante:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -B \cdot \frac{\partial^4 z}{\partial x^4} \quad \text{avec} \quad B = \frac{\delta \cdot D_s \cdot \Omega \cdot \gamma_s}{k T} \quad \text{Équation 12}$$

De la même façon, Mullins a déterminé une équation différentielle dans le cas de la diffusion en volume ou pour l'évaporation-condensation.

I.2.2.3 Diffusion en volume et par évaporation-condensation

a) Diffusion en volume⁵

L'équation du flux est donnée par:

$$J_a = -\frac{D_v}{\Omega \cdot k \cdot T} \cdot \nabla(\mu_a - \mu_d) \quad \text{Équation 13}$$

où D_v est le coefficient d'autodiffusion en volume. Pour calculer J , il faut connaître $(\mu_a - \mu_d)$ en tout point du milieu. Mullins fait l'hypothèse que seules les sources et puits de lacunes sont les surfaces. Dans ces conditions, l'équation de conservation des lacunes s'écrit $\text{div } J_d = 0$ dans le volume, et par suite $\text{div } J = 0$, d'où :

$$\nabla^2(\mu_a - \mu_d) = 0 \quad \text{Équation 14}$$

Cette condition impose donc un régime stationnaire dans tout le volume. La solution de cette équation avec les conditions aux limites données par l'équation d'Herring (Equation 7) permet le calcul de $(\mu_a - \mu_d)$ en fonction de x et z , et donc de son gradient $\frac{\partial(\mu_a - \mu_d)}{\partial z}$. L'équation de bilan de matière s'écrit :

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -\frac{D_v}{k \cdot T} \left(\frac{\partial(\mu_a - \mu_d)}{\partial z} \right)_{z=0} \quad \text{Équation 15}$$

L'Equation 14 harmonique se résout par la transformation de Fourier et l'on arrive après quelques calculs à une équation intégral-différentielle en R :

$$\frac{\partial(1/R)}{\partial t} = -\frac{2C}{\pi} \int_0^\infty w^3 \cdot \cos wx \cdot dw \cdot \int_0^\infty R^{-1}(\xi, t) \cdot \cos w\xi \cdot d\xi \quad \text{Équation 16}$$

avec $C = \frac{D_v \cdot \Omega \cdot \gamma_s}{k \cdot T}$

b) Evaporation-condensation

Il se produit une vaporisation préférentielle des parties de surface convexes, et une condensation préférentielle sur les parties concaves. Deux cas sont à distinguer :

- *Atmosphère gazeuse* : les atomes du métal vaporisé doivent diffuser dans la phase gazeuse. On retrouve une cinétique de diffusion en volume, l'Équation 16 s'applique en remplaçant le coefficient C par :

$A = \frac{n_g \cdot D_g \cdot \Omega^2 \cdot \gamma_s}{k.T}$ où D_g est le coefficient de diffusion des atomes du matériau dans le gaz et n_g est le nombre d'atomes de matériau sous forme vapeur par unité de volume de gaz au-dessus d'une surface plane.

- *Vide* : on applique l'équation de Gibbs-Thomson, qui donne la variation de pression de vapeur avec la courbure pour une surface cylindrique :

$$\frac{P - \bar{P}}{\bar{P}} = \frac{\Omega \cdot \gamma_s}{k.T} \cdot \frac{1}{R} \quad \text{Équation 17}$$

où \bar{P} est relatif à une surface plane. La théorie de la cinétique des gaz donne le nombre d'atomes émis par unité de temps et unité d'aire d'une surface en équilibre avec sa vapeur :

$$\dot{n} = \frac{P}{(2 \cdot \pi \cdot M \cdot k.T)^{1/2}} \quad \text{Équation 18}$$

où M est la masse atomique. La différence des vitesses de vaporisation d'une surface courbe et d'une surface plane vaut :

$$\Delta \dot{n} = \frac{\Delta P}{(2 \cdot \pi \cdot M \cdot k.T)^{1/2}} = \frac{1}{R} \cdot \frac{\gamma_s \cdot \Omega \cdot \bar{P}}{(2 \cdot \pi \cdot M)^{1/2} \cdot (k.T)^{3/2}} \quad \text{Équation 19}$$

d'où une vitesse d'avancée de surface = $-\Omega \cdot \Delta \dot{n}$:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = A' \cdot \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \quad \text{Équation 20}$$

où $A' = \frac{\Omega^2}{(k.T)^{3/2}} \cdot \frac{\gamma_s \cdot \bar{P}}{(2 \cdot \pi \cdot M)^{1/2}}$

Les solutions des trois équations différentielles obtenues dépendent des conditions aux limites du problème.

I.3 Applications des équations de Mullins

Mullins⁶ a résolu ces équations différentielles pour des conditions initiales assez diverses :

- pour un sillon isolé,
- pour des sillons périodiques sinusoïdaux (série de sillons parallèles et équidistants),
- pour un sillon au débouché d'un joint de grains (gravage intergranulaire, attaque thermique).

1.3.1 *Sillons périodiques*

C'est le cas le plus simple à traiter mathématiquement, il s'agit de tracé régulier de rayures. Tout profil périodique $z(x,t)$ peut être décrit par une série de Fourier. Il suffit donc de faire le calcul pour un profil sinusoïdal de période $\lambda=2\pi/\omega$:

$$z(x, t = 0) = a \cdot \sin(\omega \cdot x) \quad \text{Équation 21}$$

et rechercher une solution par la méthode de séparation des variables :

$$z(x, t) = a \cdot \sin(\omega \cdot x) \cdot \xi(t) \quad \text{Équation 22}$$

Pour les trois cas considérés, il vient alors :

$$d\xi/dt = -B \cdot \omega^4 \cdot \xi(t) \text{ pour la diffusion en surface,}$$

$$d\xi/dt = -C \cdot \omega^3 \cdot \xi(t) \text{ pour la diffusion en volume,}$$

$$d\xi/dt = -A \cdot \omega^3 \cdot \xi(t) \text{ ou } d\xi/dt = -A' \cdot \omega^2 \cdot \xi(t) \text{ pour l'évaporation-condensation.}$$

Si ces trois mécanismes, ou les quatre mécanismes (en incluant la diffusion par évaporation-condensation dans le vide), opèrent indépendamment, leurs effets s'ajoutent :

$$d\xi/dt = -\left[B \cdot \omega^4 + (C + A) \cdot \omega^3 + A' \cdot \omega^2 \right] \xi(t) \quad \text{Équation 23}$$

La solution de cette équation est immédiate :

$$\xi(t) = \exp\left\{ -\left[B \cdot \omega^4 + (C + A) \cdot \omega^3 + A' \cdot \omega^2 \right] t \right\} \quad \text{Équation 24}$$

Le profil s'amortit suivant une loi exponentielle du temps. La diffusion superficielle peut être le mécanisme dominant pour les petites valeurs de λ . Si le profil initial n'est pas sinusoïdal, les termes d'ordre élevé de la série de Fourier s'amortissent beaucoup plus rapidement que le premier, et l'on est ramené au cas simple d'un profil sinusoïdal. Si les mécanismes d'évaporation-condensation sont négligeables (température pas trop élevée), on peut exploiter les résultats de la façon suivante :

- on mesure expérimentalement le terme d'amortissement β , d'après $\beta t = -\log[z(x,t)/z(x,0)]$ par des expériences à différentes durées de recuit
- on répète ces expériences pour des échantillons gravés avec différentes longueurs d'ondes
- pour une température donnée, on porte $\beta/\omega^3 = f(\omega)$, ce graphe doit être linéaire, avec une pente égale à B et une ordonnée à l'origine égale à C (ou A).

Cependant, le développement mathématique et la mise en œuvre expérimentale dans le cas de sillons périodiques sont assez longs et complexes, ce pourquoi, nous nous sommes plutôt tournés vers l'exploitation d'un sillon intergranulaire. Nous développons dans la partie suivante la résolution des équations différentielles pour les trois types de diffusion dans ce cas là.

1.3.2 Sillon intergranulaire

A l'émergence d'un joint de grains sur une surface, il se forme à l'équilibre un sillon, suivant l'arête duquel les surfaces des deux grains forment un angle dièdre $\psi = 2.\theta$, donné par l'équilibre des tensions superficielles $\gamma_g = 2.\gamma_s.\cos\theta$. Les équations de Mullins doivent être résolues avec la condition initiale $z(x,0) = 0$ et la condition aux limites $\partial z(0,t)/\partial x = \cot \text{an} \theta$.

a) Evaporation-condensation dans le vide

L'Equation 20 n'est autre que l'équation de Fourier ; ses solutions analytiques sont répertoriées pour un grand nombre de cas. Ici :

$$z(x,t) = -2.\cot \text{an} \theta.(A't)^{1/2} .\text{ierfc} \left[x/2(A't)^{1/2} \right] \quad \text{Équation 25}$$

La forme du profil ne dépend que de θ . La profondeur du sillon varie comme la racine carrée du temps :

$$z(0,t) = 1,13.\cot \text{an} \theta.(A't)^{1/2} \quad \text{Équation 26}$$

b) Diffusion superficielle

L'Equation 12 avec les mêmes conditions aux limites que ci-dessus, plus la condition additionnelle de courbure faible, requiert la transformation de Laplace. On trouve :

$$z(x,t) = \cot \text{an} \theta.(Bt)^{1/4} .F \left[x/(Bt)^{1/4} \right] \quad \text{Équation 27}$$

où $F(u)$ peut être développée en série entière de $u=x/(Bt)^{1/4}$. Le profil présente un épaulement de part et d'autre du joint (du fait de la conservation de matière, ce qui n'est pas le cas de l'évaporation-condensation qui conduit à des profils plats de part et d'autre du sillon). On obtient un profil universel, ne dépendant que de θ , en coordonnées réduites $z(Bt)^{-1/4}$ vs. $X(Bt)^{-1/4}$. On en déduit la profondeur d du sillon ($d = z_{\max.} - z_{\min.}$) et la largeur W (distance séparant les sommets des deux épaulements) (cf. Figure 4) :

$$d = 0,973.\cot \text{an} \theta.(Bt)^{1/4} \quad \text{et} \quad W = 4,6.(Bt)^{1/4} \quad \text{Équation 28}$$

c) Diffusion en volume (ou évaporation-condensation en atmosphère gazeuse)

Ce cas est le plus difficile à traiter. Selon Mullins, on obtient :

$$d = 1,01.\cot \text{an} \theta.(Ct)^{1/3} \quad \text{et} \quad W = 5.(Ct)^{1/3} \quad \text{Équation 29}$$

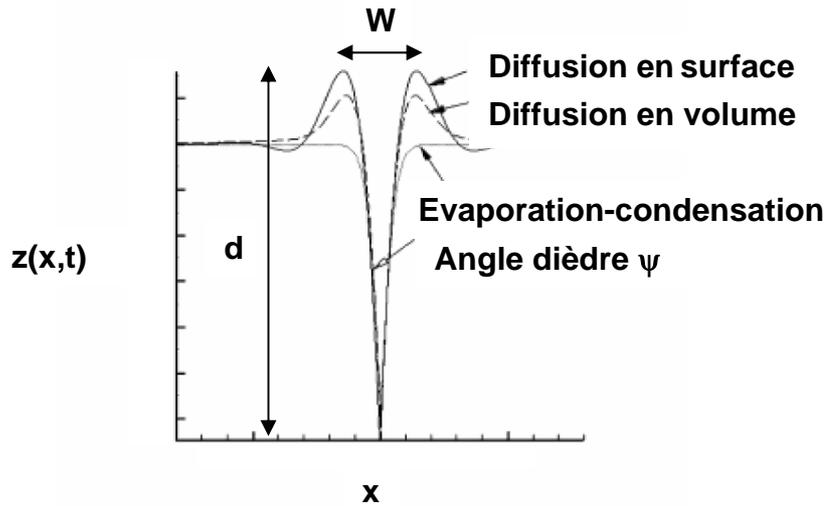


Figure 4 : Profils obtenus par les équations de Mullins d’un joint de grains symétrique et pour une énergie de surface isotrope

Tous les résultats concernant un sillon intergranulaire sont résumés dans le **Tableau 1** :

Mécanisme de transport de matière	Volume	Surface	Evaporation-Condensation (atmosphère gazeuse)
Exposant n caractéristique de la cinétique	1/3	1/4	1/3
Coefficient	$C = \frac{D_v \cdot \gamma_s \cdot \Omega}{kT}$	$B = \frac{n_s \cdot D_s \cdot \gamma_s \cdot \Omega^2}{kT}$	$A = \frac{n_g \cdot D_g \cdot \gamma_s \cdot \Omega^2}{kT}$
Largeur de sillon W	$W = 5 \cdot (C \cdot t)^{1/3}$	$W = 4,6 \cdot (B \cdot t)^{1/4}$	$W = 5 \cdot (A \cdot t)^{1/3}$
Profondeur de sillon d	$d = 1,01 \cdot \cot \theta \cdot (Ct)^{1/3}$	$d = 0,973 \cdot \cot \theta \cdot (Bt)^{1/4}$	$d = 1,01 \cdot \cot \theta \cdot (At)^{1/3}$
Vitesse de gravage dW/dt	$\left(\frac{dW}{dt}\right)_v = \frac{5^3 \cdot D_v \cdot \gamma_s \cdot \Omega}{W^2 \cdot kT}$	$\left(\frac{dW}{dt}\right)_s = \frac{(4,6)^4 \cdot n_s \cdot D_s \cdot \gamma_s \cdot \Omega^2}{W^3 \cdot kT}$	$\left(\frac{dW}{dt}\right)_g = \frac{5^3 \cdot n_g \cdot D_g \cdot \gamma_s \cdot \Omega^2}{W^2 \cdot kT}$

Tableau 1 : Expression du coefficient caractéristique de la diffusion et des vitesses de gravage pour les différents mécanismes de transport de matière dans un solide (Ω : volume molaire, γ_s : tension superficielle, n_s : nombre d’atomes par unité de surface= δ/Ω , n_g : nombre d’atomes de métal vapeur par unité de volume de gaz au-dessus d’une surface plane, D_g, D_v, D_s : respectivement les coefficients d’auto-diffusion dans les gaz, en volume et en surface)

I.4 Actions simultanées

Mullins a donc été le premier à développer rigoureusement une théorie de la formation des sillons dans laquelle le transport des atomes peut être soit par évaporation-condensation, soit par diffusion en volume, soit par diffusion en surface. Comme nous venons de la voir, il a montré que le sillon se développe avec une dépendance non linéaire du temps, mais proportionnellement avec $t^{1/2}$, $t^{1/3}$, et $t^{1/4}$,

respectivement. Cependant, les trois types de diffusion peuvent apparaître simultanément, cela dépend de la pression de vapeur, des valeurs des coefficients de diffusion et des distances de diffusion. En terme expérimental, le temps et la température de traitements thermiques sont déterminants.

Dans le cas d'une action simultanée de différents mécanismes, Mullins et Shewmon⁷ ont considéré que le transport résultant observé est la somme des transports de matière associés à chacun des mécanismes. Il en résulte qu'il est possible d'envisager la vitesse d'élargissement du sillon dW/dt comme étant la somme des vitesses relatives à chaque mécanisme considéré comme seul. Ceci se traduit par la relation :

$$\left(\frac{dW}{dt}\right) = \left(\frac{dW}{dt}\right)_s + \left(\frac{dW}{dt}\right)_v + \left(\frac{dW}{dt}\right)_{ec} \quad \text{Équation 30}$$

Cette relation exprime l'indépendance des divers mécanismes et indique que le phénomène observé est gouverné par le processus le plus rapide.

Les conditions expérimentales du recuit permettent d'éliminer certains processus évoqués. Ainsi, il est possible de négliger l'évaporation-condensation en travaillant à basse température (la référence à T_f , température de fusion est variable suivant les auteurs, nous pouvons citer $T \leq 0,5.T_f$). Pour des températures plus proches de T_f , il est possible d'éviter la condensation des atomes évaporés en plaçant au voisinage de la surface une paroi froide. Alors intervient un processus négligé dans tout le développement théorique précédent : l'évaporation sans recondensation. Cette évaporation intervient presque toujours, et ceci assez loin du point de fusion. Pour que les résultats ne soient pas modifiés, il est nécessaire de supposer que celle-ci retire une épaisseur uniforme à la surface quelle que soit l'abscisse considérée (cela revient à négliger tout « effet de pointe » d'une évaporation) ; la surface est alors simplement translatée selon l'axe z. Précisons qu'aucune expérience n'a confirmé ou infirmé cette hypothèse ; il faudra donc essayer de se situer dans une gamme de température où l'évaporation est la plus faible possible⁸.

Au début de la formation des sillons, quand la largeur du sillon est petite, la diffusion de surface domine alors qu'à des temps plus longs, la diffusion en volume et l'évaporation-condensation deviennent importantes. Si l'on considère qu'on se place à des températures telles que l'évaporation-condensation n'a pas lieu, il reste à étudier le cas où la diffusion en surface et en volume opèrent simultanément.

Le profil d'un joint de grain évoluant sous l'action simultanée de la diffusion de surface et de volume a été étudié par Mullins et Shewmon⁷. Ils montrent que la largeur W du joint peut être mis en relation avec la largeur W_s de ce même joint creusé uniquement par la diffusion superficielle :

$$\alpha W - \frac{(\alpha W)^2}{2} + \frac{(\alpha W)^3}{3} - \ln(1 + \alpha W) = \frac{(\alpha W_s)^4}{4} \quad \text{Équation 31}$$

$$\text{où } \alpha = \frac{D_v}{2,4.D_s.\Omega^{1/3}} \text{ et } W_s = 4,6.(Bt)^{1/4}$$

En remplaçant α et W_s dans l'Équation 31, on obtient une équation transcendendale en D_s . Cette équation peut-être résolue par itération, on obtient D_s , sous réserve de connaître γ_s et D_v .

Cette façon de faire est satisfaisante lorsque la diffusion de surface est prédominante, car le terme exponentiel dans cette expression gaussienne, qui est égal à la courbure du sillon à l'origine, est calculé à partir du profil développé par diffusion de surface seulement. Ceci implique que la

contribution de la diffusion en volume sur le profil du sillon est petite par rapport à celle de la diffusion en surface.

Srinivasan et al.⁹ proposent alors une méthode pour obtenir D_s et D_v à la fois, sans procédure itérative :

Ils nomment p un paramètre adimensionnel mesurant l'importance relative des deux modes de transport de matière.

$$p = \frac{C'.t^{1/4}}{B^{3/4}} = \left[\frac{(C'.t)^{1/3}}{(B.t)^{1/4}} \right]^3 \quad \text{Équation 32}$$

avec $C' = k.C = \frac{D_v \cdot \gamma_s \cdot \Omega}{T}$, et avec B et C , les coefficients définis précédemment caractéristiques dans la théorie de Mullins de la diffusion en surface et en volume respectivement.

Quand p tend vers zéro, la diffusion superficielle est la seule opérante. Le profil d'un joint peut alors être décrit par l'Équation 33:

$$z(x,t) = m.(Bt)^{1/4} \left[Z_0(u) + \sum_1^{\infty} p^n . Z_n(u) \right] \quad \text{Équation 33}$$

$$\text{avec } u = \frac{x}{(Bt)^{1/4}}$$

Après calculs, on obtient une largeur de joint de grain W en fonction des coefficients B et C :

$$W(b,c,t) = \sum_{n=0}^6 C_n . c . b^n . t^{(n+1)/4} \quad \text{Équation 34}$$

avec $b = k.C.B^{-3/4}$ et $c = B^{1/4}$

En obtenant alors expérimentalement N courbes de W en fonction du temps à N températures différentes, on peut déterminer b et c en minimisant l'écart-type moyen :

$$m.s.d. = \frac{1}{N} \sum_i [W_i - W(c,b,t_i)]^2 \quad \text{Équation 35}$$

Finalement, des coefficients b et c , on remonte aux coefficients B et C puis aux coefficients de diffusion D_s et D_v .

I.5 Profils asymétriques

Pour des petits sillons (typiquement de l'ordre de 10 μm), la diffusion de surface est le mécanisme responsable du grossissement du sillon. Le modèle de Mullins contient de sérieuses simplifications. Notamment, l'angle dièdre ψ ($= 2.\theta$) formé à la base d'un sillon est constant au cours de la

prolongation des temps de recuit et sa valeur est déterminée par une simple équation de Young (Equation 2). Le sillon a de faibles pentes (ce qui implique $\gamma_g/2\gamma_s \ll 1$). De plus, la surface libre est considérée isotrope, la seule force motrice de la diffusion de surface est le gradient de surface. C'est l'hypothèse la plus forte dans la théorie de Mullins.

1.5.1 Anisotropie de l'énergie de surface

Si il y a anisotropie des surfaces, le profil du joint de grain décrit par Mullins est fortement affecté. Il peut devenir très asymétrique au cours du temps et surtout, dans la plupart des cas, il présente des facettes plates et singulières dans la région basse du sillon :

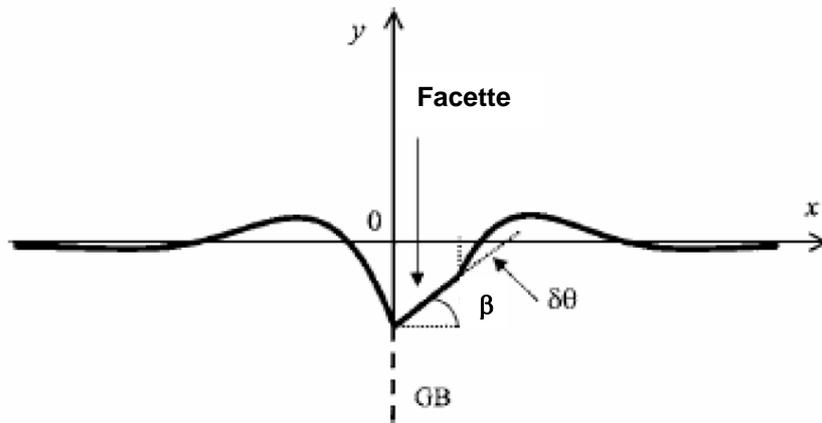


Figure 5 : Représentation schématique du profil d'un joint de grain présentant une facette

Plusieurs études ont été menées afin de comprendre et de quantifier la différence entre l'évolution des profils des joints de grain obtenue dans le cas isotropique et anisotropique. Ce sont les plans de basses énergies qui seront préférentiellement exposés pour donner lieu à la formation d'une facette. La présence d'une facette provoque une réduction très nette du gravage du joint de grain.

Klinger et Rabkin¹⁰ ont montré que la courbure de la surface est alors difficilement mesurable quand une facette commence à se former. Ils ont proposé un modèle prenant en compte la présence d'une facette et calculé plusieurs profils de joints de grains facettés pour divers ratios énergie de surface γ_s / énergie de joint de grain γ_g et diverses inclinaisons de facettes : le cas (a) correspond à une facette dont la pente est plus faible que la pente de la surface dite non singulière (contenant la facette), le cas (b) correspond à une surface non singulière de pente négative et le cas (c) correspond à une surface non singulière de pente positive mais plus faible que la pente de la facette.

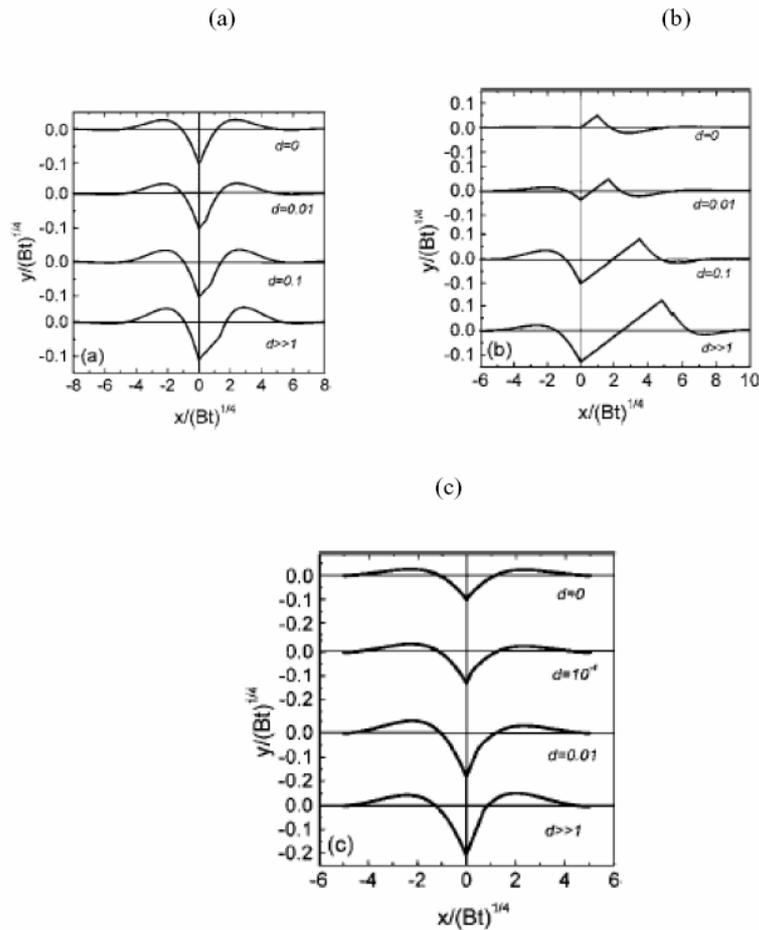


Figure 6 : Profils calculés de joints de grains facettés (où $d = D_{ss}/D_s$ où D_s : coefficient de diffusion de surface et D_{ss} : coefficient de diffusion de surface de la facette) ; (a) $\gamma_g=0,45\gamma_s$ et $\beta=3^\circ$; (b) $\gamma_g=0,3\gamma_s$ et $\beta=3^\circ$; (c) $\gamma_g=0,45\gamma_s$ et $\beta=15^\circ$

Ils remarquent que dans le cas où l'anisotropie est grande, la formation de facette est favorisée lorsque l'inclinaison de la surface singulière (non facettée) est faible. Un critère de sélection énergétique est suggéré : un joint de grain non facetté se développe toujours préférentiellement à un joint de grain de type (a), cependant, un joint de grain de type (b) ou (c) peut être énergétiquement plus favorable qu'un joint de grain non facetté, ceci dépend du degré d'anisotropie et de la surface singulière.

Sachenko et al.¹¹ ont également regardé divers possibilités de « facettage », et ils observent que pour des facettes de type (c), le profil du joint est effectivement asymétrique et que le gravage du joint est très lent, ce qui indique une diffusion plus lente que celle décrite par Mullins. Ils suggèrent que le coefficient de diffusion d'une surface facettée ainsi est négligeable face à celui d'une surface singulière.

Xin et Wong¹² montrèrent que quand l'angle β (angle complémentaire de θ) est bien inférieur à l'angle σ (angle entre la normale de la facette formée et de la direction z , cf. figure ci-dessous), alors il n'y a pas formation de facettes malgré une énergie de surface anisotrope, le profil du joint de grain est alors similaire à celui obtenu dans un cas où l'énergie de surface est isotrope, cependant la vitesse de gravage est réduite par un facteur qui dépend du degré d'anisotropie et qui induit donc des erreurs sur

l'évaluation des coefficients de diffusion par la théorie de Mullins. Le modèle isotropique surestime dans ce cas le coefficient de diffusion calculé. Xin et Wong propose alors d'appliquer un facteur correctif à D_s pour prendre en compte l'anisotropie de surface.

Par contre, lorsque l'angle β augmente, une, deux voire trois facettes peuvent apparaître.

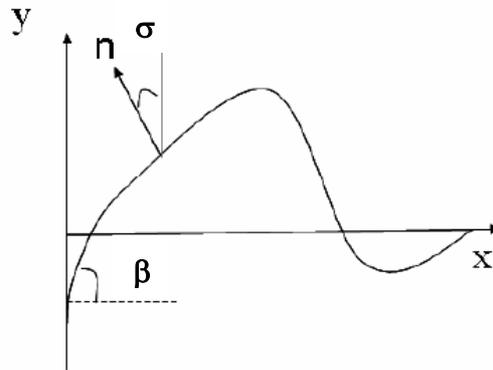


Figure 7 : Profil de joint de grain modélisé par Zhang et Wong¹²

1.5.2 Joint de grain vertical

Un autre facteur que l'anisotropie de l'énergie de surface peut donner lieu à des profils asymétriques. Quand un joint de grain vertical se termine sur une surface libre horizontale, le sillon se creuse avec le temps mais le joint de grain ne se déplace pas. Cependant, un joint de grain est rarement perpendiculaire à la surface libre ; dans la plupart des cas, il est donc incliné. Alors, le gravage du joint de grain est accompagné de la migration de celui-ci, comme il est représenté sur la figure ci-dessous :

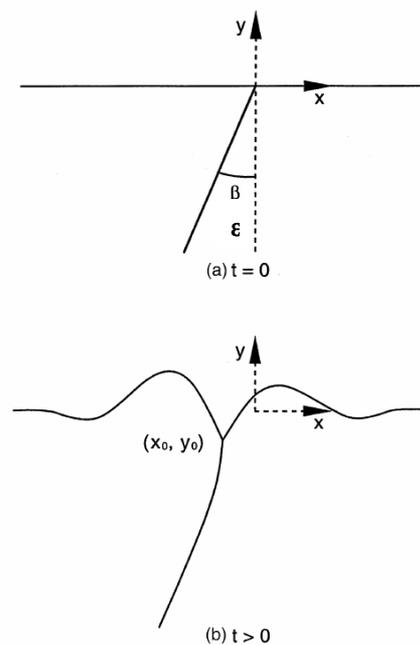


Figure 8 : Représentation d'un joint de grain incliné au temps $t=0$ (a) et $t>0$ (b), la base du joint de grain se situe alors en $(x_0 ; y_0)$

Au temps $t > 0$, le sillon se forme au point de triple de la surface. En même temps, le joint de grain étant incliné, il migre pour réduire son énergie de surface. La combinaison de ces deux phénomènes est peu étudiée en détails.

Mullins¹³ a développé analytiquement l'évolution d'un profil de joint de grain migrant à une vitesse constante. Il en retira que si l'inclinaison du joint ε est inférieure à $\beta/12$ (β angle complémentaire de θ), le joint de grain ne migre pas.

Zhang et Wong¹⁴ ont développé un modèle prenant en compte une diffusion de surface opérante et une inclinaison initiale $\varepsilon \ll 1$ du joint de grain (conduisant à une migration de celui-ci pas forcément constante). Ils distinguent alors deux régimes dans l'évolution des sillons : un premier régime, très court, où le profil du joint de grain reste symétrique et suit la loi en temps définie par Mullins ($t^{1/4}$), puis un second où il tend à devenir asymétrique avec une évolution en $t^{1/2}$. Cependant, si $\varepsilon < \beta/12$, l'évolution du joint reste en $t^{1/4}$.

Yang¹⁵ a également mené une étude numérique pour considérer, dans le cas d'une diffusion en volume, l'effet supplémentaire de la migration du joint de grain. Il prend en compte le fait que la vitesse de migration peut être non constante. Il montre qu'alors, le joint de grain se développe asymétriquement au cours du temps et que cette asymétrie est d'autant plus marquée que la vitesse de migration est importante.

I.6 Les méthodes d'étude de la diffusion superficielle

Une étude de diffusion superficielle consiste le plus souvent à déterminer le coefficient de diffusion D_s et par là accéder aux énergies de formation et de migration du défaut responsable de la diffusion. De nombreuses expériences ont permis de mettre en évidence la mobilité des atomes et des molécules sur les surfaces cristallines.

La microscopie à émission de champ est utilisée depuis plus de 10 ans, c'est la technique la plus commune pour étudier la diffusion superficielle. D'autres méthodes comme l'utilisation de radio-traceurs ou de la topographie peuvent également être employées. Mais la technique la plus performante aujourd'hui est la microscopie à force atomique.

Selon la méthode utilisée et le phénomène observé, l'information obtenue diffère :

- Radio-traceurs $\rightarrow \gamma_s \cdot D_s \cdot \delta$
- Microscopie à émission de champ $\rightarrow \gamma_s \cdot D_s \cdot \delta$
- Microscopie à force atomique $\rightarrow \gamma_s \cdot D_s$

Remarquons donc que D_s n'est jamais obtenu seul, quelle que soit la méthode (γ_s : énergie de surface, δ : épaisseur de la zone de diffusion). Pour éviter de prendre en compte l'épaisseur de la zone de diffusion qui est difficilement mesurable, il semble donc que la microscopie à force atomique soit la méthode la plus confortable. De plus, elle combine la possibilité de scanner de relative large surface avec une résolution atomique dans la direction verticale. Cela permet de déterminer θ , W et d avec une très bonne précision, non atteinte par les autres techniques.

I.7 Diffusion dans les zircons

Les mécanismes de frittage sont fonctions du composé, de l'arrangement, de la température, de la pression et de la phase de frittage.

Les différents types de diffusion :

Les mécanismes de frittage étant thermiquement activés, la température de traitement thermique est un facteur très important.

Les mécanismes de frittage en volume ont une énergie d'activation plus importante que les mécanismes en surface ou aux joints de grains. La diffusion des défauts en volume est donc peu souvent le mécanisme prépondérant sauf dans le cas de matériaux contenant beaucoup de lacunes. A haute température de frittage, i.e. pour un rapport température de frittage / température de fusion proche de 1, ce mécanisme peut par contre être prépondérant après l'arrêt des mécanismes de surface par modification de la surface.

La température de fusion de la zircone pure comme de la zircone stabilisée est de l'ordre de 2700°C. Les températures mises en jeu dans notre étude (1100 à 1400°C) sont donc relativement faibles comme températures de frittage avec un rapport température de frittage / température de fusion entre 0,5 et 0,6. A basse température de frittage, les mécanismes de faible énergie d'activation, donc les mécanismes de surface, seront favorisés.

La diffusion en surface est en effet généralement le mécanisme de début de frittage, du fait de sa faible énergie d'activation par rapport aux autres mécanismes. Ce mécanisme intervient aussi en collaboration avec la diffusion aux joints de grains, pour réorganiser la matière provenant des joints de grains arrivant aux ponts.

Le mécanisme d'évaporation/condensation est très dépendant de la température car la pression de vapeur saturante est très sensible à la température. La cinétique de ce mécanisme est lente et il possède une grande énergie d'activation car il demande deux transformations d'état. Le gaz environnant les grains est très important car il peut modifier considérablement la pression de vapeur saturante¹⁶. Une atmosphère favorable à l'évaporation et une poudre très fine présentant une très grande surface libre sont des facteurs favorisant ce mécanisme. Un indice de la présence de ce mécanisme est la diminution de la masse qui indique une perte de matière suite à l'évaporation.

Le frittage des barrières thermiques :

Le frittage peut modifier les propriétés thermophysiques des dépôts barrières thermiques.

La phase de frittage est un indicateur de l'évolution et de l'avancée du frittage : évolution de la porosité, croissance des grains et vitesse de frittage.

Comme présenté dans le chapitre II, trois stades de frittage correspondant à trois évolutions de la microstructure peuvent être définis :

- stade initial : création des ponts entre les colonnes,
- stade intermédiaire : création d'un réseau de pores aux joints de grains et transformation de la forme des grains,
- stade final : fermeture du réseau de pore, croissance des grains et densification.

Les dépôts céramiques pour barrières thermiques ne sont pas constitués de poudres mais de colonnes, de structure cylindrique, de hauteur l'épaisseur du dépôt. La surface libre est donc très réduite par rapport à une céramique pulvérulente. Les mécanismes de surface devraient donc être très réduits.

Nous avons donc actions de deux effets contraires, l'un limitant les mécanismes de surface (une structure cylindrique) par rapport aux mécanismes en volume, l'autre favorisant les mécanismes de surface (un rapport température de frittage / température de fusion faible).

Le frittage des dépôts:

Les résultats expérimentaux de plusieurs auteurs^{17,18,19} montrent des transformations structurales après maintien des dépôts de zircons yttriés à des températures comprises entre 1100°C et 1500°C :

- Frittage des barbules dès les basses températures (1100 ou 1200°C) ;
- Modification des surfaces des colonnes (lissage des têtes de colonnes) et création des ponts avec croissance des joints de grains ;
- Frittage des colonnes par un mécanisme avec retrait (faïençage des dépôts) ;
- Densification des colonnes.

Le frittage des barbules (les barbules s'associent et forment des lignes de pores au bord des colonnes formant le dépôt) dès les basses températures (dès 1100 ou 1200°C) est possible à cause de la forte courbure au niveau des barbules et des contacts barbules-colonnes et de la faible taille des espaces entre barbules. Ce frittage est amorcé par la diffusion en surface mais la diffusion aux joints de grains peut intervenir dès la formation des contacts entre barbules, son coefficient de diffusion à 1100°C étant supérieur à celui de la diffusion de surface pour la zircone.

Le lissage des têtes de colonnes implique une diffusion de surface. La création des ponts entre colonnes, par le mécanisme d'instabilité de Rayleigh et/ou par la sphéroïdisation des pointes, nécessite également une diffusion en surface. La diffusion aux joints de grains peut intervenir une fois les ponts entre colonnes apparus.

Le faïençage des dépôts implique un frittage par un mécanisme avec retrait. La diffusion aux joints de grains étant beaucoup plus importante que la diffusion en volume, il est supposé que le mécanisme avec retrait responsable du faïençage est la diffusion aux joints de grains.

La densification des colonnes est possible par diffusion en volume et reste limité par rapport aux autres mécanismes. La coalescence des petits pores intracolonnaires pour former des gros pores intracolonnaires est due à ce mécanisme de diffusion en volume.

Le scénario de la phase initiale du frittage des barbules/colonnes pourrait être décrit ainsi :

- Création des ponts entre colonnes par diffusion de surface, pas de diffusion aux joints de grains puisqu'il n'y a pas de ponts entre les barbules/colonnes ;
- Croissance des ponts par diffusion aux joints de grains et diffusion de surface, et lissage des têtes de colonnes par diffusion de surface ;
- Limitation de la diffusion de surface due à l'augmentation des rayons de courbure ;
- Limitation de la diffusion aux joints de grains due à l'augmentation de l'énergie des joints de grains (taille, ségrégation...) ce qui stoppe la croissance des ponts.

Le frittage beaucoup plus rapide des barbules peut être expliqué par leur faible taille et la forte courbure de leur extrémité qui favorise la diffusion de surface, donc la création des ponts, et la croissance des ponts entre barbules, donc la transformation des pores interbarbules.

La diffusion de surface de la zircone yttriée :

Beaucoup de données concernant la diffusion du système zircone yttriée sont publiées dans la littérature. Les valeurs des coefficients de diffusion et des énergies d'activation sont résumées dans le tableau suivant :

Matériau	T°(°C)	Ion	Diffusion en volume		Diffusion aux joints de grains		Diffusion en surface		Ref
			$D_v = D_{0v} \cdot \exp(-E_{av} / RT)$		$\delta D_{gb} = D_{0gb} \cdot \exp(-E_{agb} / RT)$		$D_s = D_{0s} \cdot \exp(-E_{as} / RT)$		
			$D_{0v} (cm^2/s)$	$E_{av} (kJ/mol)$	$D_{0gb} (cm^3/s)$	$E_{agb} (kJ/mol)$	$D_{0s} (cm^3/s)$	$E_{as} (kJ/mol)$	
2,8Y - PSZ	700-1200	O ²⁻	1,55.10 ⁻⁰²	120	-	-	-	-	20
9,5Y-FSZ	290-1100	O ²⁻	0,1.10 ⁻⁰²	86	-	-	-	-	21
3Y-PSZ	900-1050	Zr ⁴⁺	-	-	-	-	165	531	22
3Y-PSZ	1150-1750	Zr ⁴⁺	1,2.10 ⁺⁰⁴	610	29	506	-	-	23
8Y-PSZ	1150-1750	Zr ⁴⁺	22.10 ⁻⁰²	460	1,5.10 ⁻⁰⁶	309	-	-	23
9,5Y-FSZ	1200-1500	Zr ⁴⁺	9,3.10 ⁻⁰²	461	-	-	-	-	20
16Y - FSZ	1500-2100	Zr ⁴⁺	3,1.10 ⁻⁰²	391	1,5.10 ⁻⁰⁶	309			24
9,5Y-FSZ	1200-1500	Y ³⁺	24,8.10 ⁻⁰²	462	-	-			20
16Y - FSZ	1500-2100	Y ³⁺	27.10 ⁻⁰²	423	1,2.10 ⁻⁰⁶	293			24

Tableau 2 : Coefficients de diffusion dans la zircone (avec PSZ : zircone partiellement stabilisée, FSZ : zircone cubique complètement stabilisée, le nombre indique le % molaire en yttrine)

Il est souvent dit dans la littérature que la diffusion de surface est le mécanisme de transport de matière dominant dans la zircone à basse température. Akash et Mayo²² l'ont par exemple montré dans le cas de zircone partiellement stabilisée (le transport des ions Zr⁴⁺ au niveau des cols formés entre deux grains de poudres sphériques a été observé entre 870 et 1050°C). Des observations au microscope électronique en transmission à 890°C ont également montré que la diffusion de surface était le phénomène prépondérant pour la disparition des pores entre des grains nanocristallins de poudres de zircones (Rankin et al.²⁵).

D'après Standard et al.²⁶, la diffusion du zirconium est la plus lente et contrôle le frittage. Cependant, d'après l'ensemble de ces données, les vitesses de diffusion de l'yttrium sont très proches (en effet, les cations sont sur le même réseau, ils ont donc des coefficients de diffusion voisins) donc un contrôle du frittage par les ions zirconium n'est pas si évident.

Le frittage est contrôlé par le mécanisme présentant la diffusion la plus rapide pour l'élément contrôlant le frittage, ici donc les cations. Nous pouvons alors voir, qu'entre 1000 et 1500°C, le frittage est effectivement contrôlé par la diffusion en surface comme exposé plus haut.

En fait, la théorie de Mullins est fondée sur une approximation où l'on considère simplement les molécules composant le système étudié et non les cations et les anions. En conséquence, le coefficient de diffusion de surface calculé par cette méthode est seulement une moyenne indicative de la cinétique de la diffusion de surface dans le système considéré dans lequel les différents éléments diffusent simultanément. Il n'en reste pas moins que l'espèce limitante est la plus lente.

Le tableau suivant regroupe deux résultats récents concernant l'étude par gravage thermique de la diffusion de surface à 1200°C de la zircone yttrée :

Matériau	Type de diffusion	D_s à 1200°C en $m^2.s^{-1}$	Méthode	Références
7YSZ (t') Dépôt EBPVD	surface	$1,9.10^{-16}$ (W) $5,7.10^{-16}$ (d)	Gravage thermique joints de grains	Gandhi et Levi (2005) ²⁷
ZrO ₂ -14,8%YO _{1.5} Bicristal cubique	surface	$2,7.10^{-16}$ (d)	Gravage thermique Joints de grains	Nassirou et Heuer (2004) ²⁸

Tableau 3 : Coefficients de diffusion de surface de la zircone yttrée obtenue par différentes méthodes de gravage thermique (obtenus à partir de la mesure de W, la largeur du sillon ou de d, la hauteur du sillon)

Dans la mesure du possible, nous comparerons donc nos résultats avec ces derniers, obtenus également par la théorie de Mullins et représentant donc un coefficient de diffusion de surface moyen.

II Mise en place d'un suivi de joints de grain par AFM / EBSD

Nous avons donc mis en place le gravage thermique de joints de grains à l'aide d'un microscope à force atomique pour obtenir les coefficients de diffusion de surface de nos matériaux denses. Les différentes étapes du suivi des joints de grains avec le temps de recuit appliqué sont décrites dans la figure suivante :

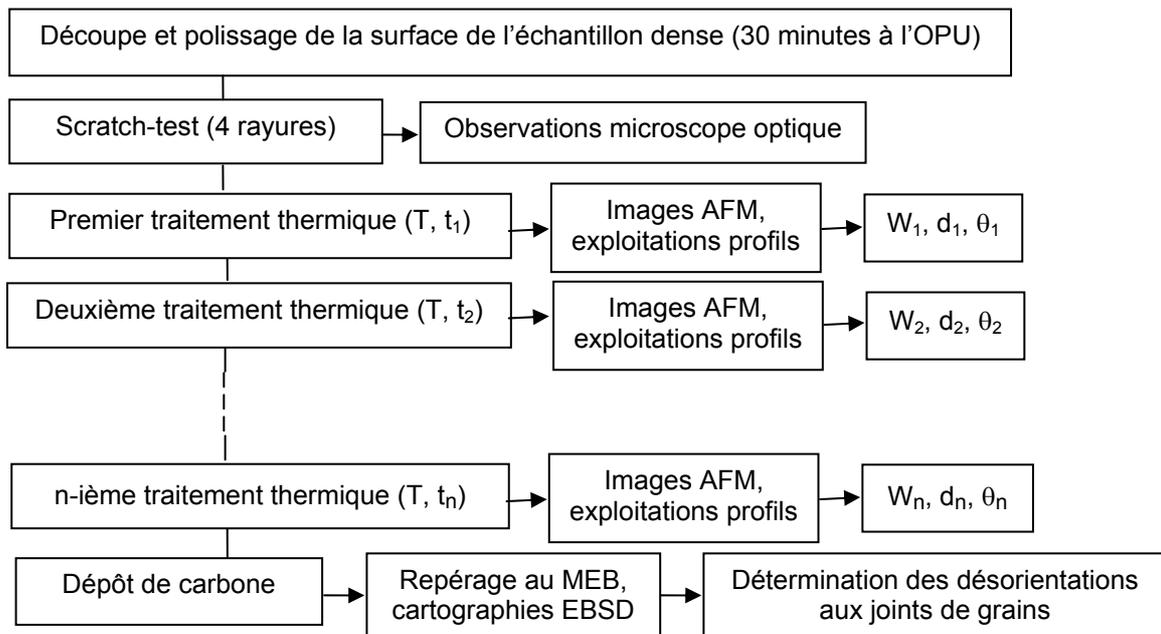


Figure 9 : Les différentes étapes du suivi de l'évolution d'un joint de grain par gravage thermique

Après le dernier traitement thermique, nous obtenons l'évolution des profils des joints de grains en fonction du temps ($W(t)$ ou $d(t)$). De cette évolution, nous pouvons connaître le type de diffusion opérante et calculer ensuite le coefficient de diffusion associé en utilisant la théorie de Mullins. Pour utiliser cette théorie, certaines hypothèses doivent être respectées, et notamment, l'énergie de surface doit être isotrope. Pour vérifier cette hypothèse, nous effectuons des cartographies EBSD pour obtenir les désorientations aux joints de grains.

Dans une première partie, les deux techniques, AFM et EBSD, sont présentées. C'est à partir de contraintes liées à ces techniques que nous avons défini les différentes étapes du suivi de joint de grain.

Puis, dans les parties suivantes, les différentes étapes sont présentées en détails.

II.1 Généralités sur l'AFM et l'EBSD

II.1.1 AFM

La microscopie à force atomique²⁹ (AFM) est l'une de ces nouvelles microscopies dites de proximité, ou encore à champ proche, basées sur l'interaction entre une pointe-sonde et la surface de l'échantillon. Sa mise au point a suivi celle du microscope à effet tunnel et ses performances relatives à l'imagerie de la topographie des surfaces sont très similaires à celles de ce dernier. Toutefois, comme le vecteur de l'information est non plus le courant tunnel mais une force, l'AFM est capable de

faire des images de surfaces isolantes, ce qui constitue un très gros avantage. Le grand intérêt de ce microscope est également lié au fait que c'est une sonde d'analyse locale qui permet d'obtenir des images tridimensionnelles de la topographie des surfaces avec une très haute résolution spatiale et verticale, pouvant atteindre le nm. L'AFM permet de mesurer ou d'imager des forces électromagnétiques entre surfaces sur une échelle de longueur de 10^{-10} à 10^{-7} m. Quelques unes des forces les plus communément mesurées incluent les forces de van der Waals, les forces répulsives, les forces électrostatiques et magnétiques, les forces adhésives et les forces de friction.

II.1.1.1 Le principe de l'AFM :

Dans cette partie, nous rappelons les fondements et principes du microscope à force atomique. Sa fonction première est l'imagerie topographique tridimensionnelle de surface avec une très haute résolution spatiale et verticale, pouvant atteindre la résolution atomique. Il peut être considéré comme un profilomètre ou un rugosimètre à l'échelle nanométrique. Cette microscopie à champ proche utilise une pointe, la sonde, qui balaye la surface de l'échantillon, à une distance de quelques angströms, sous un asservissement contrôlé par des céramiques piézo-électriques. Le principe de fonctionnement est basé sur le principe du balayage et de la rétroaction de cette pointe au-dessus de la surface à observer. La pointe est montée à l'extrémité d'un microlevier (cantilever en anglais) très flexible et de faible masse. Plusieurs types de forces s'exercent entre la pointe et les atomes de la surface. Pour obtenir une image tridimensionnelle de la surface du matériau à observer, l'échantillon est déplacé sous la pointe à l'aide de trois céramiques piézo-électriques ou par un tube cylindrique piézo-électrique dont les contractions et les dilatations assurent son déplacement dans les trois directions de l'espace. La force d'interaction pointe-surface variant de place en place, on observe une déviation de la pointe. Celle-ci, via la déflexion du microlevier, est mesurée à l'aide d'un système de détection. La détection est obtenue par la déflexion d'un faisceau laser sur le dessus du microlevier. Le faisceau est émis par une diode laser (puissance 1 mW). Il est focalisé sur le dessus du microlevier et réfléchi vers un photodétecteur à deux quadrants (ou quatre si l'on veut détecter les mouvements de torsion du microlevier) permettant de mesurer les variations d'intensités liées au déplacement en z du microlevier.

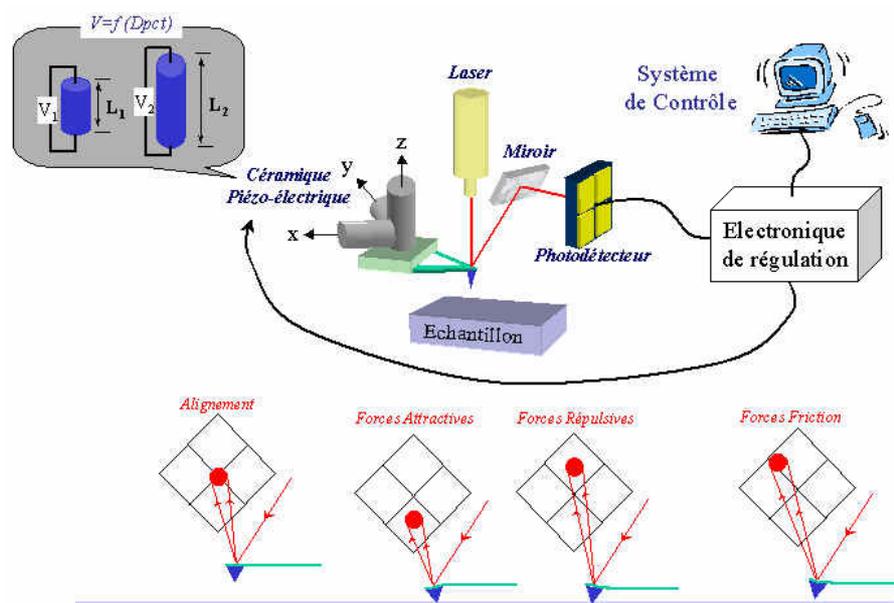


Figure 10 : Représentation schématique du principe de l'AFM

II.1.1.2 Microlevier et pointe

Le microlevier fait office de ressort dont la forme est soit rectangulaire soit en « V » (**Figure 11**). Pour son bon fonctionnement, il doit remplir les conditions suivantes³⁰ :

- sa constante de raideur k doit être assez petite pour qu'une faible interaction entre la pointe et l'échantillon puisse être détectée
- sa fréquence de résonance ω_0 doit être élevée pour minimiser la sensibilité aux vibrations extérieures

Actuellement, les microleviers du commerce sont fabriqués en nitrure de silicium, en silicium pur ou en oxyde de silicium par des techniques de photolithographie. Ils ont des constantes de raideur dans le domaine 0,1-1 N/m et des fréquences de résonance entre 10 et 100 kHz.

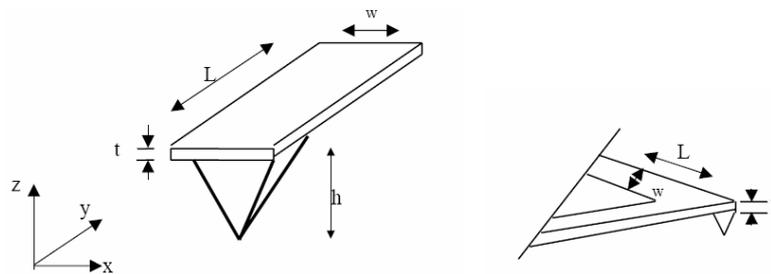


Figure 11 : Microleviers de longueur L , de largeur W et d'épaisseur t ; à gauche un microlevier rectangulaire et à droite un microlevier en forme de « V »

Le microlevier porte à son extrémité une pointe très fine dont la qualité est extrêmement importante pour la résolution. Initialement, la pointe était constituée d'un petit diamant collé à l'extrémité du bras de levier. Actuellement, la pointe est fabriquée en même temps que le microlevier. Les pointes les plus répandues sont en Si_3N_4 . Elles ont une forme pyramidale avec une extrémité en forme de calotte sphérique. On trouve également des pointes de forme conique en SiO_2 . La forme conique permet d'avoir des pointes plus fines³¹.

Pour sonder nos échantillons, nous avons utilisé une pointe en Si_3N_4 , de forme pyramidale (de rayon de courbure 20 nm et d'angle de cône 25°), portée par un microlevier rectangulaire ($k = 42$ N/m, $\omega_0 = 320$ kHz, $L = 125$ μm et $W = 30$ μm). Nous avons également fait des essais avec des pointes plus fines de forme conique (de rayon de courbure 10 nm et d'angle de cône 15°) afin d'évaluer l'erreur éventuellement commise sur nos images. Ceux-ci ont montré que les pointes de forme pyramidale que nous possédons apportent une résolution suffisante pour obtenir les profils de joints de grains de nos matériaux.

II.1.1.3 Modes de fonctionnement

Comme nous l'avons déjà dit, les forces d'interactions entre la pointe et la surface sont diverses et les modes de fonctionnement de l'AFM en dépendent. Nous nous limiterons à deux classes de forces d'interaction : l'attraction due aux forces de Van der Waals et la répulsion entre nuages électroniques. A partir de ces deux types d'interactions ont été développés deux types de microscope à force atomique : le microscope à force atomique « résonnant » et le microscope à force atomique « répulsif »³².

Mode contact :

Quand la pointe et l'échantillon sont en contact, la force d'interaction est responsable de la déflexion du microlevier de façon quasi-statique selon la loi de Hooke $F=kd$, déflexion qui est directement mesurée. La plupart des images topographiques sont obtenues dans ce mode de fonctionnement, généralement lorsque l'interaction est gouvernée majoritairement par les forces répulsives. Deux façons principales d'obtenir des images sont utilisées :

- Mode force constante : c'est le mode le plus utilisé. Les conditions de force constantes sont obtenues en maintenant la position du microlevier immobile grâce à un circuit d'asservissement agissant sur la tension de la céramique piézo-électrique. La topographie de la surface est ainsi obtenue de façon précise puisque les variations de la tension du tube piézo-électrique sont directement proportionnelles aux variations de hauteur de la surface.
- Mode hauteur constante : dans ce mode, on cherche à garder constante la position en z de la céramique en balayant la surface de l'échantillon suivant un plan donné. Le contraste dans l'image est alors obtenu à partir des variations d'intensité mesurées entre les deux quadrants du photodétecteur puisque, pour suivre le profil de la surface, le microlevier est contraint de se déplacer suivant l'axe z. Ce mode est principalement utilisé pour balayer des échantillons peu rugueux, par exemple pour obtenir la résolution atomique. Le passage du mode force constante au mode hauteur constante s'effectue simplement en agissant sur l'électronique en diminuant la vitesse de réaction de l'asservissement.
- Mode « tapping » : dans ce mode, la pointe oscille à la fréquence de résonance du microlevier mais elle entre en contact de façon discontinue avec la surface en la « tapottant ». La majeure partie du temps, la pointe ne touche pas la surface et dans ce cas, le passage d'un point à un autre s'effectue sans qu'il y ait d'effet de torsion du microlevier. L'effet de friction disparaît et il est alors possible d'étudier les échantillons mous en évitant leur détérioration causée par le frottement de la pointe.

Mode non contact :

En éloignant la pointe de l'échantillon jusqu'à une distance de 10 à 100 nm, seules les forces de plus longue portée attractives de Van der Waals peuvent être mesurées. Ces forces étant beaucoup plus faibles que les forces répulsives, la méthode de détection est différente. Au lieu de mesurer la déflexion quasi-statique du microlevier, celui-ci subit une oscillation forcée à sa fréquence de résonance à l'aide d'un petit élément piézo-électrique sur lequel il est fixé.

Il semble que le mode non contact est la façon la plus fiable d'obtenir la résolution atomique car dans ce cas la force d'interaction est réduite. C'est pour cela que nos images ont été réalisées en mode non contact (profondeur de joints de grains minimale ~ 30 nm).

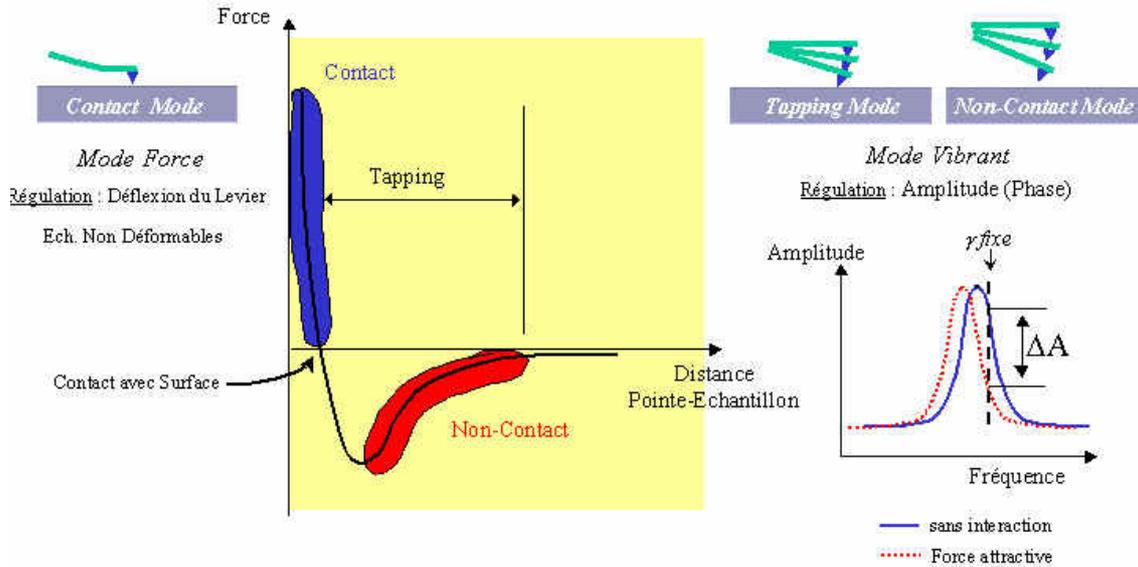


Figure 12 : Les différents modes d'imagerie AFM

II.1.1.4 Résolution

Avant d'effectuer des images AFM sur nos propres matériaux, nous avons effectué un calibrage de la pointe utilisée en x, y et z à l'aide d'une grille étalon en oxyde de silicium. Il s'agit d'une série de marches séparées les unes des autres d'une distance de $1,5 \mu\text{m}$ et de hauteur variant de 20 à 540 nm.

S'intéresser à la topographie d'une surface amène immédiatement à discuter de la résolution latérale mais également verticale puisque la pointe essaye de suivre le profil de la surface. Le profil obtenu dépendra de la forme macroscopique de la pointe, celle-ci ayant une dimension finie. La **Figure 13** montre par exemple que le bord d'une marche apparaîtra émoussé à cause de la dimension finie de la pointe qui ne sera pas capable de sonder le pied de la marche. De même, la pointe ne pourra pénétrer à l'intérieur d'une fente ou d'un trou plus étroit que sa taille³³.

Définir la résolution latérale obtenue par AFM quand on observe une surface rugueuse est pratiquement impossible, car la résolution latérale va être liée à la hauteur des aspérités surfaciques (la résolution pourra dépasser quelques dizaines de nm selon la géométrie de la pointe utilisée). Dans notre cas, pour des échantillons très peu rugueux, la résolution pourra être de l'ordre du rayon de contact de la pointe, c'est-à-dire de quelques nm.

La résolution verticale est de 0,01 nm.

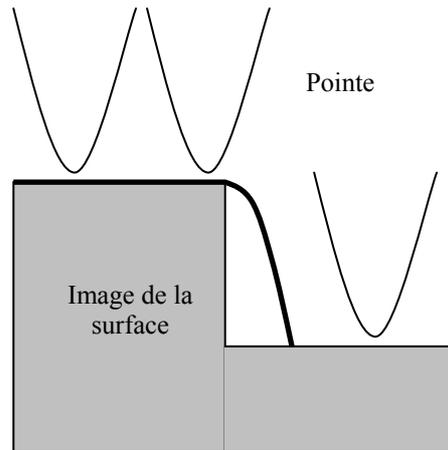


Figure 13 : Déplacement d'une pointe le long d'une marche

Pour obtenir la résolution atomique, la stabilité en z de la pointe par rapport à la surface doit être de l'ordre du picomètre. La sensibilité du système de détection dépend du bruit électronique du photodétecteur. En pratique, ce sont généralement les vibrations mécaniques engendrées par l'environnement (vibrations du sol et acoustiques) qui limitent le plus la résolution.

II.1.1.5 Notre utilisation

Le microscope à force atomique est actuellement la technique la plus précise pour mesurer la topographie de surfaces. Cependant, il faut tenir compte des erreurs sur les profils mesurés induites essentiellement par deux facteurs : la réponse non linéaire des piézoélectriques et les dimensions finies de la pointe. Ces erreurs dépendent des paramètres choisis pour effectuer l'image (vitesse d'acquisition de l'image, direction de déplacement de la pointe...). La courbure et les dimensions de la pointe choisie peuvent induire une erreur notamment pour reproduire le fond d'un joint de grain. Comme expliqué plus haut, différentes pointes ont été testées afin de minimiser les erreurs sur les profils obtenus. Les erreurs de mesures dues à la réponse non linéaire des piézoélectriques sont estimées lors du calibrage du microscope à l'aide d'une grille étalon. Il a été observé que les erreurs de mesures des dimensions latérales et verticales sont négligeables.

Notre microscope à force atomique est un Accurex II de TopoMetrix Corporation. La taille maximale des images que l'on peut avoir est $100\ \mu\text{m}$ (en x) sur $100\ \mu\text{m}$ (en y) sur $10\ \mu\text{m}$ (en z). Il possède une table de déplacement selon x et y permettant de retrouver une position (x ; y) sur l'échantillon à $50\ \text{nm}$ près. Cependant, un déplacement rotatif n'est pas permis. Pour repérer exactement une zone sur l'échantillon, nous avons donc effectué un repère à l'aide d'un scratch-test (cf. partie suivante).



Figure 14 : Microscope à force atomique Accurex II

Nous avons effectué toutes les images en mode non contact (façon la plus fiable d'obtenir la résolution atomique), avec toujours le même direction de déplacement de la pointe et nous avons réalisé essentiellement des images de taille $x = 100, 50, 20, 10,$ et $5 \mu\text{m}^2$ avec une vitesse d'acquisition égale à $x/2 \mu\text{m/s}$ relativement faible pour minimiser les erreurs.

La résolution ainsi obtenue sur une image de $10 \times 10 \mu\text{m}$ par exemple (1 point tous les 10 nm), est de l'ordre de 11-12 nm (l'erreur maximale étant le long de la diagonale).

II.1.2 EBSD

L'analyse EBSD³⁴ (Electron Back Scattering Diffraction) est une méthode d'analyse cristallographique locale (qui concerne une fraction de μm) reposant sur l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés. Classiquement, elle est mise en œuvre dans un MEB, mais elle commence à se développer aussi dans le MET.

Voici les principales applications de l'EBSD :

- analyse de phase : étude des diagrammes de diffraction électronique
- cartographie : étude de l'orientation cristalline des constituants de l'échantillon, de leur morphologie et éventuellement de leurs propriétés chimiques (couplage avec l'EDS).

II.1.2.1 Principe de la formation des diagrammes EBSD

Sous l'effet des interactions élastiques et inélastiques avec les atomes de la cible, les électrons incidents sont diffusés et ralentis dans celle-ci. Une fraction des électrons incidents est rétrodiffusée hors de la cible, cette fraction étant d'autant plus importante que le nombre atomique de la cible est élevé et que l'angle d'inclinaison est grand. Avant de ressortir de l'échantillon, une certaine famille de plans cristallins, ce qui donne lieu aux diagrammes EBSD. La « poire de diffusion » des électrons au voisinage de la surface d'un échantillon cristallin se comporte comme une source plus ou moins isotrope d'électrons internes à l'échantillon. Peuvent subir la diffraction de Bragg sur une famille donnée de plans cristallins les électrons sous un angle θ tel que :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Équation 36}$$

où λ est la longueur d'onde associée aux électrons, n l'ordre de diffraction et d la distance inter-réticulaire de la famille de plans considérée. Pour λ et d fixés, la diffraction s'effectue donc suivant deux cônes. Les cônes de diffraction correspondant à des électrons de haute énergie sont fortement ouverts et leur intersection avec l'écran placé face à l'échantillon donne lieu à deux lignes qui apparaissent presque droites et qui délimitent une bande. Les bandes observées sont donc simplement la trace sur l'écran des plans diffractants. La largeur de bandes varie approximativement comme θ , c'est-à-dire, à λ constant, comme l'inverse de la distance inter-réticulaire. Autrement dit, les bandes de diffraction sont d'autant plus étroites et aisément détectables qu'elles correspondent à des plans de bas indices. L'inclinaison de 70° de l'échantillon est une configuration qui permet d'observer des bandes de diffraction nettes (les électrons qui diffractent sont caractérisés par une longueur d'onde bien définie et non sur une large distribution de longueurs d'onde).

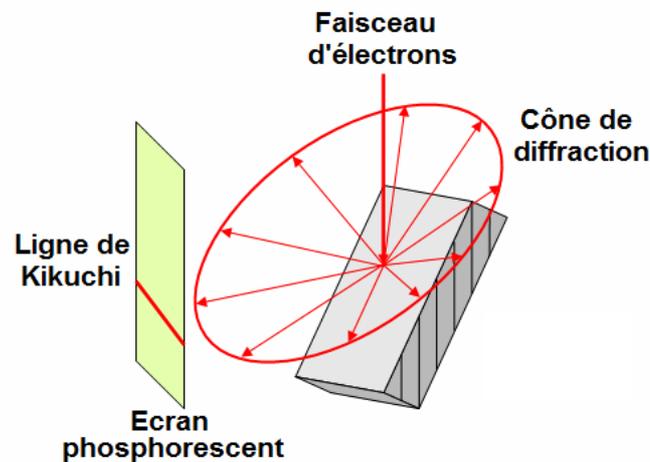


Figure 15 : Principe de l'EBSD

II.1.2.2 Principaux éléments matériels

- Un faisceau focalisé d'électrons d'énergie suffisante (15 à 30 keV) du au manque de sensibilité à faible énergie du détecteur EBSD, et transportant un courant beaucoup plus fort qu'en microscopie à balayage traditionnelle (typiquement 10^{-9} A au lieu de 10^{-11} A) pour produire un signal exploitable sur le détecteur EBSD.
- Un échantillon cristallin ayant une surface plane convenablement préparée (mono ou polycristallin, mono ou multiphasé) en raison du caractère assez superficiel de l'analyse EBSD.
- Un détecteur EBSD spécifique, constitué principalement d'un écran fluorescent sur lequel les électrons rétrodiffusés forment des diagrammes, et d'une caméra à bas niveau de lumière (de type SIT, Silicon Intensified Tube, ou CCD, Coupled Charge Device) qui prend en temps réel l'image de ces diagrammes.

L'échantillon est fortement incliné par rapport à l'incidence normale. En pratique, l'inclinaison optimale est de 70° , ce qui correspond à un bon compromis entre l'obtention d'une émission maximale d'électrons rétrodiffusés et la nécessité de limiter les effets néfastes de la rugosité résiduelle de l'échantillon. Le détecteur fait face à l'échantillon de telle façon que son axe soit normal à l'axe

d'inclinaison de l'échantillon, cela permet d'obtenir un éclairage plus uniforme de l'écran et donc par suite une exploitation plus aisée de l'information. L'écran est placé assez près du point-source d'électrons rétrodiffusés pour qu'il intercepte un nombre suffisant de bandes de diffraction.

II.1.2.3 Préparation de l'échantillon

Celle-ci doit préserver la structure cristalline de l'échantillon au voisinage de la surface analysée, en éliminant le mieux possible les couches superficielles oxydées ou la contamination de surface, sans créer d'écaillage superficiel ni de rugosité excessive. Dans le cas d'échantillons isolants, il est nécessaire d'évacuer les charges accumulées sous le faisceau électronique à l'aide d'une couche de métallisation qui doit être suffisamment fine pour qu'elle ne dégrade pas significativement les diagrammes de diffraction du matériau sous-jacent. La procédure de préparation doit commencer par un polissage mécanique très doux, progressif et prolongé sur des disques abrasifs rotatifs. Après passage sur les grades successifs de papiers abrasifs, la finition doit se terminer au gel de silice. Pour encore améliorer la qualité des diagrammes, on peut finir par un polissage électrolytique.

II.1.2.4 Indexation des diagrammes

Les logiciels EBSD actuels permettent une indexation automatique des diagrammes grâce à des algorithmes de détection des bandes. La gestion complètement informatisée de cette opération permet de l'aborder de façon statistique, c'est-à-dire qu'il est possible de déterminer l'orientation à partir de toutes les combinaisons de n bandes parmi N et ceci avec plusieurs hypothèses sur la structure cristalline, de telle sorte qu'il devienne possible d'analyser automatiquement un échantillon polyphasé à partir du moment où toutes les structures cristallines correspondantes ont été déclarées. La détection des bandes peut s'effectuer par différents algorithmes, mais c'est aujourd'hui la transformée de Hough qui apparaît comme l'approche la plus efficace. La transformée de Hough consiste à représenter une droite de l'espace (X, Y) par un point dans l'espace (ρ, θ) . A l'issue de cette transformation, les différentes bandes apparaissent comme un ensemble de points dans l'espace de Hough et on peut définir l'indice de qualité IQ du diagramme comme la somme des amplitudes des pics de l'espace de Hough.

II.1.2.5 Nature des résultats issus de l'analyse EBSD

L'information principale que fournit l'analyse EBSD est l'orientation cristalline locale associée à une structure cristalline qui peut, soit avoir été définie comme donnée du problème, soit avoir été déterminée automatiquement parmi les diverses structures possibles définies en entrée.

La façon la plus courante d'exprimer l'orientation d'un cristal par rapport à un repère fixe lié à l'échantillon est obtenue à l'aide des angles d'Euler.

II.1.2.6 Cartographie d'orientation

Selon les problèmes donnés, la cartographie d'orientation peut être pratiquée, soit par balayage du faisceau d'électron, soit par déplacement du mouvement-objet, ou soit par un mode mixte pour caractériser les grands champs.

Quel que soit le mode d'acquisition utilisé, le résultat final d'une cartographie est un fichier comportant autant d'enregistrements que de points analysés, et où chaque enregistrement contient principalement les coordonnées du point analysé, les angles d'Euler reflétant l'orientation locale, la nature de la phase détectée, ainsi que d'autres informations annexes telles que l'indice de qualité du diagramme, l'indice de confiance sur l'indexation...

Classiquement, on dispose de trois types de représentation des résultats :

- les cartographies sur lesquelles la luminance peut représenter différentes grandeurs comme la phase, l'indice de qualité, l'indice de confiance, l'orientation locale...
- les graphes de distribution qui permettent de représenter diverses grandeurs telles que la distribution des tailles de grains, la distribution des désorientations aux joints de grains...
- les figures de pôles (le plus souvent c'est une projection stéréographique) qui sont très utilisées pour représenter l'orientation cristalline globale d'un échantillon ou les diverses composantes de son orientation (texture).

Pour nos échantillons, nous avons cherché à obtenir des cartographies de grains de zones repérées en premier lieu par AFM. De ces cartographies, nous étudions la désorientation entre les grains. Comme exposé dans un paragraphe suivant, l'étude de la désorientation entre les grains apporte des informations sur l'anisotropie de l'énergie de surface.

II.2 Procédures expérimentales

II.2.1 Préparation des échantillons

Comme nous l'avons vu, la technique EBSD nécessite un polissage très fin des échantillons. L'AFM nécessite des échantillons plans à faces parallèles. Le polissage a donc été effectué à l'aide d'un porte échantillon adapté (double cylindre) et les étapes suivantes ont été appliquées à nos échantillons :

- polissage mécanique sur des disques abrasifs (polissage progressif : disques de 350 à 4000 durant quelques minutes)
- polissage sur des feutres à la pâte diamantée (6 puis 3 microns durant 10 minutes)
- polissage sur un feutre à l'OPU (gel de silice) pendant 30 minutes

Les échantillons sont ensuite soigneusement nettoyés (rinçage abondant à l'eau chaude savonneuse puis nettoyage aux ultra-sons dans l'éthanol) afin d'éviter toutes impuretés provenant du polissage sur la surface (particules de silice notamment).

II.2.2 Repérage

Pour repérer une zone particulière à la surface de nos échantillons, nous avons utilisé le scratch-test. Cette technique consiste à appliquer en une charge *L* normale sur l'échantillon grâce à un indenteur Rockwell C correspondant à un cône en diamant d'angle 120° et de 100 μm de rayon de courbure au sommet. La vitesse de déplacement sur l'échantillon est de 1mm/s.

De façon à endommager le moins possible nos échantillons, nous avons appliqué une charge *L* de 10N, dans le cas des échantillons de zircon, et une charge *L* de 3N, dans le cas des échantillons de BMT.

La taille maximale des images effectuées par AFM est 100 μm sur 100 μm . Pour repérer une zone, nous avons donc effectué 4 rayures de façon à former un carré de 150 à 200 μm de côté. Il suffit ensuite de venir se placer au centre de ce carré avec la pointe AFM, l'image maximale formée se trouvant alors forcément dans le carré repéré et suffisamment loin des rayures (zones perturbées

spécifiées en rouge sur la **Figure 16**). La **Figure 16** présente des micrographies optiques de rayures effectuées sur un échantillon de BMT et de zircon.

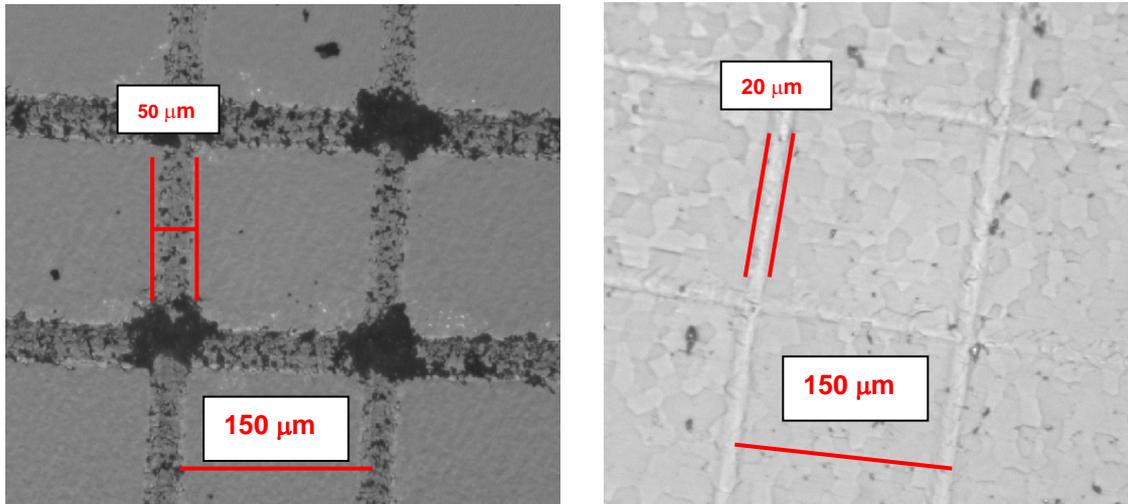


Figure 16 : Zones repérées par Scratch-test (microscope optique), à gauche dans le cas du BMT et à droite dans le cas de la zircon

II.2.3 Suivi

- L'échantillon subit ensuite son premier traitement thermique dans un four sous air à la température T pour un temps t_1 .
- Les rayures sont retrouvées par AFM. A l'intérieur des carrés, en premier lieu, des images de $100\ \mu\text{m}$ sur $100\ \mu\text{m}$ sont effectuées afin de repérer les zones les moins poreuses. Deux à trois joints triples sont sélectionnés et plusieurs images de 50 , 20 , 10 puis $5\ \mu\text{m}$ sont effectuées afin de pouvoir obtenir et exploiter le profil de ces joints et de pouvoir ensuite les repérer au MEB.
- L'échantillon subit alors son deuxième traitement thermique à la même température T pour un temps t_2 tel que $t_2 \geq t_1$.
- Les joints de grains sélectionnés sont retrouvés par AFM et des images sont effectuées afin d'en retirer leurs profils.
- Ces deux dernières étapes sont répétées jusqu'au dernier traitement thermique.
- Avant le repérage final au MEB, une fine couche de carbone (de l'ordre de $30\ \text{nm}$) est déposée en surface de nos échantillons (pour éviter les phénomènes de charges).
- Les zones sélectionnées en AFM sont ensuite repérées au MEB. L'échantillon est dans un premier temps positionné à plat dans le MEB pour un repérage plus facile. Des images en électrons secondaires de grossissements $\times 50$ à $\times 2000$ sont effectuées.
- L'échantillon est alors incliné à 70° pour obtenir des cartographies EBSD des zones sélectionnées, le repérage de celles-ci se faisant plus facilement à l'aide des images faites juste avant.

II.3 Exploitation des cartographies EBSD

Pour pouvoir appliquer simplement la théorie de Mullins, il faut s'assurer que l'énergie de surface γ_s est isotrope. L'anisotropie de l'énergie superficielle se traduit par une asymétrie du profil du joint de grain et celui-ci ne peut plus être décrit par l'**Equation 27** développée par Mullins.

La cinétique de gravage dépend de la nature de l'énergie des joints de grains comme de la cristallographie de surface.

Les zones repérées et imagées à l'AFM sont repérées également au MEB. Les profils des joints de grains obtenus par AFM permettent d'accéder à l'angle ψ . L'EBSD permet d'obtenir des cartographies des grains de ces mêmes zones. De ces cartographies, on obtient la désorientation entre chaque grain.

Dans le cas où l'on peut considérer γ_s comme isotrope, on a la relation d'Herring simplifiée :

$$\frac{\gamma_g}{\gamma_s} = 2 \cos\left(\frac{\psi}{2}\right) \quad \text{Équation 37}$$

Alors, γ_s est indépendante de l'orientation.

D'après l'**Equation 37**, on pourra donc considérer γ_s isotrope si on observe un rapport $\frac{\gamma_g}{\gamma_s}$ constant avec la désorientation observée.

II.4 Exploitation des profils des joints de grains obtenus par AFM

Les images réalisées par AFM permettent d'obtenir les profils des joints de grains de nos matériaux au cours du temps. Pour chaque temps, on retire du profil les données telles que W , la largeur du joint (prise entre les deux sommets des bourrelets formés), d , la profondeur et l'angle d'ouverture ψ .

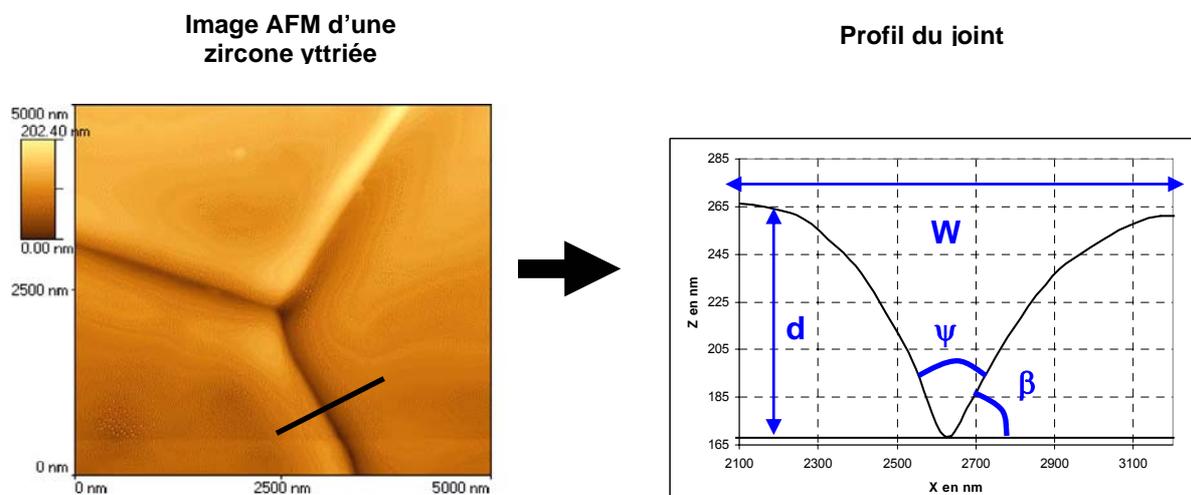


Figure 17 : Exemple d'un joint triple d'un échantillon de zirconne yttrée traitée thermiquement 96h à 1250°C et du profil d'un joint de grain obtenu

En regardant l'évolution de $W(t)$ ou de $d(t)$ et en utilisant les équations de Mullins, on obtient le coefficient de diffusion. Auparavant, il faut s'assurer que toutes les hypothèses liées à la théorie de Mullins sont respectées, notamment :

- La perte de matière par évaporation est négligeable : pour cela, nous nous plaçons à une température $T \leq 0,5.T_f$.

- La tension superficielle est isotrope (le coefficient de diffusion superficielle ainsi que l'énergie superficielle sont supposés indépendants de l'orientation) : pour cela, nous effectuons des cartographies des désorientations par EBSD.
- La courbure est faible (β petit): pour cela nous mesurons l'angle d'ouverture ψ .

On peut alors utiliser l'équation obtenue par Mullins : $W = K.(Bt)^{1/n}$. En traçant $\log W$ en fonction de $\log t$ et en déterminant la pente, on obtient une valeur du coefficient n . Selon la valeur de n , on peut dire quel type de diffusion est prépondérant :

<i>n</i>	<i>Diffusion</i>
1/4	Surface
1/3	Volume
1/3	Evaporation-condensation (sous atmosphère)

Si par exemple n est de l'ordre de $1/4$, alors la diffusion superficielle est prépondérante et on peut obtenir le coefficient de diffusion de surface D_s :

$$D_s = \frac{W^4 . k . T}{(4,6)^4 . n_s . \gamma_s . \Omega^2 . t}$$

Si n est de l'ordre de $1/3$, alors la diffusion en volume est prépondérante et on peut obtenir le coefficient de diffusion en volume D_v :

$$D_v = \frac{W^3 . k . T}{(5)^3 . \gamma_s . \Omega . t}$$

Nous avons donc appliqué différents traitements thermiques (1100, 1200 et 1400°C) à nos échantillons denses de zircons complètement stabilisés à l'yttrine et de BMT et regardé l'évolution de la largeur W d'un joint de grain au cours du temps afin de déterminer le type de diffusion agissant ainsi que le coefficient qui lui est associé.

La prochaine partie expose les résultats concernant la zircone yttrée. Généralement, nous avons exposé le suivi complet d'un joint de grain et présenté ensuite les résultats moyennés sur l'ensemble des joints de grain étudiés.

Il en est fait de même pour la perovskite BMT dont les résultats sont exposés dans la partie suivante.

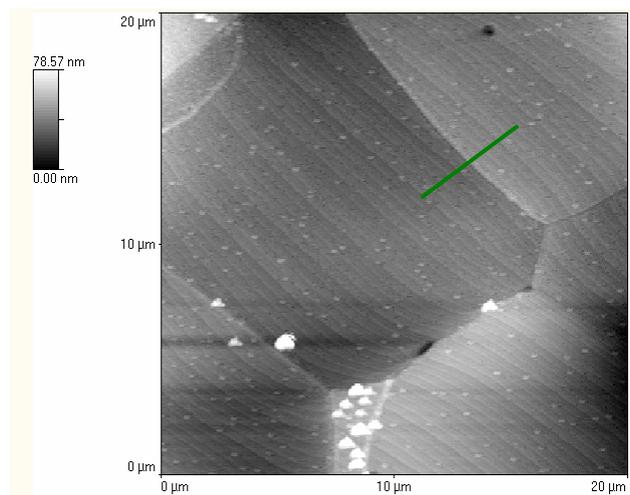
III Résultats sur la zircone yttrée

III.1 Traitements thermiques à 1100°C

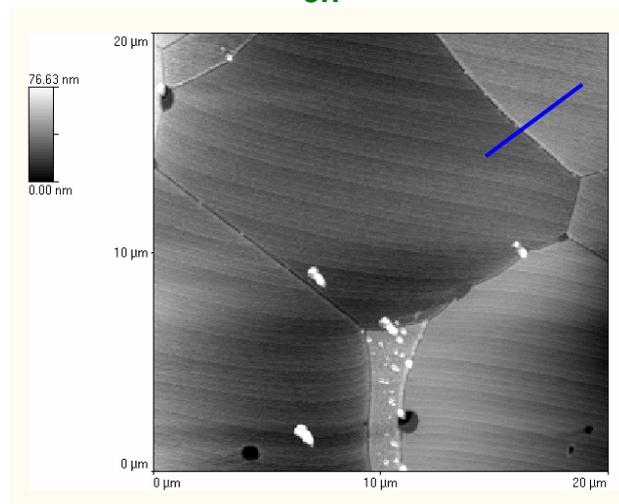
Des échantillons denses de zircone complètement stabilisée à l'yttrine ont été traités à 1100°C, successivement 3, 6, 12, 24, 48 puis 96h. Après le premier traitement thermique de 3h à 1100°C, des images AFM de plusieurs zones contenant de 3 à 8 joints de grains ont été effectuées. Ces zones, repérées par les gravures réalisées par scratch-test, sont ensuite retrouvées aux temps suivants. Des images AFM de ces zones ainsi que les profils des joints de grains contenus dans ces zones sont obtenus à chaque temps.

III.1.1 *Exemple du suivi d'un joint de grain*

Dans cette partie, nous vous présentons l'exemple du suivi à 1100°C d'un joint de grain de zircone yttrée. La **Figure 18** présente les images AFM d'une zone repérée obtenues au bout de 3, 12 et 48h. Elle présente également les profils d'un joint de grain en particulier pour ces trois temps de traitement thermique.



3h



12h

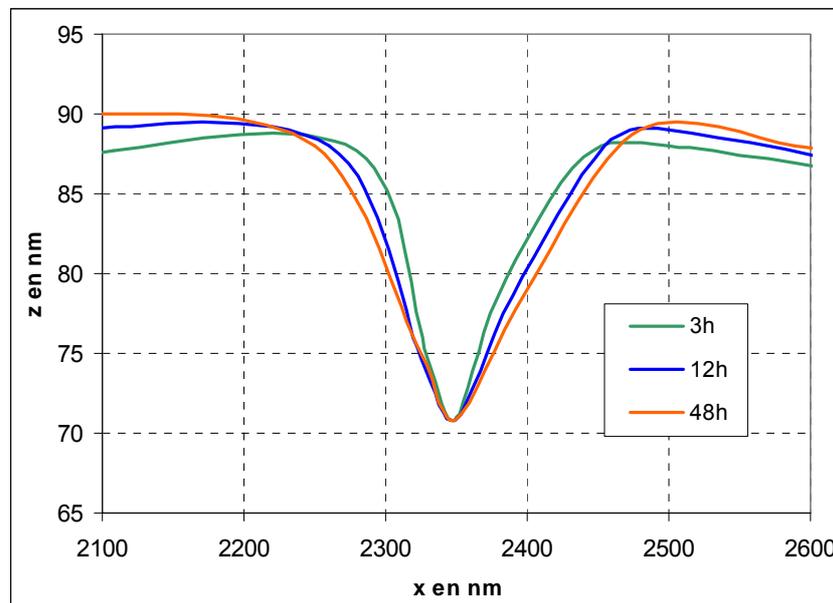
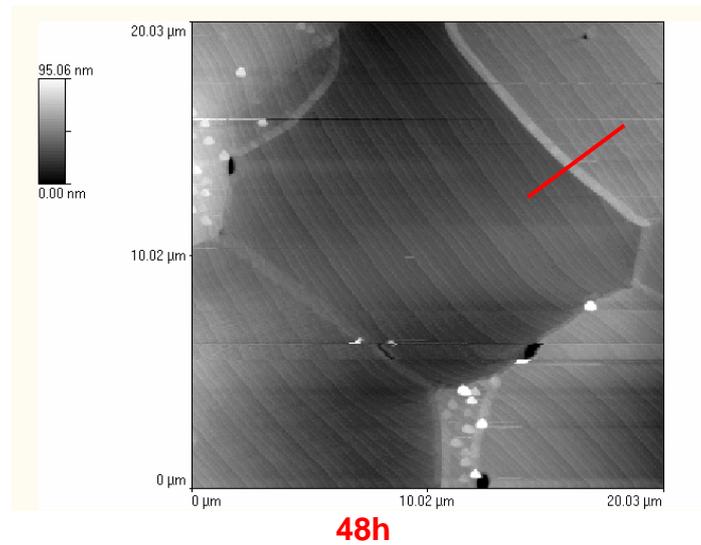


Figure 18 : Images AFM de YFSZ traité à 1100°C pendant 3, 12 et 48h et profil d'un joint de grain à chaque temps

L'évolution de la largeur et de la profondeur du joint est très faible à cette température. Nous obtenons des profils de joints de grains symétriques et non facettés.

Nous reviendrons en détails dans le paragraphe suivant sur la validité de toutes les hypothèses liées à la théorie de Mullins, mais considérons ici que celles-ci sont respectées. Nous appliquons donc cette théorie pour connaître le type de diffusion agissant. Pour cela, nous cherchons à tracer la loi :

$W = K.(Bt)^{1/n}$. La **Figure 19** présente le résultat obtenu pour le joint de grain présenté ci-dessus :

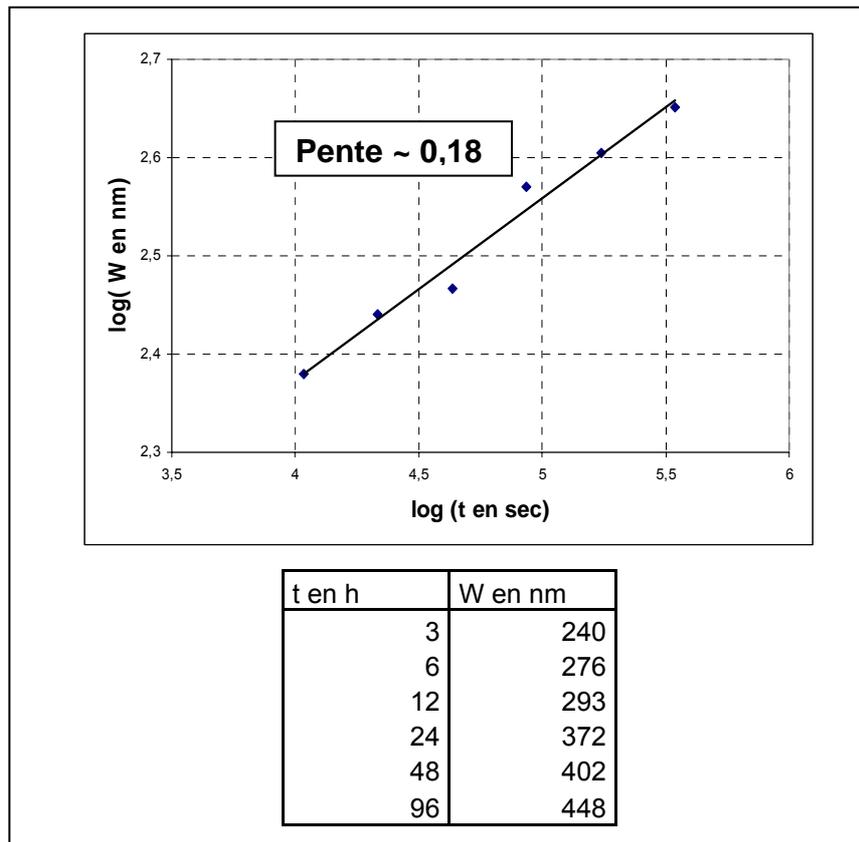


Figure 19 : Evolution de la largeur W d'un joint de grain en fonction du temps après un traitement thermique à 1100°C d'un échantillon de YFSZ

Pour ce joint de grain en particulier, nous obtenons une pente de l'ordre de 0.18 (± 0.05 , car la mesure de W est obtenue à ± 50 nm), ce qui indiquerait, dans la théorie de Mullins, plutôt l'action de la diffusion de surface.

III.1.2 Moyennes sur plusieurs joints de grains

Nous avons effectué ce travail sur une quinzaine de joints de grain.

Avant d'en présenter les résultats, revenons sur les hypothèses liées à la théorie de Mullins, et regardons si elles sont vérifiées sur l'ensemble des joints de grains étudiés:

- Les angles d'ouverture (angles dièdres ψ) mesurés (**Figure 20**) sont de l'ordre de 130° , ce qui indique une courbure faible (β de l'ordre de 25° et donc $\tan \beta < 1$) :

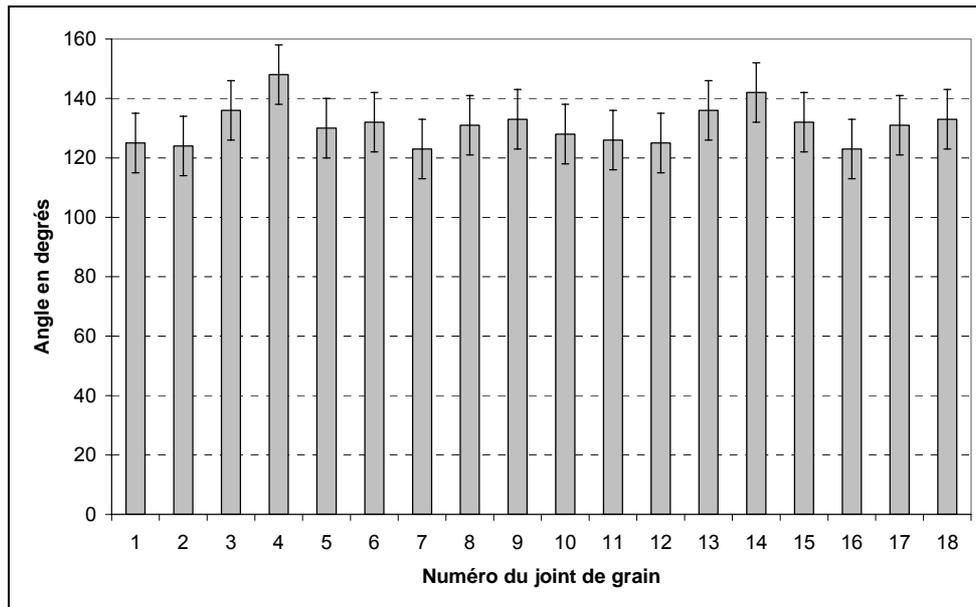


Figure 20 : Angles d'ouverture ψ mesurés sur 18 joints de grains de YFSZ traités thermiquement 96h à 1100°C

- L'identification des tensions superficielles aux énergies libres suppose l'existence d'une configuration d'équilibre du sillon de gravage thermique à la température du traitement thermique. Afin de s'assurer que l'état d'équilibre est atteint, nous avons pour un même joint de grain regardé l'évolution de son angle d'ouverture au cours du temps. Aucune variation de cet angle ψ avec la prolongation du traitement thermique de gravage n'a été relevée pour chacun des joints étudiés (comme on peut le voir sur la **Figure 18** par exemple).
- Enfin, il reste à vérifier que l'énergie de surface est isotrope. Après le dernier traitement thermique, nous effectuons par EBSD une cartographie des désorientations des joints de grain observés en AFM. La **Figure 21** présente par exemple la cartographie correspondant à la zone repérée et exposée dans le paragraphe précédent. Elle présente la distribution des angles de désorientation entre deux grains, chaque couleur correspondant à une gamme d'angle. Les angles d'ouverture de chacun de ces joints de grains ont été par ailleurs mesurés à l'aide des profils obtenus en AFM ; ils sont tous de l'ordre de 130° (à $\pm 10^\circ$ près). Quelque soit la désorientation aux joints de grain mesurée, nous avons donc un angle d'ouverture des joints constant. L'énergie de surface est indépendante de l'orientation entre les grains. Ceci se confirme par l'allure des profils obtenus, puisqu'ils sont tous quasi-symétriques et ne présentent pas de facettes caractéristiques de l'anisotropie de l'énergie de surface.
- La faible asymétrie observée sur certains des profils est donc attribuée au fait que le joint de grain ne doit pas être exactement perpendiculaire à la surface. Pour vérifier la perpendicularité du joint de grain par rapport à la surface, il aurait fallu entreprendre d'observer plusieurs coupes successives de l'échantillon, travail trop ambitieux dans le cadre de ces travaux. Nous n'avons donc, pour effectuer les moyennes, conservé que les joints de grain ayant un profil symétrique, afin de se placer dans le cas de joints de grain perpendiculaires à la surface.

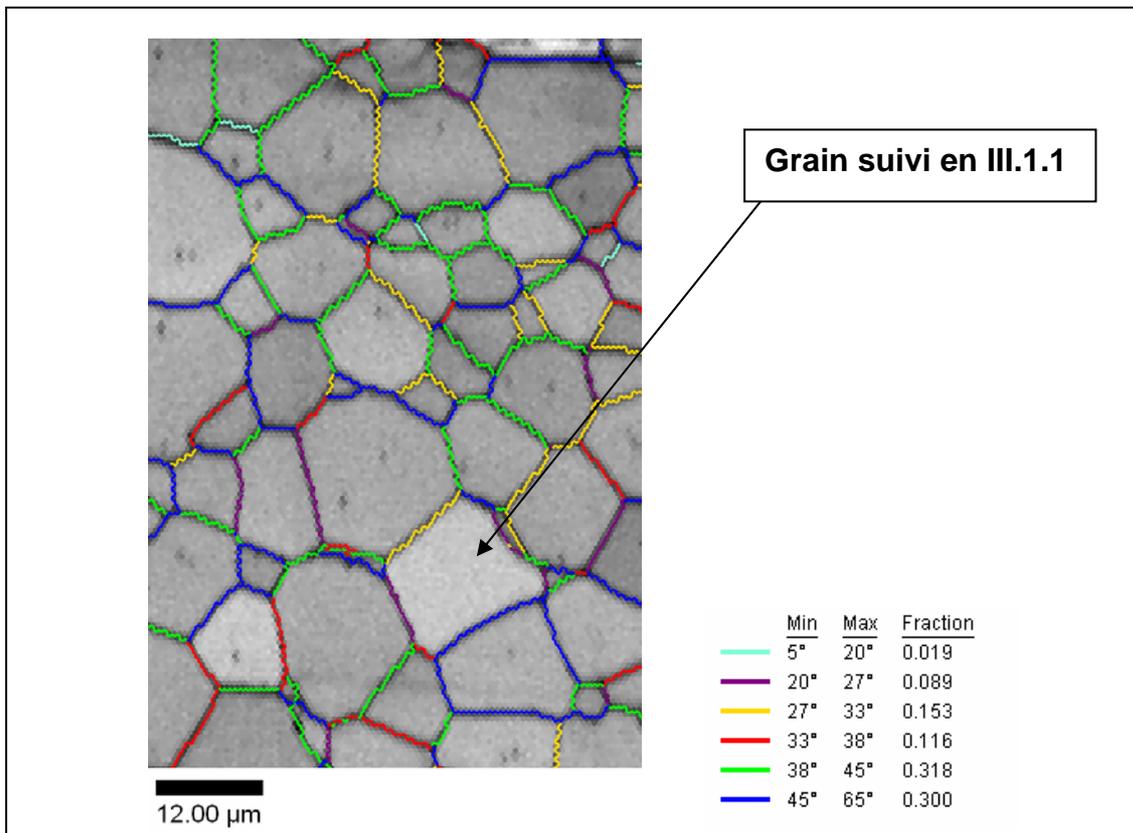


Figure 21 : Cartographie EBSD de YFSZ après 96h à 1100°C et fraction de joints de grain en fonction de la gamme dans laquelle l’angle de désorientation est compris

En moyenne, en regardant l’évolution de la largeur W des joints de grain étudiés en fonction du temps t , nous obtenons des pentes de l’ordre de $0.20 (\pm 0.05)$. Ce résultat indique, dans la théorie de Mullins, plutôt l’action de la diffusion en surface. Si nous comparons le profil théorique, pour une diffusion en surface opérant seule, obtenu par Mullins et les profils de nos joints de grain, l’accord est effectivement relativement bon. Nous observons la même évolution de la largeur W du joint de grain. La figure ci-dessous présente par exemple le demi-profil normalisé du joint de grain présenté dans la partie précédente comparé au profil théorique obtenu par la théorie de Mullins :

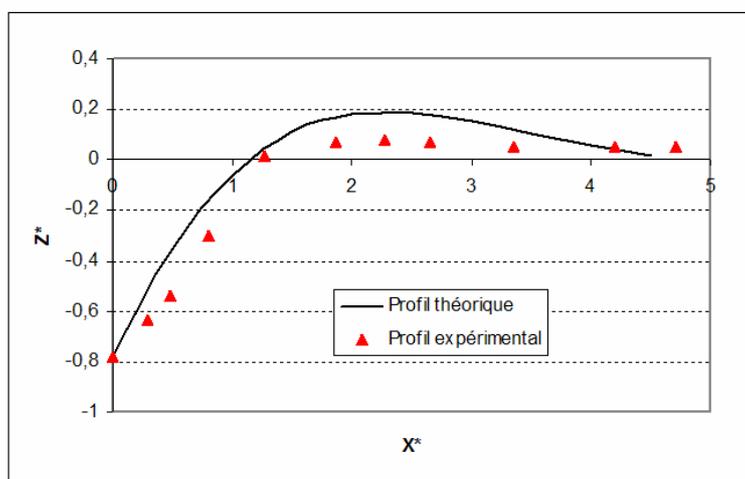


Figure 22 : Comparaison d’un profil expérimental avec le profil théorique de Mullins pour une diffusion en surface (profils normalisés : $X^* = x / (Bt)^{1/4}$ et $Z^* = z / (\cotan\theta.(Bt)^{1/4})$)

Nous admettons donc que le gravage des joints de grain s'effectue bien par diffusion en surface et le coefficient de diffusion de surface est alors obtenu par l'équation suivante :

$$D_s = \frac{W^4 \cdot k \cdot T}{(4,6)^4 \cdot n_s \cdot \gamma_s \cdot \Omega^2 \cdot t}$$

où, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K, $T = 1100^\circ\text{C} = 1373\text{K}$, $\Omega = \text{volume atomique} = 3,393 \cdot 10^{-29}$ m³/molécule, $n_s = \text{nombre d'atomes par unité d'aire} = \Omega^{-2/3} = 7,58 \cdot 10^{18}$ m⁻², $\gamma_s = \text{énergie de surface}^{27} = 1,3$ J/m².

Le volume atomique Ω pour la zircone complètement stabilisée à l'yttrine est calculé ainsi: D'après Scott³⁵, pour une fraction molaire x en YO_{1,5} comprise entre 0,12 et 0,33, le paramètre de maille en nm vaut : $a = 0,5115 + 0,016 \cdot x$. Dans notre cas, x vaut 14,8 %, et ainsi a vaut 0,5139 nm. Comme il y a 4 motifs ZrO₂ par maille, nous déduisons que le volume d'un motif est : $\Omega = a^3 / 4 = 3,393 \cdot 10^{-29}$ m³/molécule.

L'incertitude sur le coefficient de diffusion de surface est essentiellement liée à l'incertitude sur la mesure de la largeur du joint de grain W :

$$\Delta D_s = 4 \cdot \frac{k \cdot T}{(4,6)^4 \cdot n_s \cdot \gamma_s \cdot \Omega^2 \cdot t} \cdot W^3 \cdot \Delta W$$

Nous obtenons en moyenne un coefficient de diffusion de surface de l'ordre de $1 \cdot 10^{-16}$ m²/s à $\pm 2 \cdot 10^{-16}$ m²/s près. L'incertitude est assez élevée. En effet, l'incertitude sur la largeur W d'un joint de grain est élevée (du fait que W est prise entre les deux maximums formés par les bourrelets du joint de grain, et que ces maximums sont situés de manière assez subjective).

III.2 Traitements thermiques à 1200°C

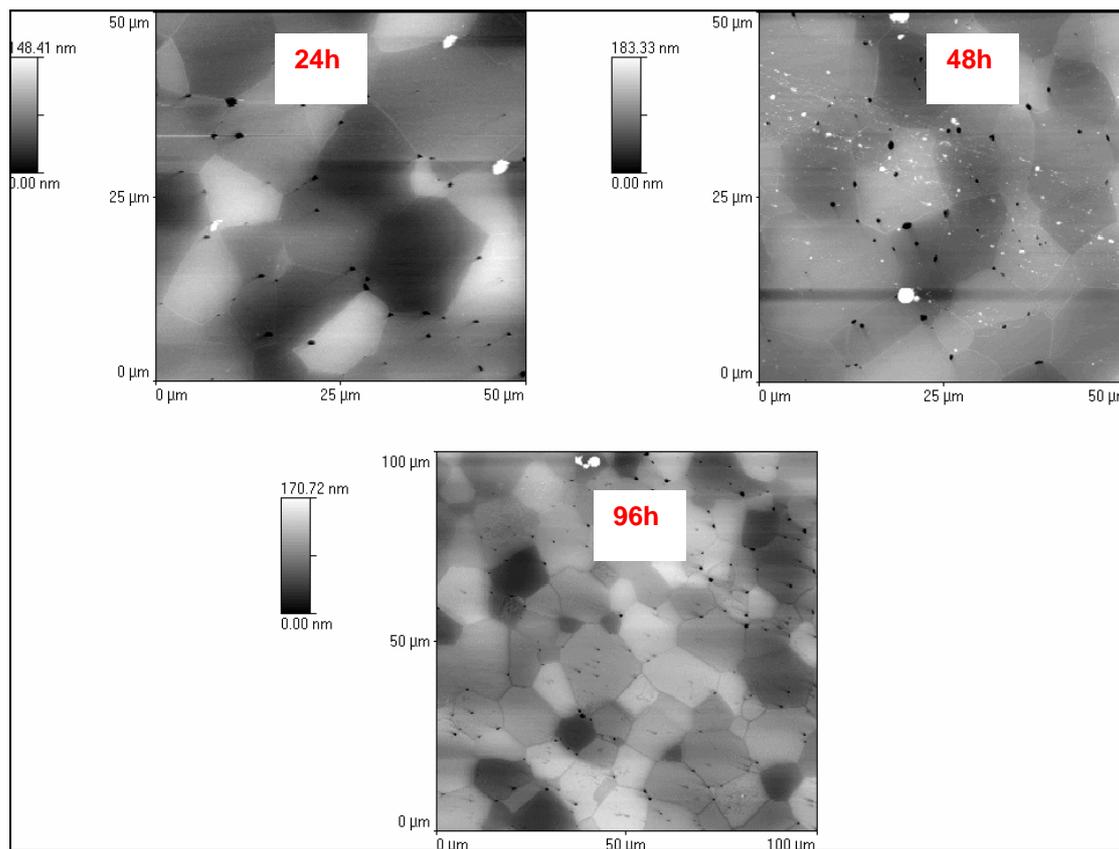
Des échantillons de zircone complètement stabilisée à l'yttrine ont été traités thermiquement à 1200°C, successivement, 24, 48 puis 96h. Plusieurs zones ont été repérées et une trentaine de joints de grain ont été étudiés.

Pour chaque joint de grain considéré, à nouveau, les hypothèses de Mullins sont respectées :

- Les profils des joints de grain sont symétriques,
- Les angles d'ouverture sont de l'ordre de 130°, donc les courbures sont faibles, et ils sont constants au cours du temps, donc les joints de grain sont à l'équilibre.
- Les angles d'ouverture sont indépendants des angles de désorientations (résultats obtenus par EBSD).

Le calcul du coefficient de diffusion et des incertitudes ont été effectués de la même façon que dans la partie précédente (moyenne sur une trentaine de joints de grains).

La **Figure 23** présente un exemple de zone imagée en AFM ainsi que les résultats obtenus sur cette zone (pentes de la loi $w = f(t)$ et coefficients de diffusion de surface) :



Pente ($\pm 0,05$)	D_s en m^2/s ($\pm 2.10^{-16} m^2/s$)
0,23	$4,3.10^{-16}$

Figure 23 : Images AFM d'un échantillon de YFSZ après 24h, 48h et 96h à 1200°C

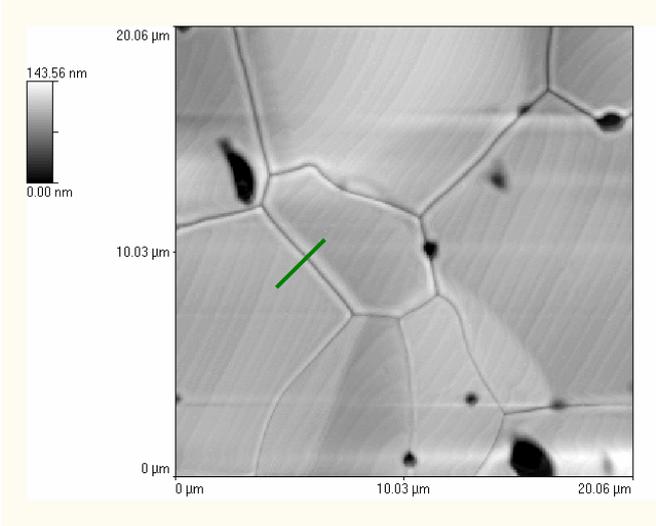
En moyenne, les pentes obtenues sont de l'ordre de 0.25 (± 0.05), et de nouveau, nous déduisons que la diffusion en surface est le phénomène opérant. Nous obtenons un coefficient de diffusion de surface moyen de l'ordre de $5.10^{-16} m^2/s$ à $\pm 2.10^{-16} m^2/s$.

III.3 Traitements thermiques à 1400°C

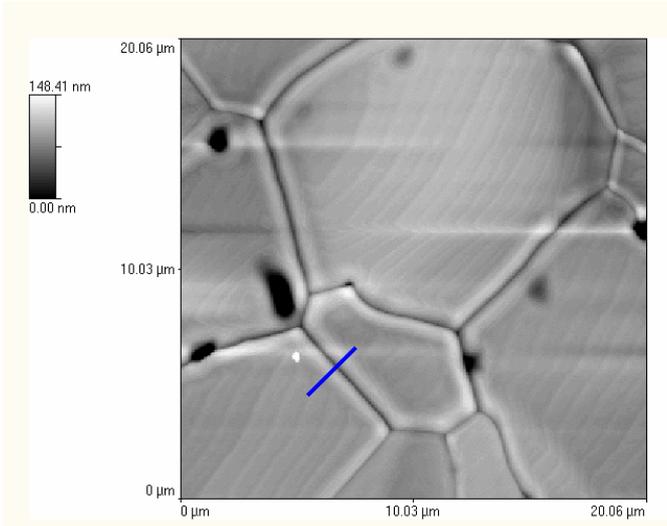
Des échantillons denses de zircon complètement stabilisée à l'yttrine ont été traités thermiquement à 1400°C, successivement, 3, 6, 12, 24, 48 puis 96h. De la même manière que dans les parties précédentes, les profils de joints de grains repérés ont été obtenus aux différents temps afin d'obtenir la loi $w = f(t)$.

III.3.1 *Exemple du suivi d'un joint de grain*

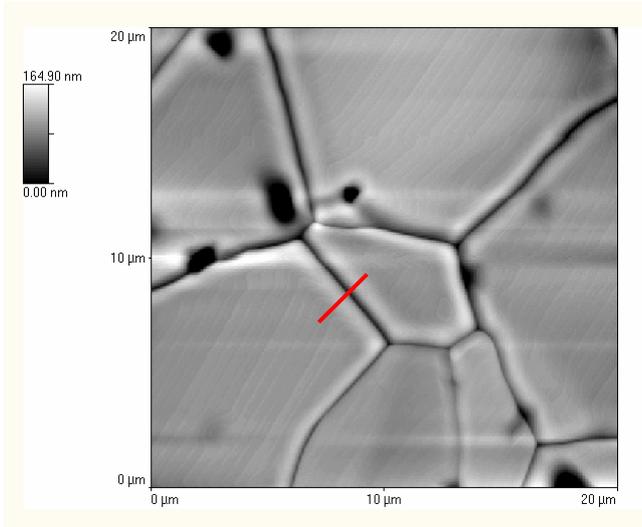
Dans cette partie, nous vous présentons l'exemple du suivi à 1400°C d'un joint de grain en particulier de zircon ytrié. La Figure 24 présente les images AFM d'un joint de grain repéré traité 6, 24 et 96h ainsi que les profils correspondants de ce joint à ces trois temps.



6h



24h



96h

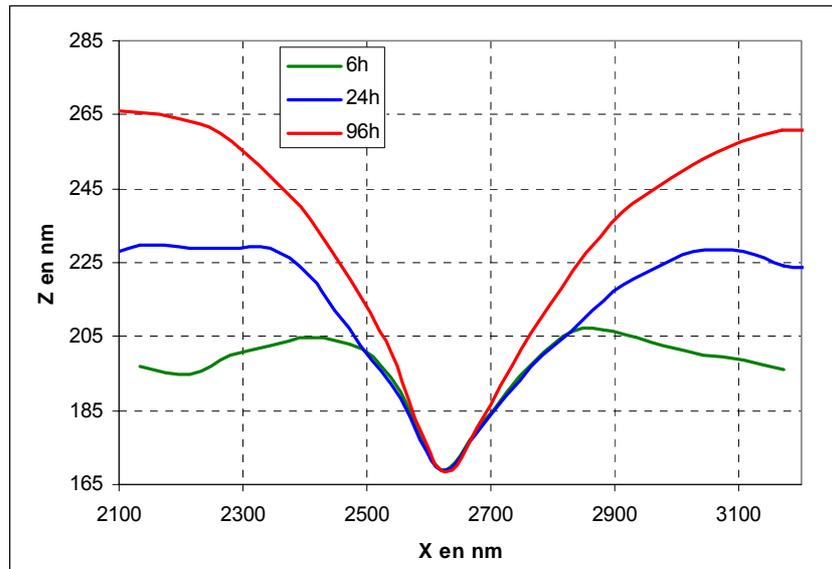


Figure 24 : Images AFM de YFSZ traité à 1400°C pendant 6, 24 et 96h et profils d'un joint de grain à chaque temps

Il est à noter que les stries régulières observées sur les images AFM sont dues à des vibrations de la pointe dues à des bruits extérieurs.

De nouveau, à cette température nous obtenons des profils de joint de grain quasi-symétriques. Par contre, leurs évolutions au cours du temps est beaucoup plus importante qu'à 1100°C.

Pour connaître le type de diffusion agissant, nous cherchons à tracer la loi : $W = K.(Bt)^{1/n}$, ce qui est représenté sur la figure suivante pour ce joint de grain en particulier :

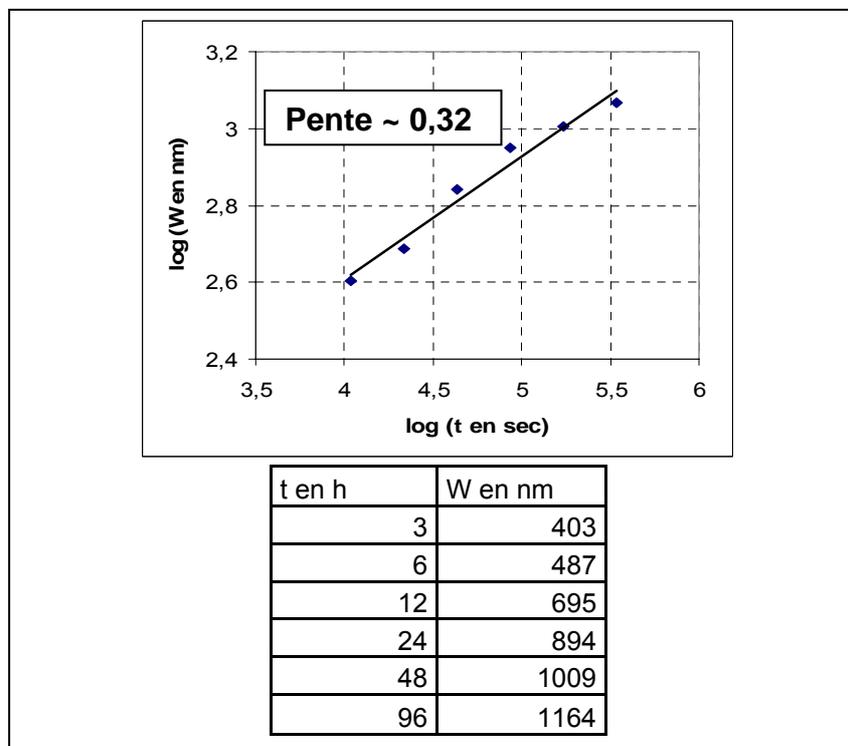


Figure 25 : Evolution logarithmique de la largeur W d'un joint de grain en fonction du temps après un traitement thermique à 1400°C d'un échantillon de YFSZ

Nous obtenons une pente de l'ordre de 0.32 (± 0.05 près). Il est difficile, avec l'incertitude, de dire si une diffusion en surface ou en volume opère. Nous avons donc, dans la suite, considéré les deux cas.

III.3.2 Moyennes sur plusieurs joints de grains

Nous avons effectué le travail précédent sur une quinzaine de joints de grain.

Les hypothèses liées à la théorie de Mullins sont toujours vérifiées à cette température :

- Profils quasi-symétriques ;
- Courbures faibles ;
- Joints de grain à l'équilibre ;
- Energie de surface isotrope (la **Figure 26** présente par exemple la cartographie correspondant à la zone repérée et présentée dans le paragraphe précédent. Les angles d'ouverture des joints de grains correspondants ont été mesurés, ils sont constants et de l'ordre de 130° quelque soit la désorientation mesurée).

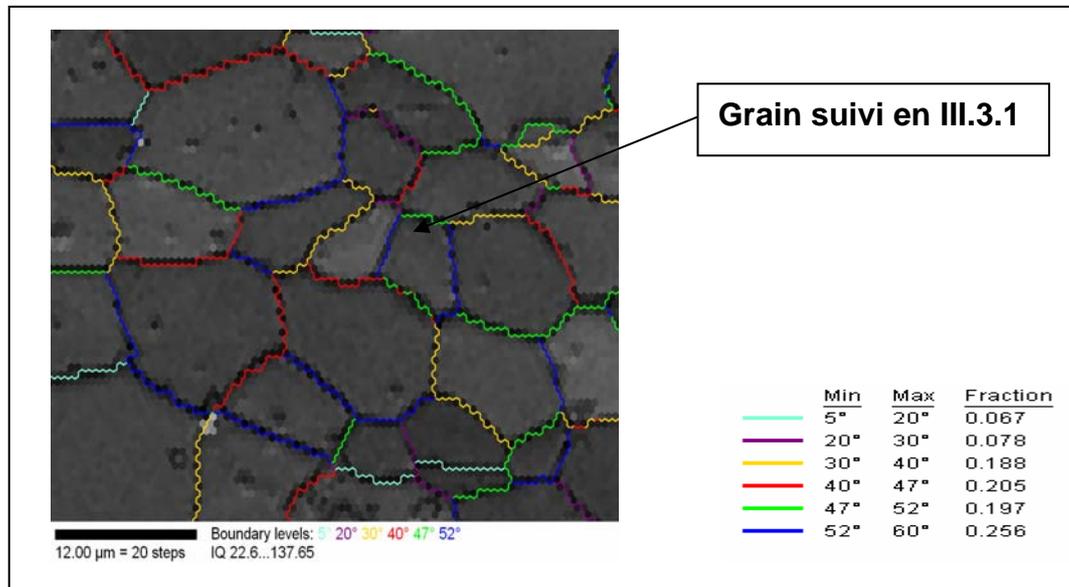


Figure 26 : Cartographie EBSD de YFSZ après 96h à 1400°C et fraction de joints de grain en fonction de l'angle de désorientation

En moyenne, en regardant l'évolution de la largeur W des joints de grain étudiés en fonction du temps t , nous obtenons des pentes de l'ordre de 0.30 (± 0.05 près). Ce résultat peut indiquer, dans la théorie de Mullins, soit l'action de la diffusion en surface, soit en volume.

En effet, si nous comparons profils expérimentaux et profils théoriques normalisés dans différents cas, nous observons, que pour des pentes proches de 0.25, l'évolution expérimentale de la largeur W du joint de grain correspond bien à la théorie, alors que pour des pentes proches de 0.33, l'évolution expérimentale de W est un peu supérieure.

La **Figure 27** présente par exemple le demi profil expérimental normalisé ($X^* = x / (Bt)^{1/4}$ et $Z^* = z / (\cotan\theta \cdot (Bt)^{1/4})$) du joint de grain présenté plus haut, en comparaison avec le profil théorique obtenu par la théorie de Mullins dans le cas où seule la diffusion en surface opère. L'allure générale du profil correspond bien au profil théorique d'une diffusion en surface. Cependant, la largeur W obtenue

est effectivement légèrement supérieure à celle obtenue dans la théorie de Mullins (la pente observée est de 0.32).

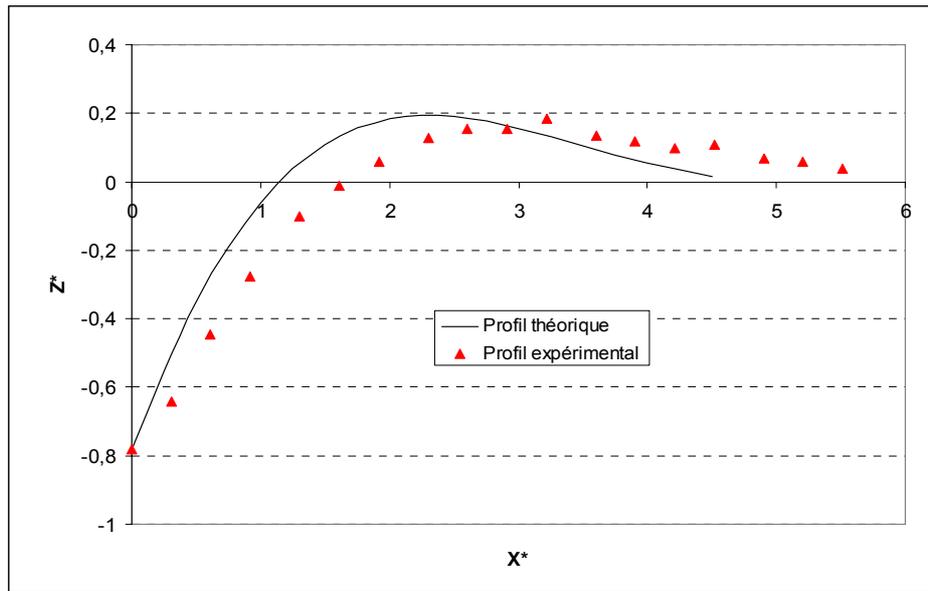


Figure 27 : Comparaison d'un profil expérimental avec le profil théorique de Mullins pour une diffusion en surface (profils normalisés : $X^* = x / (Bt)^{1/4}$ et $Z^* = z / (\cotan\theta.(Bt)^{1/4}$)

Ces observations laissent penser que le phénomène agissant est essentiellement la diffusion en surface, mais que très certainement, à cette température, la diffusion en volume commence à opérer.

Dans un premier temps, nous avons calculé par la théorie de Mullins, d'une part le coefficient de diffusion de surface et d'autre part le coefficient de diffusion en volume, en considérant que l'une ou l'autre des diffusions opérait seule :

Pente ($\pm 0,05$)	D_s en m^2/s ($\pm 2,5.10^{-15} m^2/s$)	D_v en m^2/s ($\pm 2.10^{-18} m^2/s$)
0,30	$1,5.10^{-14}$	$1,7.10^{-17}$

Le calcul du coefficient de diffusion en volume s'obtient, comme le coefficient de diffusion en surface, par la théorie de Mullins en utilisant l'équation suivante :

$$D_v = \frac{W^3 . k . T}{(5)^3 . \gamma_s . \Omega . t}$$

où, $k = 1,38.10^{-23} J/K$, $T = 1400^\circ C = 1673K$, $\Omega = \text{volume atomique} = 3,393.10^{-29} m^3/\text{molécule}$, $\gamma_s = \text{énergie de surface}^{27} = 1,3 J/m^2$.

De nouveau, l'incertitude sur le coefficient de diffusion en volume est essentiellement liée à l'incertitude sur la mesure de la largeur du joint de grain W :

$$\Delta D_v = 3 \cdot \frac{k \cdot T}{(5)^3 \cdot \gamma_s \cdot \Omega \cdot t} \cdot W^2 \cdot \Delta W$$

Nous obtenons en moyenne un coefficient de surface de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ à $\pm 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ près ; et un coefficient de diffusion en volume de l'ordre de $1,7 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ à $\pm 2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ près.

III.4 Bilan

Le **Tableau 4** résume les résultats obtenus aux trois températures de traitement thermique :

m^2/s	1100 °C	1200 °C	1400 °C
Coefficient de diffusion de surface	$1 \cdot 10^{-16}$	$5 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$
Littérature^{27,28}		$3 \cdot 10^{-16}$	
Coefficient de diffusion en volume			$1,7 \cdot 10^{-17}$

Tableau 4 : Coefficients de diffusion de YFSZ obtenus à 1100, 1200 et 1400°C

A 1100 et 1200°C, nous avons supposé que seule la diffusion en surface opérait. Les profils expérimentaux des joints de grains sont en bon accord avec le profil théorique obtenu analytiquement par Mullins. Les coefficients de diffusion de surface calculés alors par cette théorie sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés par Levy²⁷ ou Nassirou²⁸, également obtenus par suivi de joint de grain par AFM.

A 1400°C, nous n'avons pas de point de comparaison dans la littérature.

Nous avons calculé, aux trois températures, les coefficients de diffusion en surface et en volume par la théorie de Mullins. Les valeurs sont indiquées dans le **Tableau 5**.

m^2/s	1100 °C	1200 °C	1400 °C
Coefficient de diffusion de surface	$1 \cdot 10^{-16}$	$5 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$
Littérature²²	$1 \cdot 10^{-17}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$	$5,3 \cdot 10^{-15}$
Coefficient de diffusion en volume	$7 \cdot 10^{-19}$	$1,4 \cdot 10^{-18}$	$1,7 \cdot 10^{-17}$
Littérature²⁰	$6,9 \cdot 10^{-23}$	$1,1 \cdot 10^{-21}$	$9,3 \cdot 10^{-20}$

Tableau 5 : Coefficients de diffusion moyens obtenus par gravage thermique et coefficients de diffusion du Zr^{4+}

Nous avons comparé ces coefficients moyens aux coefficients de diffusion obtenus pour le cation Zr^{4+} (qui, d'après Standard et al.²⁶, contrôle le frittage) par différents auteurs (Kim et al.²⁰ pour la diffusion en volume dans une zircone complètement stabilisée et Akash et Mayo²² pour la diffusion en surface dans une zircone partiellement stabilisée). Il sont obtenus par une loi d'Arrhenius : $D = D_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$, dont les valeurs de D_0 et E_a sont indiquées dans le **Tableau 2** présenté précédemment. Il faut noter que pour le coefficient de diffusion en surface, nous n'avons des données que pour une zircone partiellement stabilisée.

La **Figure 28** présente, en traits pointillés, la variation avec la température, prise dans la littérature, des coefficients de diffusion en surface et en volume pour le cation Zr^{4+} , le symbole vert est la valeur du coefficient de diffusion de surface obtenu par Levi²⁷ et les symboles rouge et noir sont nos résultats expérimentaux :

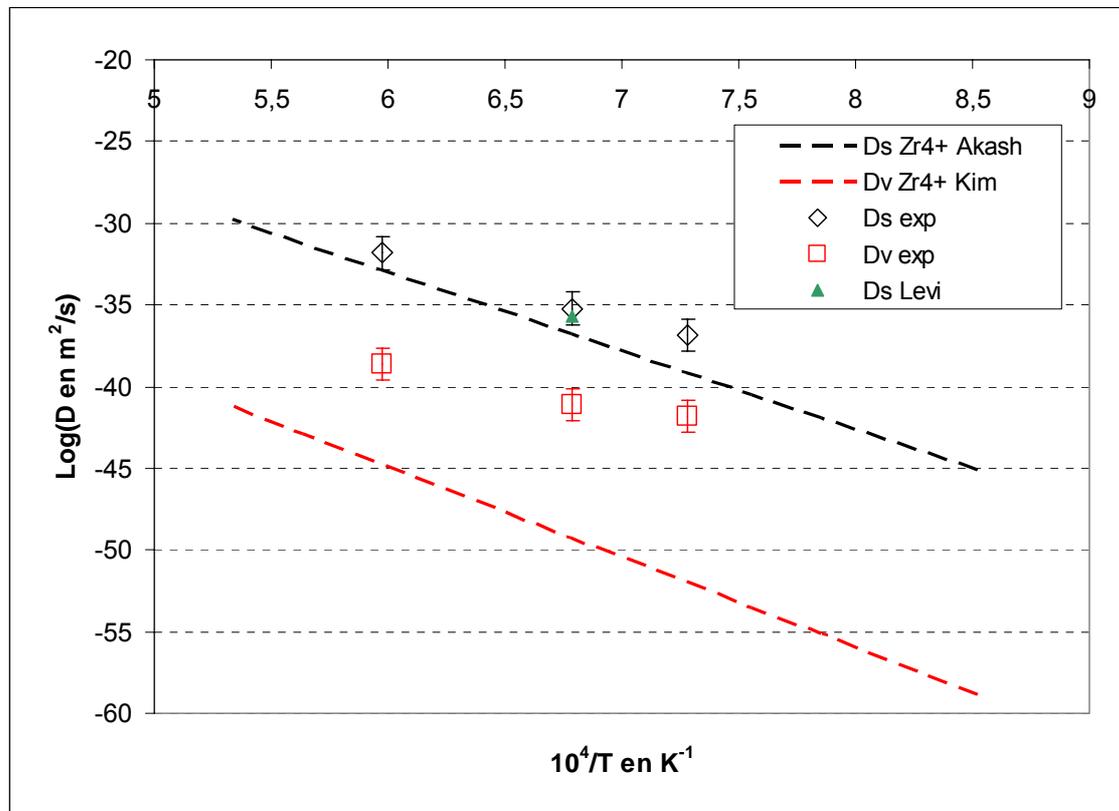


Figure 28 : Coefficients de diffusion moyens obtenus expérimentalement par gravage thermique et coefficients de diffusion de la littérature (Ds pour YPSZ²² et Dv pour YFSZ²⁰)

Même si ces coefficients de diffusion ne sont pas directement comparables, puisque avec la théorie de Mullins nous n'obtenons qu'un coefficient moyen du système zirconie yttrée, et que la variation de Ds avec la température est obtenue pour une zirconie partiellement stabilisée, nous observons un bon accord des coefficients de diffusion en surface aux trois températures. L'accord est beaucoup moins bon en ce qui concerne les coefficients de diffusion en volume. Ceci laisse penser, qu'à 1400°C, c'est en effet la diffusion en surface qui opère également.

Le frittage est contrôlé par la diffusion la plus lente, d'après Standard et al.²⁶, c'est la diffusion du zirconium qui est la plus lente. D'après les données bibliographiques recueillies (**Tableau 2**), la diffusion de l'yttrium est très proche. En tous les cas, nous pouvons dire qu'il est contrôlé par les cations.

C'est ensuite le mécanisme présentant la diffusion la plus rapide pour ces éléments qui contrôle le frittage.

D'après nos résultats, nous observons donc, qu'entre 1100 et 1400°C, le frittage est effectivement contrôlé par la diffusion en surface.

Nous pouvons alors proposer une loi de type Arrhenius pour le coefficient de diffusion en surface entre 1100 et 1400°C : $D_s = D_{s0} * \exp(-E_{as}/RT)$, avec $D_{s0} = 1,6.10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ et $E_{as} = 322 \text{ kJ/mol}$.

Cependant, la comparaison des profils de joints de grains expérimentaux et théoriques laisse penser que la diffusion en volume commence à être opérante.

Nous avons donc considéré la possibilité qu'à 1400°C, la diffusion en surface et en volume opèrent simultanément. Dans ce cas, la théorie de Mullins ne s'applique plus et le calcul des coefficients de diffusion sont inexacts. Nous avons donc tenté d'appliquer un modèle (théorie développée dans le premier chapitre⁷) prenant en compte ces deux types de diffusion.

Dans le cas d'une action simultanée de différents mécanismes, Mullins et Shewmon ont considéré que le transport observé était le somme des transports de matière associés à chacun des mécanismes. Il en résulte qu'il est possible d'envisager la vitesse de gravage du sillon comme étant la somme des vitesses relatives à chaque mécanisme considéré comme seul :

$$\left(\frac{dW}{dt}\right) = \left(\frac{dW}{dt}\right)_s + \left(\frac{dW}{dt}\right)_v \quad \text{Équation 38}$$

Si l'on associe à cette expression, comme l'a suggéré Chang³⁶, la relation empirique :

$$\left(\frac{dW}{dt}\right) = \frac{1}{n} \cdot \frac{W}{t} \quad \text{Équation 39}$$

On obtient :

$$\frac{W^4}{t} = \beta n + \alpha n W \quad \text{Équation 40}$$

avec : $\alpha = 41,67 \frac{D_v \cdot \gamma_s \cdot \Omega}{kT}$ et $\beta = 112 \frac{D_s \cdot \gamma_s \cdot \Omega^2 \cdot n_s}{kT}$.

En traçant la droite W^4/t en fonction de W , nous pouvons remonter aux coefficients D_s et D_v .

Nous avons effectué cela avec nos résultats expérimentaux à 1400°C et nous avons à nouveau comparé ces résultats aux valeurs bibliographiques concernant la diffusion du cation Zr^{4+} , ce qui est présenté dans la **Figure 29** :

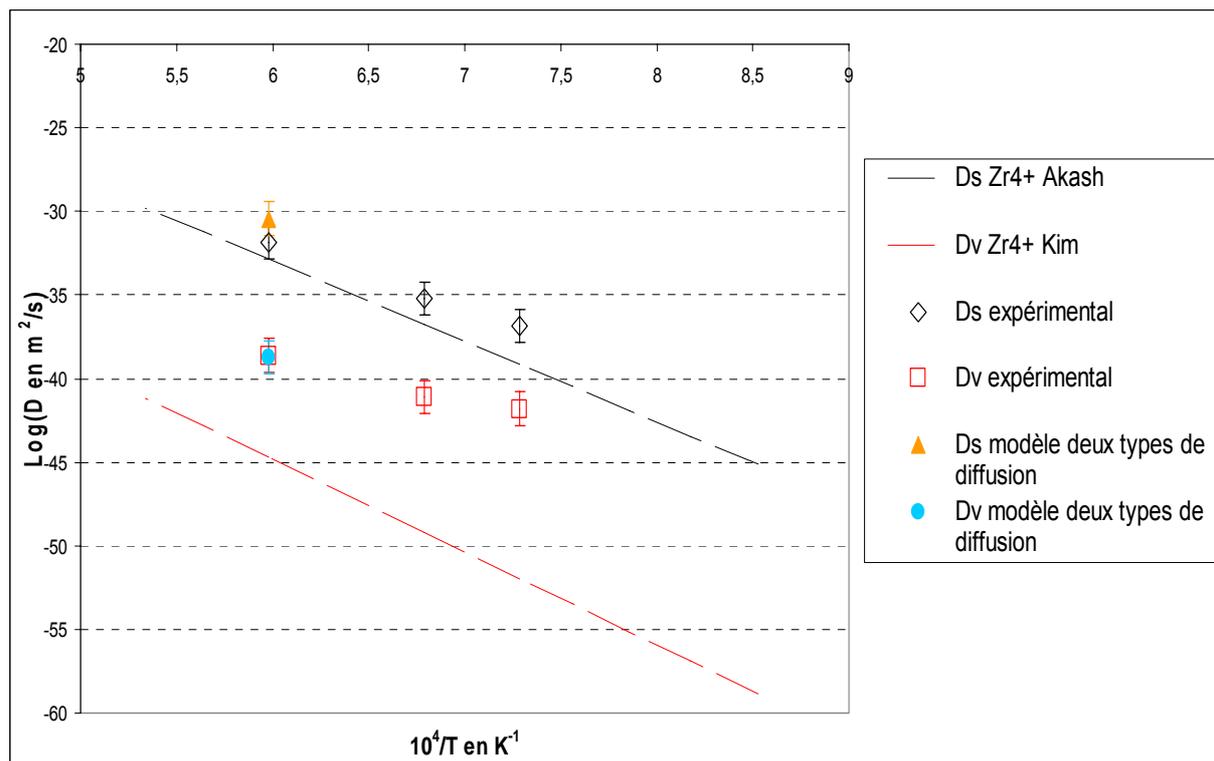


Figure 29 : Coefficients de diffusion moyens obtenus expérimentalement par gravage thermique (calculés par la théorie de Mullins et par un modèle prenant en compte deux types de diffusion) et coefficients de diffusion du Zr^{4+} de la littérature

Il s'avère que les coefficients obtenus par ce modèle sont quasiment identiques à ceux obtenus indépendamment par la théorie de Mullins. La diffusion en volume ne doit pas être encore assez opérante à cette température pour être prise en compte par ce modèle.

Comme exposé dans la première partie de ce chapitre (I.7), les dépôts céramiques des barrières thermiques subissent des changements microstructuraux durant les maintiens en températures. Dès 1100°C, on observe un frittage des barbules. La cause de ce frittage est attribuée à la diffusion de surface par différents auteurs. A plus haute température, on observe ensuite un lissage des têtes de colonnes, impliquant également à priori une diffusion de surface.

A ces températures, d'après nos résultats, la diffusion en surface semble effectivement être le mécanisme de transport dominant dans la zircone yttrée, ce qui indiquerait que les phénomènes de observés dans la littérature seraient le résultat d'un mécanisme de transport de matière sans retrait (non densifiant), la diffusion de surface.

Aux températures supérieures à 1200°C, la diffusion en volume semble commencer à intervenir. Elle engendre la réduction de la porosité et le retrait : les pores intercolonnaires se referment et les colonnes entrent en contact.

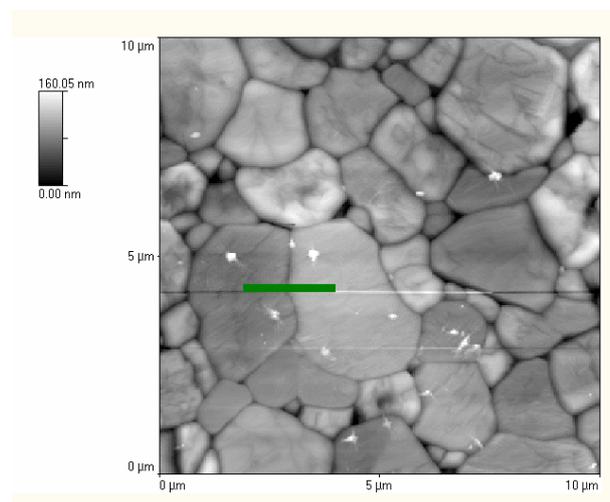
IV Etude du BMT

IV.1 Traitements thermiques à 1100°C

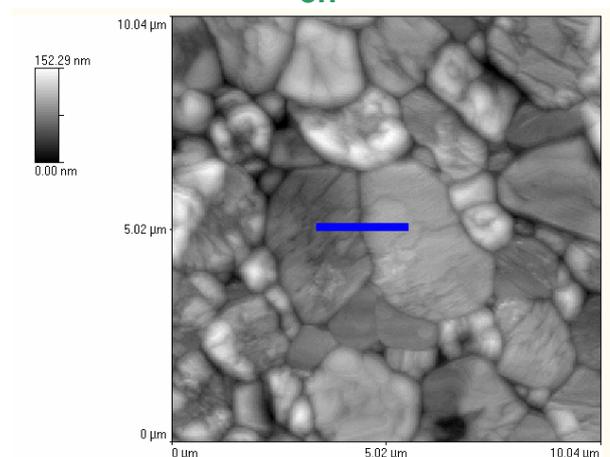
Des échantillons denses de perovskite BMT ont été traités thermiquement à 1100°C, successivement, 3, 6, 12, 24, 48 puis 96h. Après le premier traitement thermique de 3h à 1100°C, des images AFM de plusieurs zones contenant de 3 à 8 joints de grains ont été effectuées. Ces zones, repérées par les gravures réalisées par scratch-test, sont ensuite retrouvées aux temps suivants. Des images AFM de ces zones ainsi que les profils des joints de grains contenus dans ces zones sont obtenus.

IV.1.1 *Exemple d'un joint de grain*

Cette partie présente l'exemple du suivi à 1100°C d'un joint de grain de BMT (après 3h, 12h et 96h, cf. Figure 30) :



3h



12h

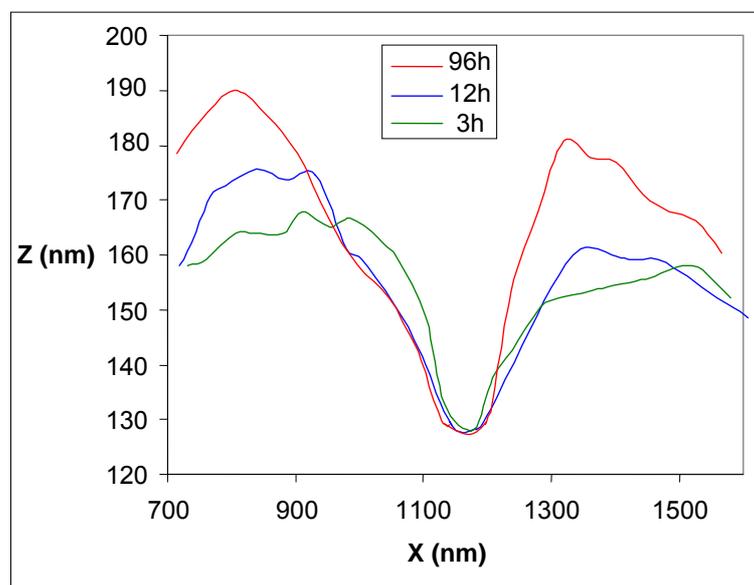
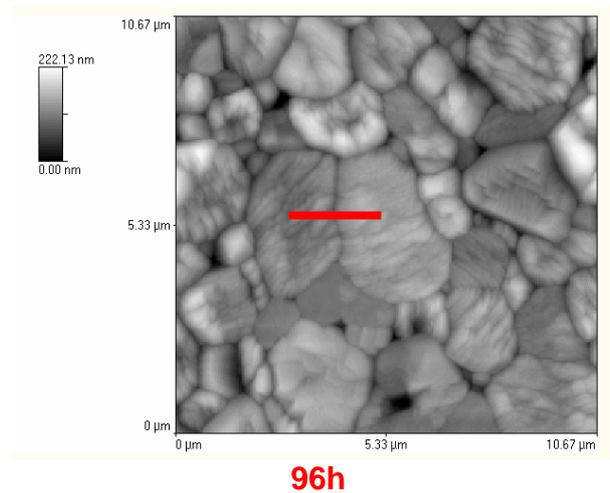


Figure 30 : Images AFM de BMT traité à 1100°C pendant 3, 12 et 96h et profils d'un joint de grain à chacun de ces temps

Nous obtenons des profils dissymétriques et assez perturbés. Il faut noter que l'obtention des images AFM et donc des profils de joints n'ont pas été aisés sur la perovskite complexe BMT car nous obtenons des surfaces très perturbées. Nous reviendrons sur ce commentaire en présentant des observations des surfaces faites au microscope électronique à balayage dans une des parties suivantes (IV.4).

En supposant dans un premier temps que toutes les hypothèses liées à la théorie de Mullins sont vérifiées, pour connaître le type de diffusion agissant, nous cherchons à tracer la loi :

$W = K.(Bt)^{1/n}$, ce qui est présenté dans la figure ci-dessous pour ce joint de grain en particulier :

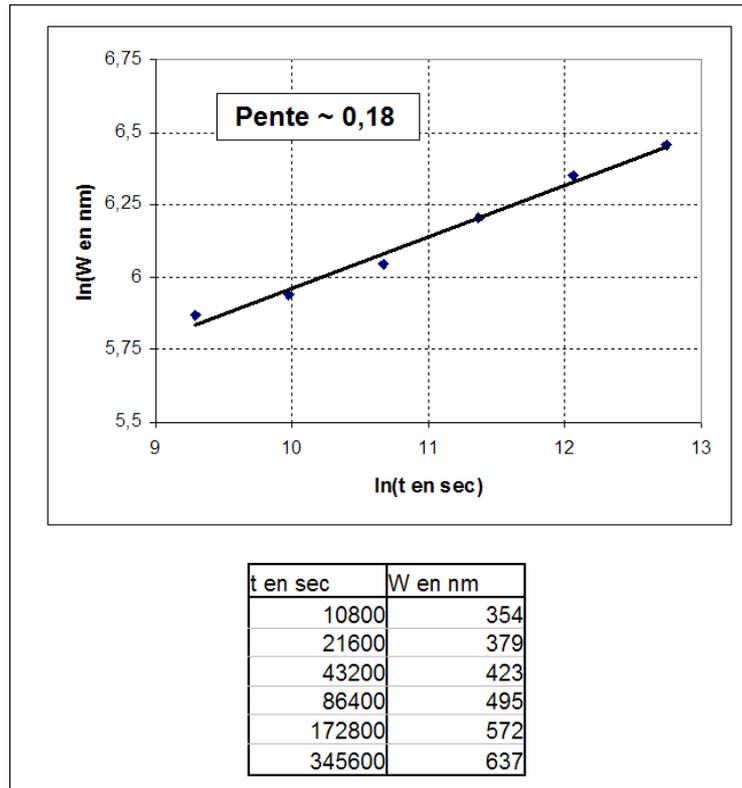


Figure 31 : Evolution logarithmique de la largeur W d'un joint de grain en fonction du temps pour un traitement thermique à 1100°C d'un échantillon de BMT

Nous obtenons une pente de l'ordre de 0.18 (± 0.05) indiquant plutôt une diffusion en surface.

IV.1.2 Moyennes sur plusieurs joints de grain

Nous avons effectué ce travail sur une quinzaine de joints de grain.

Sur chacun de ces joints de grains, vérifions si les hypothèses liées à la théorie de Mullins sont respectées :

- Les angles d'ouverture ψ mesurés sont compris entre 90 et 140° (comme le présente la **Figure 32**), ce qui ne constitue donc pas forcément une courbure faible (β compris entre 20 et 45°) ; une sélection sera donc faite sur les joints de grains observés afin de ne pas avoir un angle d'ouverture trop petit ($\psi > 100^\circ$).

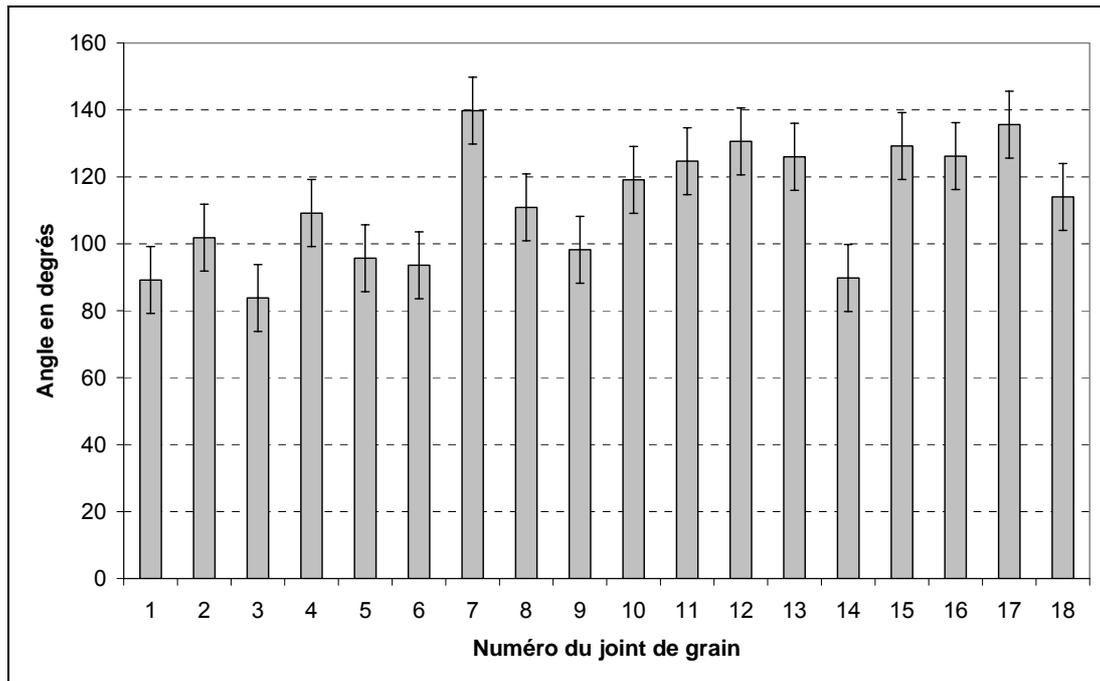


Figure 32 : Angles d'ouverture mesurés sur 18 joints de grains de BMT traités thermiquement 96h à 1100°C

- Pour un même joint, par contre, aucune réelle évolution de son angle d'ouverture n'est observée avec la prolongation du traitement thermique de gravage, l'équilibre est atteint.
- Les joints de grain observés n'ont pas un profil tout à fait symétriques, ce qui indique qu'ils ne doivent pas être exactement perpendiculaires à la surface observée.
- De plus, la dissymétrie des joints de grain observés peut provenir du fait que l'énergie de surface est anisotrope. Après le dernier traitement thermique, nous effectuons par EBSD une cartographie des désorientations des joints de grain observés en AFM. La **Figure 33** présente par exemple la cartographie correspondant à la zone repérée et présentée dans le paragraphe précédent.

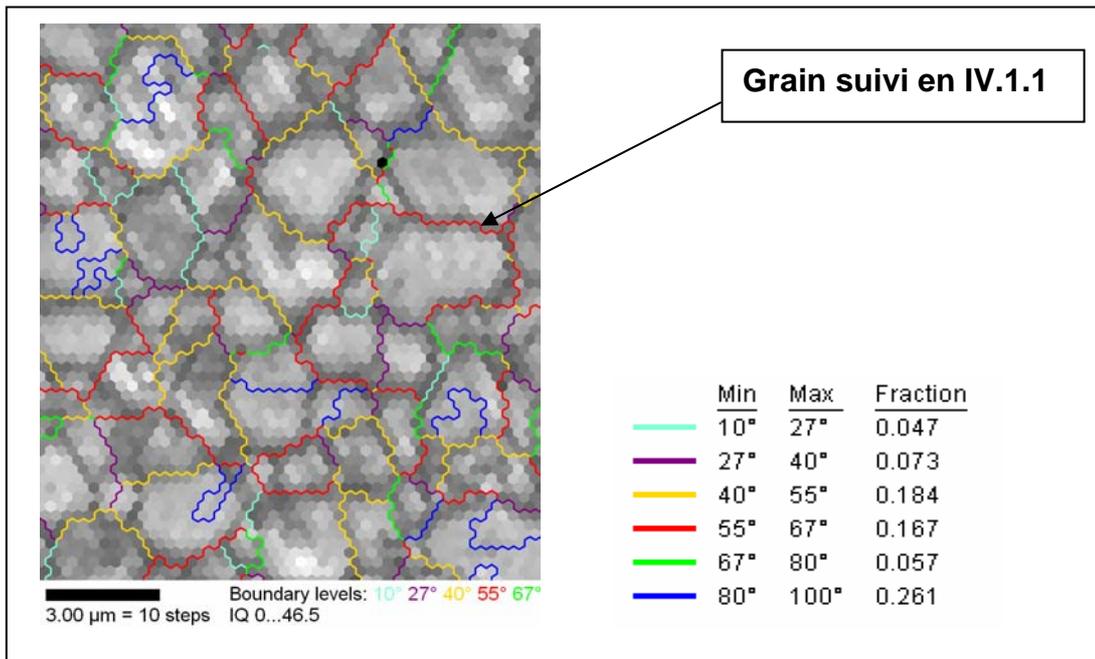


Figure 33 : Cartographie EBSD de BMT après 96h à 1100°C et fraction de joints de grains en fonction de l'angle de désorientation

La variation de l'angle d'ouverture ψ mesuré sur les profils obtenus par AFM en fonction de la désorientation mesurée par EBSD est représentée par la **Figure 34**. Cette figure présente plus exactement la variation de l'énergie intergranulaire relative $\frac{\gamma_g}{\gamma_s} = 2 \cos\left(\frac{\psi}{2}\right)$ en fonction de la désorientation.

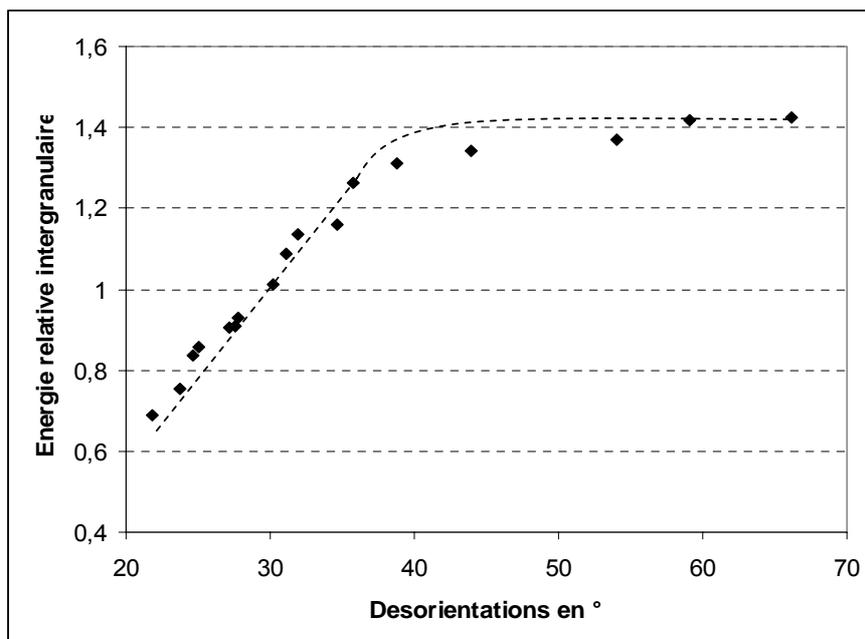


Figure 34 : Variation de l'énergie relative intergranulaire (γ_g/γ_s) en fonction de la désorientation

Nous observons effectivement une dépendance de l'énergie intergranulaire avec la désorientation. La courbe γ_g/γ_s en fonction de la désorientation est très semblable aux courbes obtenues pour d'autres oxydes^{37,38,39}. L'existence d'un plateau aux fortes désorientations indique qu'il s'agit d'une propriété qui n'est pas directement liée à la nature des forces d'interaction entre atomes.

Nous opérons alors un choix parmi les profils obtenus et retenons, pour nos mesures, les profils pour lesquels l'angle d'ouverture est faible (ce qui correspondait aux fortes désorientations). Nous nous plaçons donc dans une gamme où les angles d'ouverture ne dépendent quasiment pas de la désorientation et où l'on peut donc considérer l'énergie superficielle isotrope. Ayant déjà une contrainte sur l'angle d'ouverture (courbure faible), on prendra donc $100^\circ < \psi < 130^\circ$. Les profils obtenus alors ne sont pas ou très faiblement dissymétriques et nous pouvons attribuer la faible dissymétrie restante à la non perpendicularité du joint avec la surface. Il faut d'ailleurs noter que nous n'observons pas sur les profils des joints de grain considérés de facettes caractéristiques de l'anisotropie superficielle.

Si nous comparons les profils expérimentaux des joints de grains sélectionnés au profil théorique obtenu par Mullins dans le cas d'une diffusion en surface, nous observons un accord relativement correct, l'évolution de la largeur W est similaire :

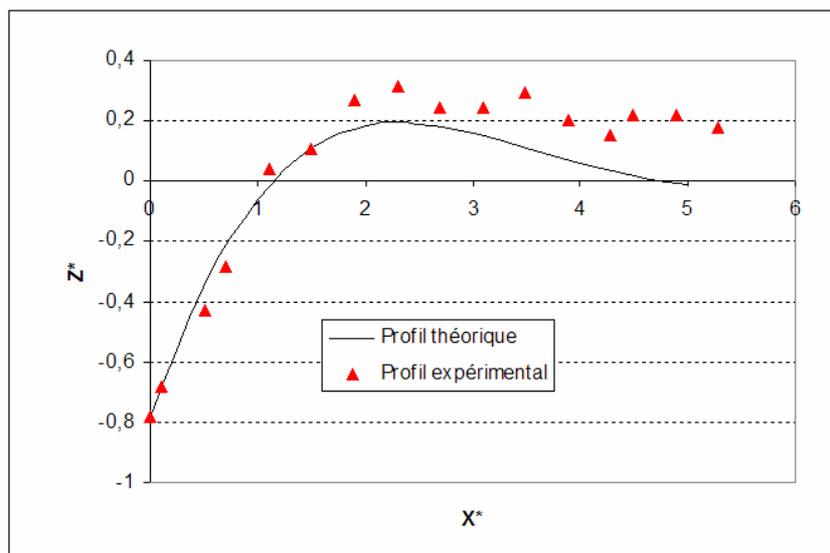


Figure 35 : Comparaison d'un profil expérimental avec le profil théorique de Mullins (profils normalisés : $X^* = x / (Bt)^{1/4}$ et $Z^* = z / (\cotan\theta.(Bt)^{1/4})$)

En moyenne, en regardant l'évolution de la largeur W de ces joints de grains en fonction du temps t , nous obtenons des pentes de l'ordre de 0.16 à ± 0.05 près. Ce résultat confirme, dans la théorie de Mullins, plutôt l'action de la diffusion en surface et le coefficient de diffusion de surface s'obtient alors par l'équation suivante :

$$D_s = \frac{W^4 \cdot k \cdot T}{(4,6)^4 \cdot n_s \cdot \gamma_s \cdot \Omega^2 \cdot t}$$

où, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K, $T = 1100^\circ\text{C} = 1373\text{K}$, $\Omega = \text{volume atomique} = 3,393 \cdot 10^{-29}$ m³/molécule, $n_s = \text{nombre d'atomes par unité d'aire} = \Omega^{-2/3} = 7,58 \cdot 10^{18}$ m⁻², $\gamma_s = \text{énergie de surface}^{27} = 1,3$ J/m² (n'ayant pas de données bibliographiques concernant l'énergie de surface du BMT, nous avons pris l'énergie de surface de la zircone yttrée).

Le volume atomique Ω pour le BMT (phase hexagonale ordonnée) est calculé ainsi:

les paramètres de maille en nm valent : $a = b = 5,782$ nm et $c = 7,067$ nm, d'où $V_{\text{maille}} = 2,363 \cdot 10^{-28}$ m³. Comme il y a 3 motifs de BMT par maille, nous déduisons que le volume d'un motif est : $\Omega = V_{\text{maille}} / 3 = 7,875 \cdot 10^{-29}$ m³/molécule.

L'incertitude sur le coefficient de diffusion de surface est essentiellement liée à l'incertitude sur la mesure de la largeur du joint de grain W :

$$\Delta D_s = 4 \cdot \frac{k \cdot T}{(4,6)^4 \cdot n_s \cdot \gamma_s \cdot \Omega^2 \cdot t} \cdot W^3 \cdot \Delta W$$

Nous obtenons en moyenne un coefficient de diffusion de surface de l'ordre de $4 \cdot 10^{-15}$ m²/s à $\pm 1,5 \cdot 10^{-15}$ m²/s près. Notons tout de même que cette incertitude ne prend pas en compte le fait que nous n'avons pas de données concernant l'énergie de surface du BMT.

IV.2 Traitements thermiques à 1200°C

Des échantillons denses de perovskite BMT ont été traités thermiquement à 1200°C, 24, 48 puis 96h successivement.

Parcourons les hypothèses de Mullins:

- Les profils des joints de grains sont de nouveau pour certains dissymétriques, les angles d'ouverture sont également dépendants des angles de désorientations obtenus par EBSD, nous ne considérons donc que les profils quasi-symétriques ;
- Les angles d'ouverture sont de l'ordre de 90 à 140° (nous ne gardons que les grands angles pour avoir une faible courbure) et ceux-ci n'évoluent pas au cours du temps de recuit.

Les calculs des coefficients de diffusion et de leurs incertitudes ont été effectués de la même façon qu'au paragraphe précédent (moyenne sur une trentaine de joints de grains). La figure suivante présente des exemples d'images AFM de zones exploitées ainsi que les moyennes obtenues sur ces zones (pentes de la loi $w = f(t)$ et coefficients de diffusion).

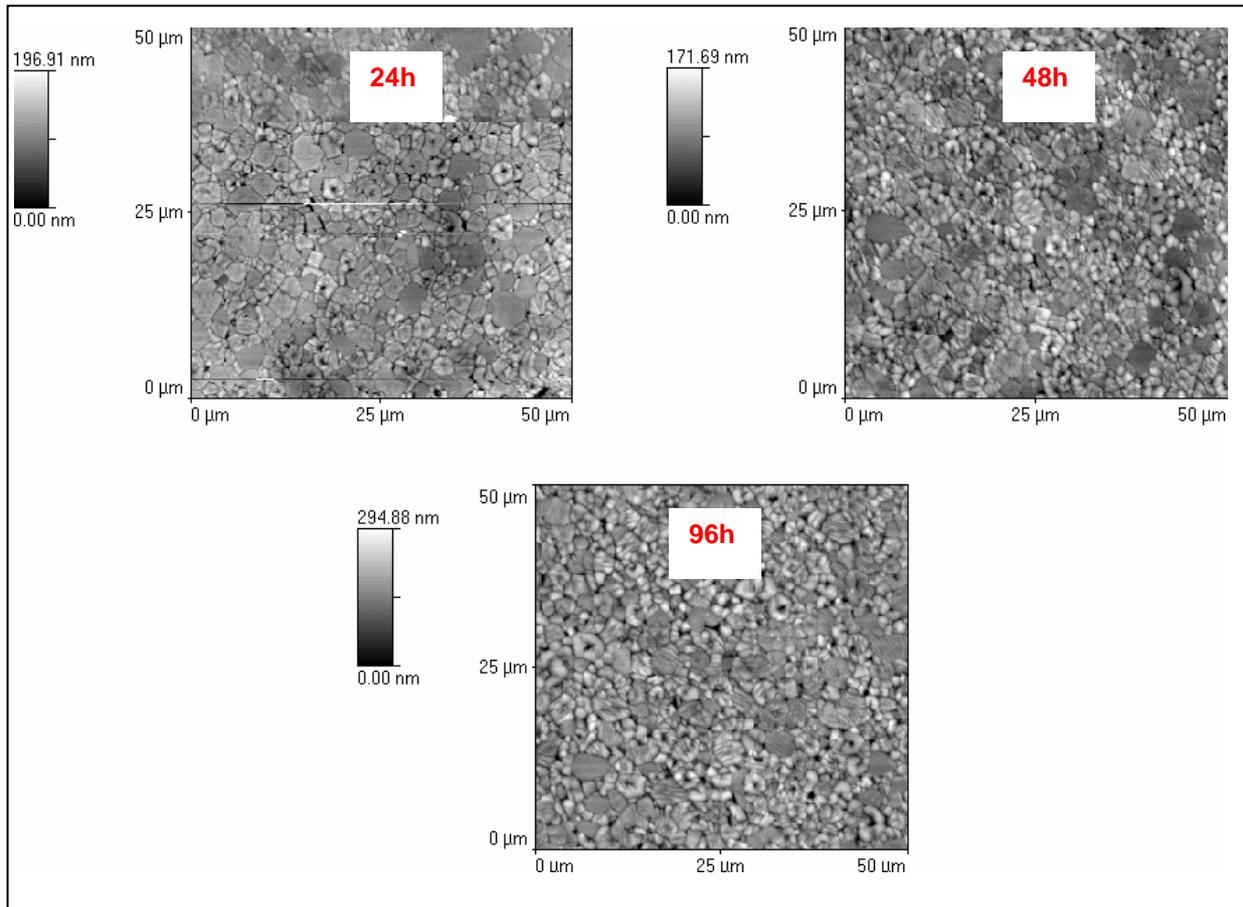


Figure 36 : Images AFM d'une même zone d'un échantillon de BMT après 24h, 48h et 96h à 1200°C

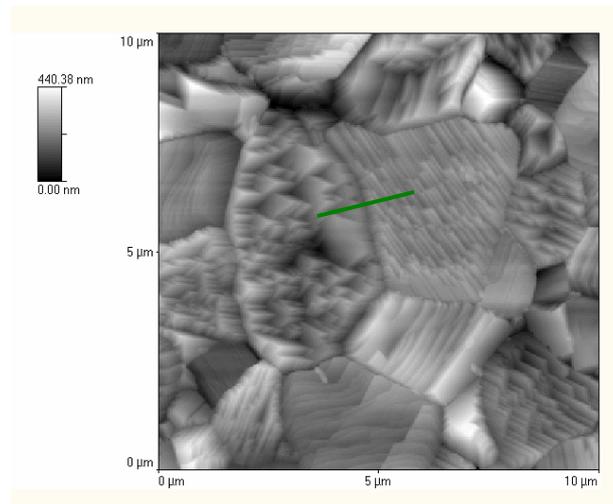
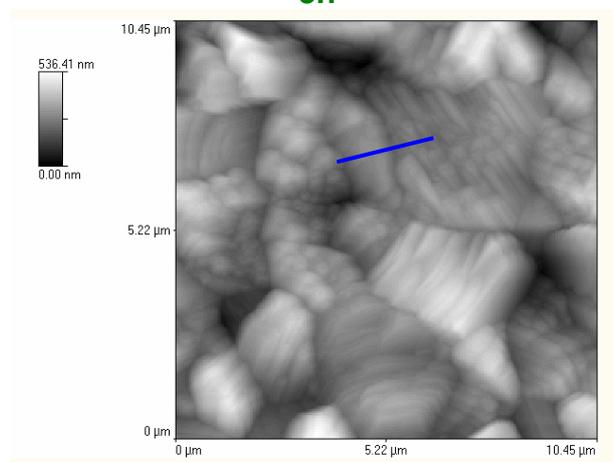
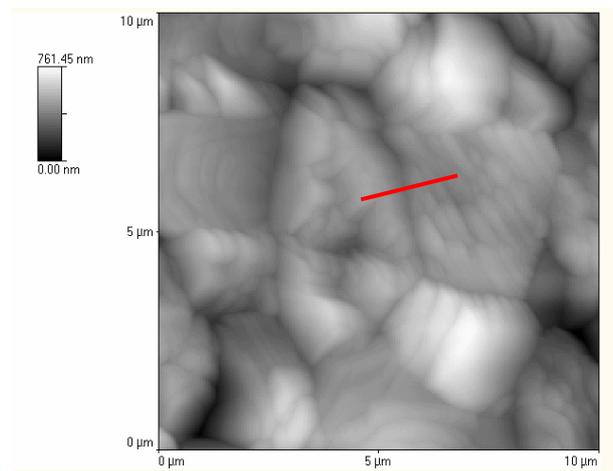
La pente moyenne obtenue est de 0.25 (± 0.05); de nouveau, à cette température, nous en déduisons que la diffusion en surface est le phénomène opérant. Nous obtenons alors en moyenne un coefficient de diffusion de surface de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-14}$ à $\pm 1 \cdot 10^{-14}$ m²/s.

IV.3 Traitements thermiques à 1400°C

Des échantillons denses de perovskite BMT ont été traités thermiquement à 1400°C, successivement, 3, 6, 12, 24, 48 puis 96h.

IV.3.1 *Exemple du suivi d'un joint de grain*

La Figure 37 présente un exemple du suivi d'un joint de grain de BMT:

**3h****12h****48h**

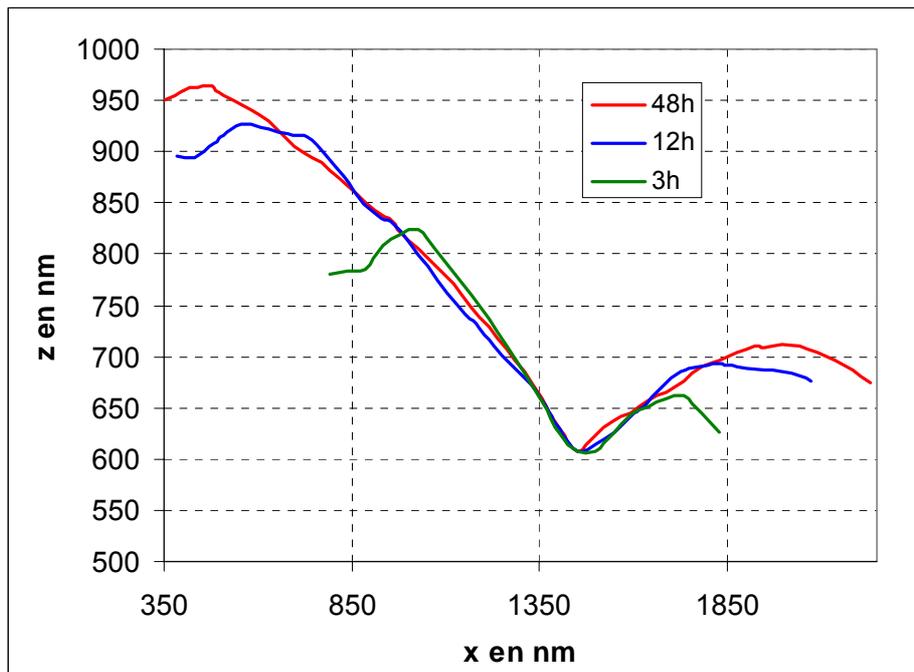


Figure 37 : Images AFM de BMT traité à 1400°C pendant 3, 12 et 48h et profils d'un joint de grain à chaque temps

Nous obtenons des profils très asymétriques. L'obtention des images AFM et donc des profils de joints sont encore moins aisés à cette température car nous obtenons des surfaces beaucoup plus accidentées.

IV.3.2 Moyennes sur plusieurs joints de grain

Nous avons effectué ce travail sur une quinzaine de joints de grain. A cette température, quasiment tous les joints de grains observés sont très asymétriques et présentent un angle d'ouverture relativement grand.

De plus, nous avons voulu, comme aux deux autres températures, vérifier l'isotropie de l'énergie de surface en effectuant une cartographie des angles de désorientations entre les grains par EBSD ; cependant, l'état de surface des échantillons de BMT après 96h à 1400°C étant trop perturbé, la réalisation de ces cartographies n'a pas été possible (résolution insuffisante).

Cependant, nous pouvons considérer valables à 1400°C les résultats obtenus à plus basse température sur l'anisotropie de l'énergie de surface du BMT. Il reste tout de même difficile de sélectionner des joints de grains à faible angle d'ouverture et donc de se placer dans le cas où l'on pourrait considérer l'énergie de surface comme isotrope. Il n'est donc pas rigoureux d'appliquer la théorie de Mullins à cette température.

IV.3.3 Observations au microscope électronique à balayage

La Figure 38 présente des micrographies obtenues au MEB de la surface du BMT traité thermiquement à 1400°C pendant 96h.

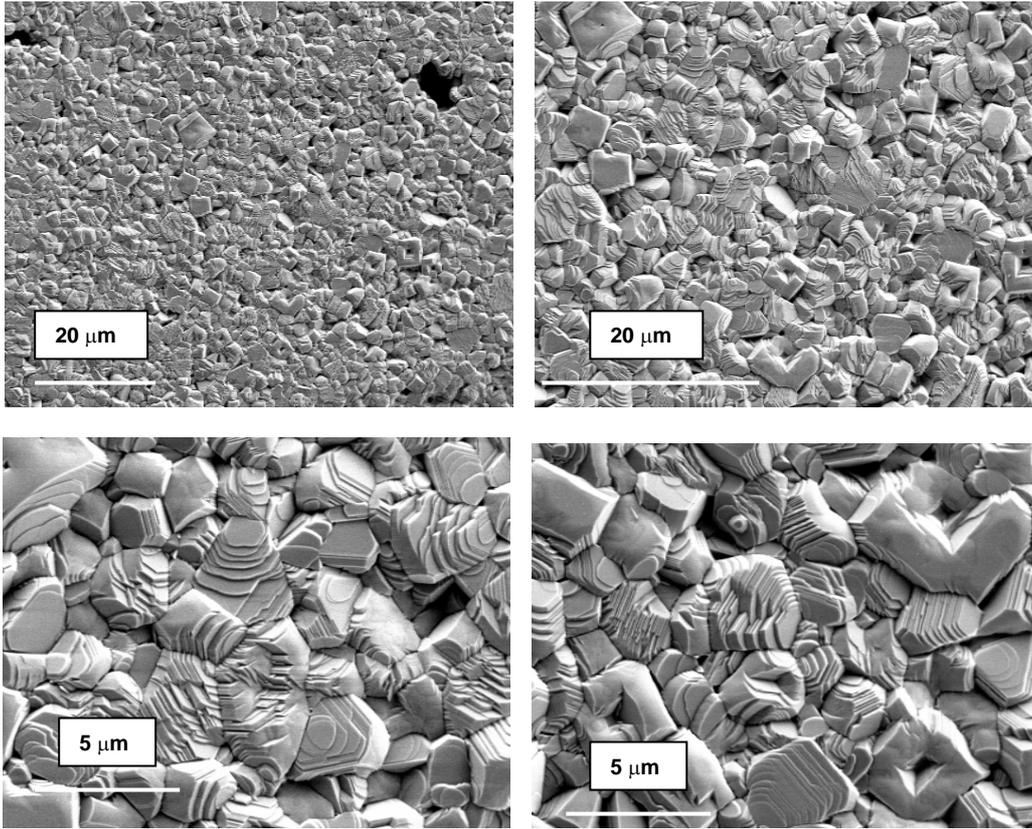


Figure 38 : Observations au MEB de la surface d'échantillons de BMT traité 1400°C pendant 96h

Les faciès des surfaces obtenus semblent indiquer qu'un processus d'évaporation-condensation a lieu. Nous pouvons voir une grande quantité de trous se former.

De plus, nous observons une légère perte de masse de nos échantillons après des traitements thermiques de 96h à 1400°C, ce qui pourrait conforter cette idée. Cependant, pour aller plus loin, il faudrait envisager d'évaluer les cinétiques de sublimation (mesures par thermobalance par exemple).

IV.4 Bilan

Le **Tableau 6** résume les résultats obtenus sur la perovskite BMT :

m^2/s	1100 °C	1200 °C	1400 °C
Coefficient de diffusion de surface	$4 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$	-

Tableau 6 : Coefficient de diffusion de surface du BMT obtenus expérimentalement par gravage de joints de grain

A 1100°C et 1200°C, la théorie de Mullins a pu être appliquée en effectuant une sélection sur les joints de grains étudiés. Nous n'avons considéré que les joints de grains ayant un faible angle d'ouverture pour rester dans le cas où l'on peut considérer l'énergie de surface du BMT indépendante

de l'orientation. Nous obtenons des coefficients de diffusion de surface en moyenne, de $4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ à 1100°C et $1,4 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ à 1200°C . Nous n'avons pas de points de comparaison dans la littérature.

A 1400°C , le gravage thermique des joints de grains et des grains est trop important pour pouvoir les exploiter correctement. Le faciès des grains obtenu laisse penser qu'un phénomène d'évaporation a certainement lieu.

II.5 Conclusions

Une méthodologie pour suivre l'évolution de joints de grain après diverses durées (entre 3 et 96h) à une température donnée (entre 1100 et 1400°C) a été mise en place. Ce suivi s'effectue par microscopie à force atomique couplée à l'EBSD. Les joints de grains sont repérés par des rayures obtenues par scratch-test. Des images AFM du même joint de grain sont réalisées à différents temps du traitement thermique. De ces images, le profil du joint étudié est récupéré et ses propriétés sont utilisées pour calculer, par la théorie de Mullins, le coefficient de la diffusion opérante dans le matériau. Cette théorie nécessite de vérifier l'isotropie de l'énergie de surface du matériau. Cette vérification passe par l'obtention de cartographies EBSD des désorientations des joints de grains.

Pour la zircone complètement stabilisée, nous avons effectué des traitements thermiques à 1100 , 1200 et 1400°C . La diffusion en surface est le phénomène dominant et nous pouvons alors proposer une loi de type Arrhenius pour le coefficient de diffusion en surface entre 1100 et 1400°C : $D_s = D_{s0} \cdot \exp(-E_{as}/RT)$, avec $D_{s0} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ et $E_{as} = 322 \text{ kJ/mol}$.

A 1200°C , nous obtenons un coefficient de diffusion de surface de l'ordre de $5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$, du même ordre de grandeur que ceux trouvés par Levy²⁷ ou Nassirou²⁸, également obtenus par suivi de joint de grain par AFM à cette même température.

Pour le BMT, seuls des traitements thermiques à 1100°C et 1200°C ont été exploitables. A 1400°C , des phénomènes de sublimation perturbent fortement les interprétations. A 1200°C , le coefficient de diffusion de surface obtenu est de l'ordre $1,4 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, bien plus grand que celui de la zircone yttrée à cette même température.

Pour ce qui est de l'application donc, bien que le BMT ait un point de fusion plus élevé que la zircone yttrée, son coefficient de diffusion en surface est nettement plus élevé à 1200°C .

-
- ¹ P. Braudeau, « Transport de matière dans l'alumine », thèse de l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI (1983)
- ² G. Dhalenne, A. Revcolevschi, A. Gervais, C. Monty, « Etude de l'énergie intergranulaire et du transport de matière à haute température dans l'oxyde de nickel NiO », *Annales de Chimie-Sciences des Matériaux*, Vol. 4, 515-33 (1979)
- ³ J. M. Gay, « Structure de surface des solides », *Techniques de l'Ingénieur*, A 1365
- ⁴ W. W. Mullins, « Theory of thermal grooving », *Journal of Applied Physics*, Vol. 28, n°3 (1957)
- ⁵ W. W. Mullins, « Grain Boundary grooving by volume diffusion », *Transactions of the metallurgical society aime*, Vol. 218 (1960)
- ⁶ J. Philibert, « Diffusion et transport de matière dans les solides », *Monographies de Physique*, Les Editions de Physique, Paris (1985)
- ⁷ W. W. Mullins et P. G. Shewmon, *Acta Met.*, 7, p. 163 (1959)
- ⁸ J. Jaunet, « Autodiffusion superficielle du nickel par lissage de rayures », thèse de l'Université de Paris-Sud centre d'Orsay (1980)
- ⁹ S. R. Srinivasan et R. Trivedi, « Theory of grain boundary grooving under the combined action of the surface and volume diffusion mechanisms », *Acta Metallurgica*, vol. 21 (1973)
- ¹⁰ L. Klinger et E. Rabkin, « Effects of surface anisotropy on grain boundary grooving », *Interface Science*, 9, pp. 55-63 (2001)
- ¹¹ P. Sachenko, J. H. Schneibel, W. Zhang, „Effect of faceting on the thermal grain-boundary grooving of tungsten“, *Philosophical Magazine A*, Vol. 82, N°4, pp. 815-829 (2002)
- ¹² T. Xin et H. Wong, « Grain-boundary grooving by surface diffusion with strong surface energy anisotropy », *Acta Materiala*, 51, pp. 2305-2317 (2002)
- ¹³ W. W. Mullins, *J. Appl. Phys.*, 27, p. 900 (1956)
- ¹⁴ H. Zhang et H. Wong, « Coupled grooving and migration of inclined grain boundaries: regime I » et « Coupled grooving and migration of inclined grain boundaries: regime II », *Acta Materiala*, 50, pp. 1983-1994 et pp. 1995-2012 (2001)
- ¹⁵ F. Yang, « Effect of grain boundary migration on grain boundary grooving », *Computational materials Science*, 7, pp. 279-284 (1997)
- ¹⁶ M. J. Readey, D. W. Readey, « Sintering of ZrO₂ in HCl atmospheres », *Journal of American Ceramic Society*, 69, pp. 580-582 (1986)
- ¹⁷ A. Azzopardi, R. Mévrel, « Frittage de barrières thermiques déposées par évaporation. Evolution microstructurale et conductivité thermique », *Rapports d'avancement ONERA RT 3/05293 DMMP* (2002)
- ¹⁸ V. Lughi, V. K. Tolpygo, D. R. Clarke, « Microstructural aspects of the sintering of thermal barrier coatings », *Materials Science and Engineering*, A368, pp. 212-221 (2004)
- ¹⁹ A. Flores Renteria et B. Saruhan, « Effect of ageing on microstructure changes in EB-PVD manufactured standard PYSZ top coat of thermal barrier coatings », *Journal of the European Ceramic Society*, 26, pp. 2249-2255 (2006)
- ²⁰ B. K. Kim, S.-J. Park, H. Hamaguchi, „Determination of the oxygen self-diffusion coefficients in Y₂O₃-containing tetragonal zirconia polycrystals by raman spectrometric monitoring of the 16O-18O exchange reaction”, *Journal of the American ceramic Society*, 76, pp. 2119-2122 (1993)

-
- ²¹ H. Solmon, J. Chaumont, C. Dolin, C. Monty, « Zr, Y and O self-diffusion in $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ($x=0.17$) », Ceramic Transactions – Point defects and related Properties of Ceramics (1991)
- ²² Akash, M. J. Mayo, « Zr surface diffusion in tetragonal yttria stabilised zirconia », Journal of Materials Science, 35, pp. 437-442 (2000)
- ²³ A. H. Chokshi, « Diffusion, diffusion creep and grain growth characteristics of nanocrystalline and fine-grained monoclinic, tetragonal and cubic zirconia », Scripta materialia, 48, pp. 791-796 (2003)
- ²⁴ Y. Oishi, K. Ando, Y. Sakka, “Lattice and grain-boundary diffusion coefficients of cations in stabilized zirconias”, Advanced in Ceramics, Vol.7 – Additives and interfaces in Electronics ceramics, The American Ceramic Society
- ²⁵ J. Rankin et B. W. Sheldon, « In situ MET sintering of nano sized ZrO₂ particles », Mater. Sci. Eng. A, A204, n°2, pp.48-53 (1995)
- ²⁶ O. C. Standard, C. C. Sorrell, « Densification of zirconia-conventional methods », Key Engineering Materials, 153-154, 251-300 (1998)
- ²⁷ A. Gandhi et C. Levi, « Surface Diffusion in TBC's », Materials department, university of californiam, Santa Barbara (2005)
- ²⁸ M. Nassirou, “Surface diffusivity measurements on 8mol% Y₂O₃-ZrO₂ bicrystals via grain boundary grooving experiments”, thèse de l’université de Case Western Reserve (2005)
- ²⁹ Z. Wang, « Développement d’un microscope à force atomique multifonctionnel associé à un microscope électronique à balayage », thèse de l’Université de Reims Champagne – Ardenne (1997)
- ³⁰ G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, “Atomic force microscope”, Phys. Rev. Lett., Vol. 56, n°9, pp. 930-933 (1986)
- ³¹ O. Wolter, T. Bayer, J. Greschner, „ Micromachined silicon sensors for scanning force microscopy”, J. Vac. Sci. Technol., B,9,2 (1991)
- ³² <http://lepe.cnrs-nancy.fr/>
- ³³ D. J. Keller, F. S. Franke, L. Chang, „STM-AFM and Standard Biological Objects“, Proc. 2nd International Reflection Workshop, Rayaumont 375 (1992)
- ³⁴ J. L. Pouchou, « L’analyse EBSD- Principes et applications », Publication du Groupement National de Microscopie Electronique à Balayage et des Microanalyses (2004)
- ³⁵ H.G. Scott, J. Mater. Sci., 10, pp. 1527–1535 (1975)
- ³⁶ R. Chang, Proceedings of the conference on Nuclear Applications of non-fissionable ceramics, A. Boltax, American Nuclear Society, Washington (1966)
- ³⁷ D. W. Ready, R. E. Jech, “Energies and grooving kinetics of [001] tilt boundaries in nickel oxide”, J. Am. Ceram. Soc., 51, 201 (1968)
- ³⁸ J. F. Shackelford, W. D. Scott, “Relative Energies of [1100] tilt boundaries in aluminium oxide”, J. Am. Ceram. Soc., 47, 570 (1964)
- ³⁹ P. Nikolopoulos, S. Nazare, F. Thummler, “Surface, grain boundary and interfacial energies in UO₂ and UO₂-Ni”, J. Nucl. Mat., 71, 89 (1977)

CONCLUSION

Ce travail a porté sur la recherche de nouveaux matériaux céramiques pouvant constituer des barrières thermiques pour aubage de turbine susceptibles de fonctionner à plus haute température que les systèmes actuels. Il avait pour objectif d'étudier certaines propriétés thermophysiques et la diffusion en surface des céramiques sélectionnées.

Le système classique barrière thermique comprend une couche céramique à base de zircone yttrée partiellement stabilisée (YPSZ à 7-8 %massique de Y_2O_3). Ce système présente un ensemble de propriétés intéressantes pour cette application : une faible conductivité thermique (de 2 à 3 $W.m^{-1}.K^{-1}$ sous forme dense) et un coefficient de dilatation relativement élevé ($10.10^{-6} K^{-1}$).

Cependant, l'ordre de grandeur de la température de surface permise avec la zircone yttrée partiellement stabilisée est d'environ 1200°C dans des conditions de fonctionnement de turbines de moteur aéronautique. Au-delà, les revêtements de YPSZ subissent des transformations de phase qui s'accompagnent de variations de volume importantes pouvant entraîner la ruine du matériau. D'autre part, leur structure poreuse évolue par frittage à haute température, avec pour conséquence une augmentation du module de Young et de la conductivité thermique du système, facteurs néfastes pour l'intégrité et les propriétés isolantes de la barrière.

Un bon remplaçant de la zircone yttrée doit donc présenter une conductivité thermique égale ou plus basse et une meilleure stabilité à haute température. Dans beaucoup de travaux, l'accent est mis seulement sur la première difficulté, c'est-à-dire comment trouver une céramique ayant une faible conductivité thermique. Dans le présent travail, nous nous sommes efforcés, pour sélectionner une nouvelle céramique, de prendre en compte l'ensemble des critères, dans la mesure du possible, avec un accent mis sur la résistance au frittage qui est une limite du système classique.

Dans un premier temps, nous avons, à partir des critères que doit satisfaire une telle céramique, de considérations physiques et de résultats de travaux précédents, publiés ou originaux, sélectionné la famille des perovskites. Contrairement à d'autres types d'oxydes (pyrochlores, zircones binaires et ternaires, magnétoplombites, monazites,..), cette famille d'oxyde a fait l'objet de très peu d'études pour ce type d'applications. Or, il est apparu que certains oxydes présentaient une stabilité structurale jusqu'à des températures très élevées, et que leurs propriétés thermophysiques (coefficient de dilatation et conductivité thermique) pouvaient être intéressants.

Néanmoins, beaucoup de données ne sont pas disponibles et, pour aider à sélectionner un oxyde, nous avons calculé la conductivité thermique par une méthode de dynamique moléculaire. Cette méthode permet de dégager des tendances et de comparer des propriétés entre elles. Il est à noter que nous avons employé des potentiels interatomiques publiés, et ces calculs n'ont impliqué aucun paramètre ajustable.

Cette démarche a conduit à sélectionner une perovskite complexe $BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ (BMT). D'après les calculs, cet oxyde présente une conductivité très basse à haute température (de l'ordre de 1,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 1200°C) et un coefficient de dilatation plus élevé que celui de la zircone yttrée. De plus, la littérature donne, pour cet oxyde, un très haut point de fusion (de l'ordre de 3000°C), ce qui indique une très bonne stabilité à haute température. D'autre part, il a été observé que de faibles écarts à la stoechiométrie pouvaient diminuer considérablement l'aptitude au frittage de ce matériau, effet associé à un changement du paramètre d'ordre.

Pour étudier ce composé, nous l'avons élaboré par voie solide, ainsi qu'une zircone yttrée complètement stabilisée à l'yttrine à titre de référence. La mise au point des conditions d'élaboration s'est révélée longue, en raison de difficultés à contrôler la stoechiométrie d'une part et des réactions

parasites d'autre part. Des matériaux quasiment denses (porosité inférieure à 2-3 %) ont pu être obtenus. Par suite des difficultés rencontrées, nous avons démarré les travaux de caractérisation, en parallèle à cette mise au point d'élaboration, sur un matériau de source externe (Transtech).

Le coefficient de dilatation thermique a été obtenu par des mesures dilatométriques de la température ambiante à 1400°C. Le coefficient de dilatation de la perovskite BMT (de l'ordre de $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 400°C et 1200°C) a été trouvé légèrement supérieur à celui de la zircone yttrée (de l'ordre de $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Une telle valeur est encourageante pour l'application envisagée, puisqu'elle se rapproche encore de celle des autres couches du système barrière thermique.

Les valeurs calculées par dynamique moléculaire indiquent le même classement, et elles ne diffèrent des valeurs expérimentales que de $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Des mesures de conductivité thermique, via celles de la diffusivité (par la méthode flash, au moyen d'un laser CO₂ et une détection adaptée qui évitent d'avoir à employer des couches opacifiantes), de la porosité, de la masse volumique et de la détermination du Cp, ont été effectuées de la température ambiante à 1200°C. Il a été observé que le BMT dense présente une variation de conductivité thermique avec la température du même type que celle de la zircone pure (variation en $1/T^{3/2} + \text{constante}$). On observe une conductivité thermique du BMT proche de celle de la zircone yttrée au-dessus de 1000°C. A 1100°C, sa conductivité thermique est de l'ordre de $2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ce qui est équivalent à la valeur de la zircone yttrée obtenue par la même méthode.

Il s'avère que les valeurs de conductivité thermique calculées par la technique de dynamique moléculaire sont proches de ces valeurs, mais le calcul surestime la valeur sur la zircone yttrée (ceci est cohérent avec les résultats obtenus précédemment par Fèvre¹ et sous-estime les valeurs pour le BMT. Ceci pourrait provenir du choix de potentiel dans ce dernier cas. Il est à noter que dans les deux cas – Zircone yttrée et BMT – les potentiels utilisés ont été pris dans la littérature et qu'aucun paramètre ajustable n'a été introduit. Or ces potentiels ont été développés pour reproduire des énergies de cohésion, des paramètres de maille et des propriétés élastiques, mais pas des propriétés anélastiques.

Il serait intéressant d'étudier dans quelle mesure l'introduction de défauts ponctuels dans le BMT peut abaisser la conductivité thermique, comme dans le cas de la zircone.

Par exemple, on pourrait penser substituer le magnésium par un autre ion. (L'ion magnésium en valence II et en coordinence 6 a pour rayon ionique $7.2 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$. L'ion recherché doit exister sous la forme d'oxyde de type AO (valence II), doit pouvoir se placer en coordinence 6 et doit posséder a priori un rayon ionique proche de celui de Mg. Les ions susceptibles de remplir ces conditions sont par exemple Co, Zn, Fe, Mn, Ni.

Une autre possibilité consisterait à remplacer l'ion baryum ou l'ion tantale par d'autres ions. Les ions doivent comme précédemment, être choisis de telle sorte que le composé obtenu $A(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ou $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ adopte la structure perovskite.

D'autre part, le fait de désordonner la distribution des ions magnésium et tantale devrait également être une possibilité pour abaisser la conductivité thermique.

Enfin, les calculs ont montré une anisotropie de la conductivité thermique (plus faible selon l'axe c que selon l'axe a). Il n'a pas été possible de vérifier ce fait expérimentalement, mais ce pourrait l'être si l'on parvient à élaborer ce matériaux sous forme de dépôts texturés (étant donné son point de fusion très élevé, l'élaboration de monocristaux peut se révéler délicate).

Une grande partie de cette étude a été consacrée à l'étude du gravage de joints de grains des matériaux précédents dans le but de déterminer un coefficient de diffusion en surface. Cette propriété est en effet importante pour avoir une idée de la stabilité des structures poreuses que constituent les couches céramiques pour barrières thermiques.

Pour ce faire, une expérience de gravage aux joints de grains a été mise en place. Il s'agit de suivre l'évolution de joints de grains sélectionnés après diverses durées (de 3 à 96h) à une température donnée (entre 1100 et 1400 °C). Ces suivis ont été effectués par microscopie à force atomique (AFM), pour obtenir les profils des joints de grains, couplée à l'EBSD (electron back scattering diffraction), pour évaluer l'anisotropie de l'énergie de surface des oxydes. Les évolutions des profils des joints de grains obtenues ont été confrontées à une théorie proposée par Mullins permettant de déduire les coefficients de diffusion des matériaux.

Pour la zircone yttrée, on obtient des coefficients de diffusion en surface à 1100, 1200 et 1400°C du même ordre de grandeur que ceux proposés dans la littérature. A 1200°C, il est de l'ordre de 5.10^{-16} m²/s. Nous pouvons proposer une loi de type Arrhenius pour le coefficient de diffusion en surface entre 1100 et 1400°C : $D_s = D_{s0} * \exp(-E_{as}/RT)$, avec $D_{s0} = 1,6.10^{-4}$ m²/s et $E_{as} = 322$ kJ/mol.

Pour le BMT, seules les mesures à 1100 et 1200°C ont été exploitables. On trouve des coefficients de diffusion de surface significativement plus grands que pour la zircone yttrée (de l'ordre de $1,5.10^{-14}$ m²/s à 1200°C). A 1400°C, les faciès des surfaces sont très perturbés, des phénomènes de sublimation perturbent les mesures et rendent difficiles les interprétations. Pour en retirer un coefficient de diffusion de surface, il faut prendre en compte alors la diffusion par évaporation. Pour aller plus en avant, il faudrait donc effectuer par exemple des mesures à l'aide d'une thermobalance pour évaluer les cinétiques de sublimation. Cependant, les résultats à plus basses températures sont suffisants pour comparer le système BMT avec la zircone yttrée et conclure sur le fait que malgré des propriétés thermiques intéressantes et un très haut point de fusion, ce composé est limité en terme de résistance au frittage impliquant la diffusion en surface.

¹ M. Fèvre, « *Etudes microstructurales d'oxydes désordonnés et modélisation de leurs propriétés thermiques* », Thèse de l'Université de Paris XI Orsay (2003)

ANNEXE I

CALCUL NUMERIQUE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

<i>I</i>	<i>THERMACALC</i>	202
<i>II</i>	<i>Paramètres décrivant les structures</i>	202
<i>III</i>	<i>Validation de la version modifiée</i>	204
<i>IV</i>	<i>Influence du potentiel interatomique</i>	207

I THERMACALC

Les conductivités thermiques ont été calculées par dynamique moléculaire au moyen d'une version modifiée de THERMACALC, un logiciel développé par M. Fèvre (ONERA/LEM). Pour plus de détails on se référera aux notes techniques ONERA rédigées par M. Fèvre (THERMACALC) et par J.M. Dorvaux (THERMACALC, version modifiée). Nous reportons dans cette annexe les données utilisées pour nos calculs et quelques résultats de calculs préliminaires que nous avons effectués, notamment pour comparer les deux versions.

II Paramètres décrivant les structures

- Zircones yttriées

Eléments

Zirconium : Zr, chargé 4+, masse atomique 91,224
 Oxygène : O, chargé 2-, masse atomique 15,9994
 Yttrium : Y, chargé 3+, masse atomique 88,90585

Maille élémentaire

Zr [0.0,0.0,0.0], Zr [0.5,0.5,0.0], Zr [0.0,0.5,0.5], Zr [0.5,0.0,0.5]
 O [0.25,0.25,0.25], O [0.25,0.25,0.75], O [0.25,0.75,0.25], O [0.25,0.25,0.75], O [0.75,0.25,0.25], O [0.75,0.25,0.75], O [0.75,0.75,0.25], O [0.75,0.75,0.75]

Paramètres de maille

$a=b=c=0.520$ nm et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Potentiels interatomiques

Zr-Zr (0 0 0), Zr-Y (0 0 0), Zr-O (0 985.850 0), Y-Y (0 0 0), Y-O (0 1345.075 2.8645087), O-O (27.89 22759.942 6.7114094)

Dopage:

Substitution de deux ions zirconium par deux ions yttrium entraîne une lacune d'oxygène

- Perovskites simples ABO₃

Eléments

A, chargé 2+, masse atomique ***
 B, chargé 4+, masse atomique ***
 Oxygène : O, chargé 2-, masse atomique 15,9994

Maille élémentaire

A [0.0,0.0,0.0]
 B [0.5,0.5,0.5]
 O [0.5,0.5,0.0], O [0.0,0.5,0.5], O [0.5,0.0,0.5]

Paramètres de maille

$a=b=c$ (en nm) et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Potentiels interatomiques

A-A (0 0 0), A-B (0 0 0), A-O (0 *** ***) , B-O (0 *** ***) , O-O (27.89 22759.942 6.7114094)

- **BMT cubique désordonné (phase à basse température)**Eléments

Baryum : Ba, chargé 2+, masse atomique 137,327
Magnésium : Mg, chargé 2+, masse atomique 24,3050
Tantale : Ta, chargé 5+, masse atomique 180,9479
Oxygène : O, chargé 2-, masse atomique 15,9994
Yttrium : Y, chargé 3+, masse atomique 88,90585

Maille élémentaire

Ba [0,0,0], Ba [0.33,0.67,0.67], Ba [0.67,0.33,0.33]
Mg [0,0,0.5]
Ta [0.33,0.67,0.17], Ta [0.67,0.33,0.83]
O [0.5,0.5,0], O [0,0.5,0], O [0.5,0,0], O [0.17,0.83,0.33], O [0.17,0.33,0.33], O [0.67,0.83,0.33], O [0.83,0.17,0.67], O [0.83,0.67,0.67], O [0.33,0.17,0.67]

Paramètres de maille

a=b=c=0.409 nm et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Potentiels interatomiques

Ba-Ba (0 0 0), Ba-Mg (0 0 0), Ba-Ta (0 0 0), Ba-O (0 931.700 2.5322867), Ba-Y (0 0 0), Mg-Mg (0 0 0), Mg-Ta (0 0 0), Mg-O (0 710.500 3.0845157), Mg-Y (0 0 0), Ta-Ta (0 0 0), Ta-O (0 3023.184 3.3333333) (potentiel du nobium 5+), Ta-Y (0 0 0), O-O (27.89 22759.942 6.7114094), Y-O (0 1345.075 2.8645087), Y-Y (0 0 0)

Dopage:

Substitution d'un tantale par un yttrium entraîne une lacune

- **BMT hexagonal ordonné (phase à haute température)**Eléments

Baryum : Ba, chargé 2+, masse atomique 137,327
Magnésium : Mg, chargé 2+, masse atomique 24,3050
Tantale : Ta, chargé 5+, masse atomique 180,9479
Oxygène : O, chargé 2-, masse atomique 15,9994

Maille élémentaire

Ba [0,0,0], Ba [0.33,0.67,0.67], Ba [0.67,0.33,0.33]
Mg [0,0,0.5]
Ta [0.33,0.67,0.17], Ta [0.67,0.33,0.83]
O [0.5,0.5,0], O [0,0.5,0], O [0.5,0,0], O [0.17,0.83,0.33], O [0.17,0.33,0.33], O [0.67,0.83,0.33], O [0.83,0.17,0.67], O [0.83,0.67,0.67], O [0.33,0.17,0.67]

Paramètres de maille

a=b=0.578 nm et c=0.707 nm

$\alpha=\beta=90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$

Potentiels interatomiques

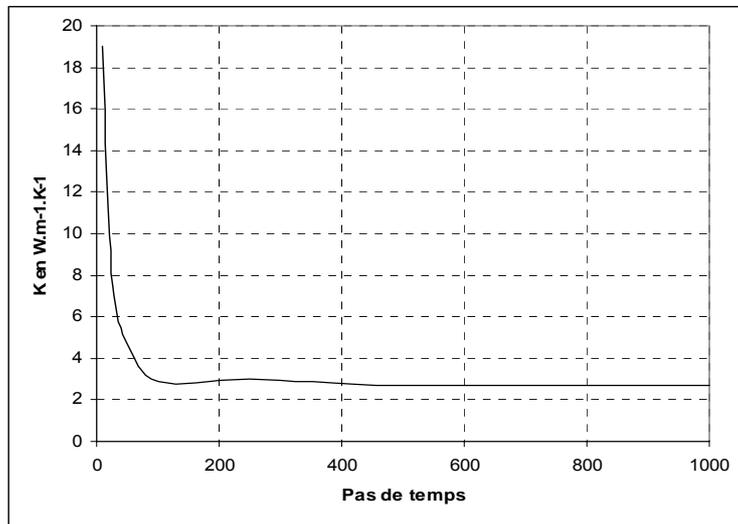
Ba-Ba (0 0 0), Ba-Mg (0 0 0), Ba-Ta (0 0 0), Ba-O (0 931.700 2.5322867), Ba-Y (0 0 0), Mg-Mg (0 0 0), Mg-Ta (0 0 0), Mg-O (0 710.500 3.0845157), Mg-Y (0 0 0), Ta-Ta (0 0 0), Ta-O (0 3023.184 3.3333333) (potentiel du nobium 5+), Ta-Y (0 0 0), O-O (27.89 22759.942 6.7114094), Y-O (0 1345.075 2.8645087), Y-Y (0 0 0)

III Validation de la version modifiée

- Zircone Yttriée

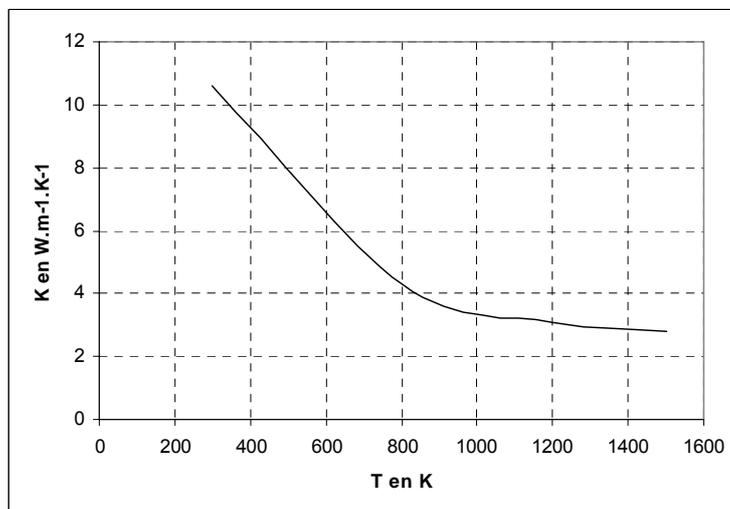
(Travaux faits sur la version séquentielle)

- Influence du pas de temps de calcul sur la conductivité à 1500 K du système $ZrO_2-8\%Y_2O_3$



Un palier est observé à partir de 100 pas de temps. Avant, la conductivité est nettement surestimée.

- Influence de la température sur la conductivité du système $ZrO_2-8\%Y_2O_3$



On observe bien une diminution de la conductivité avec l'augmentation de la température.

- **PEROVSKITES**

Validation de la nouvelle version du programme

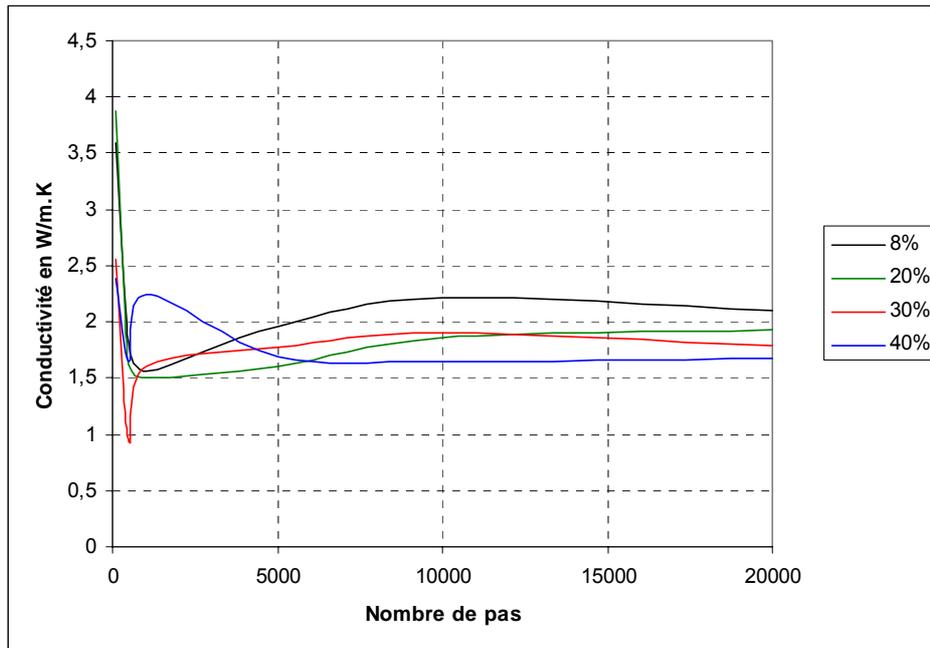
Comparaison des résultats obtenus sur des systèmes perovskites également étudiés par M. Fèvre :

T = 1500K	Conductivité en $W.m^{-1}.K^{-1}$ M. Fèvre	Conductivité en $W.m^{-1}.K^{-1}$ recalculée
CaZrO ₃ -8Y ₂ O ₃	2,43	2,1
CaZrO ₃ -20Y ₂ O ₃	2,092	1,93
CaZrO ₃ -30Y ₂ O ₃	1,96	1,79
CaZrO ₃ -40Y ₂ O ₃	1,812	1,68
CaHfO ₃ -8Y ₂ O ₃	2,15	1,85
CaHfO ₃ -20Y ₂ O ₃	1,88	1,7
CaHfO ₃ -30Y ₂ O ₃	1,722	1,64
CaHfO ₃ -40Y ₂ O ₃	1,694	1,57
CaCeO ₃ -8Y ₂ O ₃		2,01
CaCeO ₃ -20Y ₂ O ₃	1,62	1,78
CaCeO ₃ -30Y ₂ O ₃	1,675	1,71
CaCeO ₃ -40Y ₂ O ₃		1,7

Les résultats obtenus pour les deux systèmes (hypothétiques) CaHfO₃-Y₂O₃ et CaZrO₃-Y₂O₃ sont légèrement inférieurs à ceux de Mathieu, et légèrement supérieurs pour le système CaCeO₃-Y₂O₃ ; mais compte tenu des incertitudes de calculs (liées notamment aux calculs des flux et au calcul de la pente de la courbe flux en fonction de la force), ces résultats permettent de valider la nouvelle version du programme (l'ordre de grandeur est bon et la variation de la conductivité thermique en fonction du pourcentage molaire de Y₂O₃ est correcte).

Etudes paramétriques sur les trois systèmes perovskites simples :

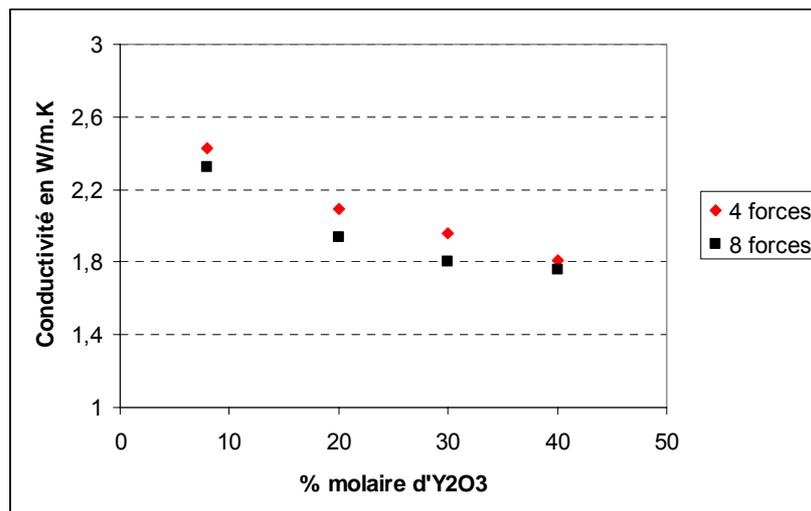
Le système utilisé pour cette étude est CaZrO₃-Y₂O₃ pour différents pourcentages molaires de Y₂O₃ à la température de 1500K (ce n'est pas présenté ici mais les mêmes études ont également été réalisées sur les autres systèmes CaHfO₃-Y₂O₃ et CaCeO₃-Y₂O₃). Le figure ci-dessous présente la conductivité thermique de ce système dopé à 8, 20, 30 et 40% molaires de Y₂O₃ en fonction du nombre de pas.

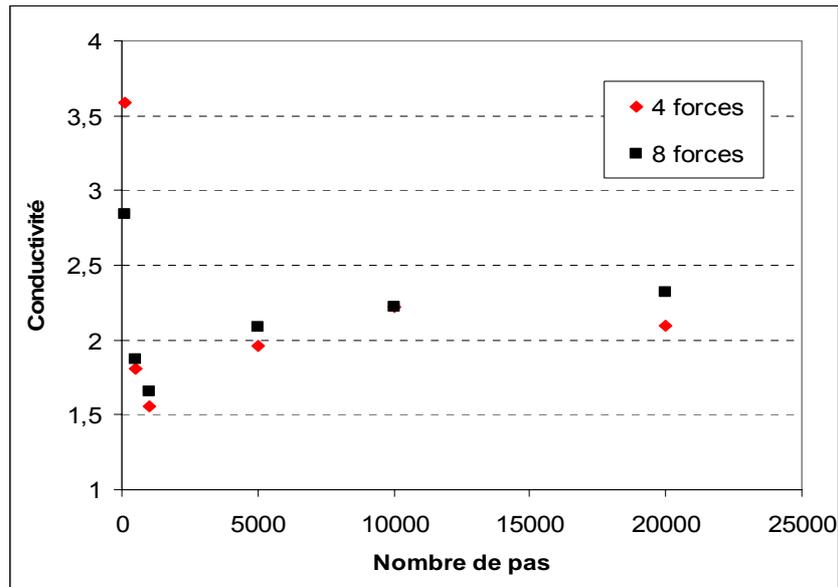


On peut voir ensuite qu'au-delà de 10000 pas, un palier semble se former, et ce pour tous les dopages.

Il semble donc que 10000 pas soient suffisants pour effectuer le calcul de la conductivité sur les systèmes type perovskites.

Les deux figures ci-dessous présentent la conductivité thermique de ce système en fonction du nombre de forces appliquées (pour les différents dopages : 8, 20, 30 et 40% molaires de Y_2O_3) et en fonction du nombre de pas de temps appliqué (pour un dopage à 8% molaires de Y_2O_3).





Nous observons que le nombre de forces utilisées pour le calcul de la conductivité thermique ne semble pas modifier tellement les valeurs des conductivités, et ce pour tous les dopages et tous les pas de temps.

(Les graphiques ne sont pas reportés ici, mais on obtient les mêmes variations en fonction du nombre de pas de temps pour les dopages à 20, 30 et 40%).

IV Influence du potentiel interatomique

Une étude sur l'influence des paramètres utilisés pour définir le potentiel interatomique a alors été menée afin d'estimer l'erreur introduite sur le calcul de la conductivité thermique du BMT en utilisant le potentiel du niobium.

Comme présenté dans le premier chapitre, l'énergie du système est obtenu par :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \Theta_{ij}(r_{ij}) \quad \text{Équation 1}$$

où r_{ij} est la distance interatomique et θ_{ij} est le potentiel interatomique. Le potentiel interatomique de Born-Mayer-Buckingham a été utilisé et est défini par :

$$\Theta_{ij}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \cdot e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad \text{Équation 2}$$

où ρ_{ij} représente l'énergie cohésive, A_{ij} représente le paramètre de maille et C_{ij} représente les constantes élastiques. Si l'on regarde les dérivées de ce potentiel par rapport à ces trois paramètres, nous constatons que A_{ij} et ρ_{ij} vont être influents :

$$\frac{\partial \Theta_{ij}}{\partial A_{ij}} = e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}} ; \quad \frac{\partial \Theta_{ij}}{\partial C_{ij}} = -\frac{1}{r_{ij}^6} ; \quad \frac{\partial \Theta_{ij}}{\partial \rho_{ij}} = A_{ij} \cdot \frac{r_{ij}}{\rho_{ij}^2} \cdot e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}}$$

Nous avons donc effectué des calculs de conductivité thermique du BMT à 1200°C en faisant varier dans un premier temps la valeur de ρ_{ij} puis celle de A_{ij} .

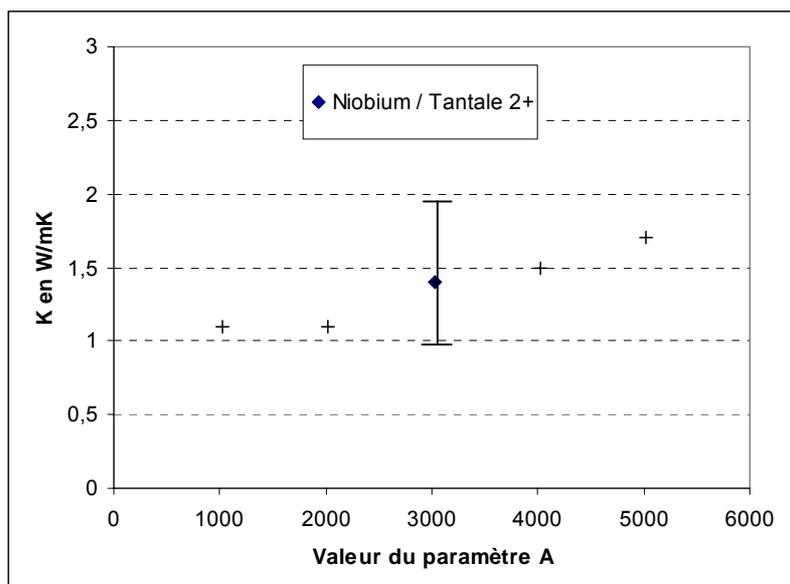


Figure 1 : Variation de la conductivité thermique calculée du BMT ordonné avec la valeur du paramètre ρ du potentiel interatomique de Born-Mayer-Buckingham

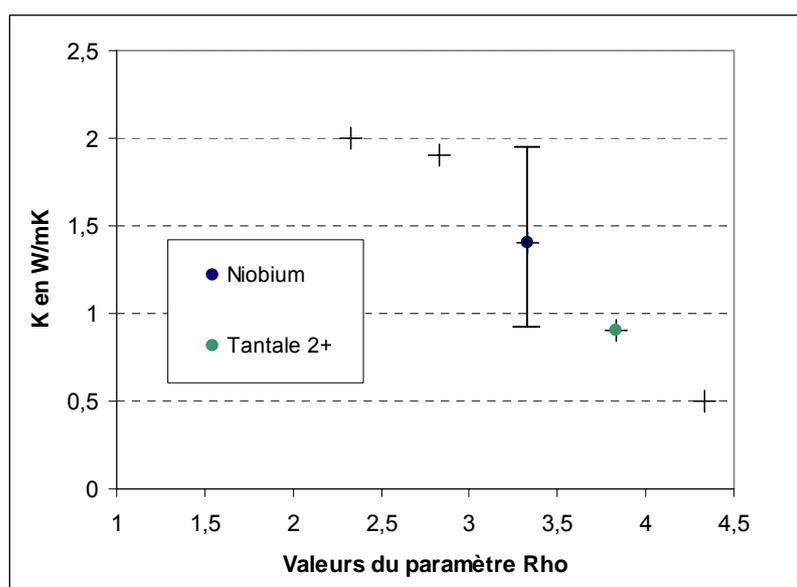


Figure 2 : Variation de la conductivité thermique calculée du BMT ordonné avec la valeur du paramètre A du potentiel interatomique de Born-Mayer-Buckingham

Nous observons que la valeur du paramètre A n'est pas critique. Nous obtenons une conductivité thermique comprise 1,1 et 1,7 W/mK. Le paramètre ρ est un peu plus influent, la conductivité thermique obtenue est comprise entre 0,5 et 2 W/mK.

Sur chaque figure nous avons indiqué le paramètre correspondant au niobium chargé 5+ utilisé pour nos calculs du BMT provenant de Lewis¹. Nous avons également indiqué, à titre de comparaison, les valeurs correspondantes au tantale chargé 2+, provenant d'un auteur différent (Woodley²).

Ceci montre que nous n'avons pas fait une grande erreur en effectuant nos calculs à l'aide du potentiel interatomique du niobium.

¹ Lewis, 1985 (<http://www.ri.ac.uk/Potentials>)

² Woodley, 1999 (<http://www.ri.ac.uk/Potentials>)

ANNEXE II

METHODES D'ELABORATION

<i>I</i>	<i>Attrition - Séchage</i>	<i>210</i>
<i>II</i>	<i>Traitement thermique</i>	<i>211</i>
<i>III</i>	<i>Pressages</i> ^{1,2}	<i>211</i>

I Attrition - Séchage

Toutes les étapes d'élaboration des céramiques massives ont été réalisées sur des équipements du département Matériaux Systèmes et Composites de l'ONERA, après avoir bénéficié, pour les prendre en main, d'informations très utiles de la part de M.-H. Ritti, M. Menet et J.F. Justin.

Attrition^{1,2}:

Pour éliminer les hétérogénéités (agglomérats, agrégats) des poudres céramiques, il est généralement nécessaire d'avoir recours à des traitements de broyage et/ou à des traitements ultrasoniques.

Pour nos poudres, généralement, un premier traitement de broyage est effectué pendant 24h puis un second de 8 à 24h après le premier traitement thermique.

Le broyage en voie humide va diminuer la taille des grains et augmenter notablement leur surface spécifique car le solvant évite l'agglomération tant que la taille des particules n'est pas trop faible (< 1 microns). Il permet d'abaisser les températures de frittage et d'obtenir des matériaux denses avec une microstructure fine. Il permet également d'homogénéiser la composition dans le mélange, ce qui va aider à la formation de l'une solution solide. Le solvant choisi pour l'élaboration de nos matériaux est l'éthanol qui est un bon milieu de dispersion et qui ne nécessite pas d'étape de déliantage puisqu'il s'élimine simplement au séchage.

L'appareil choisi pour effectuer les broyages est un attriteur UNION PROCESS (cf. **Figure 1**) destiné à la recherche en laboratoire. Un moteur entraîne l'axe relié à un arbre (en plastique) muni de quatre bras (en zircone car l'usure est plus forte aux extrémités) horizontaux plongeant dans le récipient de broyage (cuve cylindrique revêtue sur sa face interne d'un copolymère éthylène-tétrafluoréthylène ce qui lui confère une résistance élevée à l'impact, une bonne tenue à l'abrasion et un comportement excellent face à divers produits chimiques. La cuve possède également un col pour permettre une meilleure circulation des billes à l'intérieur) qui contient le mélange des poudres ainsi que des billes (en zircone yttrée de 3 mm de diamètres. Le choix des billes s'effectue selon plusieurs critères : leur masse volumique doit être supérieure à celle de la poudre à broyer, leur taille doit être choisie en fonction du diamètre médian des particules à broyer et de la durée de broyage, leur dureté doit être la plus forte possible, leur usure, même minime, ne doit pas affecter le produit broyé). L'ensemble est refroidi par une circulation d'eau sur la face externe de la cuve. Lorsque les bras sont mis en rotation (vitesse de rotation comprise entre 250 et 360 tours/minute), ils exercent des forces dites d'attrition sur les billes. Les billes sont alors animées d'un mouvement de rotation et un mouvement de translation. La combinaison de ces deux mouvements donne lieu à la formation d'un vortex : les billes situées au-dessus de la barbotine descendent par le vortex et remontent à la surface par l'extérieur du récipient.

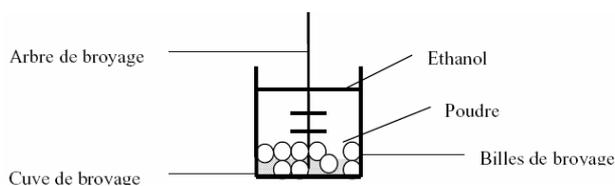


Figure 1 : Schéma de fonctionnement de l'attriteur

¹ F. Wolf, « Etude et modélisation du broyage ultrafin d'une poudre de zircone. Mécanosynthèse d'alliages à base de zircone. Matériaux denses à nanograins », thèse de l'INPL (1995)

² B. Leclercq, « Etude de la conductivité thermique de matériaux à base de zircone. Relation avec la composition et la microstructure dans des systèmes binaires et ternaires », thèse de l'université de Limoges (2002)

Séchage :

Suite aux attritions, les poudres sont séchées, tout d'abord 1h sous agitation magnétique à 50°C puis 12h à l'étuve à 80°C. Les poudres sont alors broyées manuellement à l'aide d'un mortier en agate.

II Traitement thermique

Après le premier broyage, un traitement thermique de 4h à 1300°C est réalisé. Il a pour but d'achever la formation de la solution solide.

Après le deuxième broyage, un traitement thermique de frittage est réalisé.

Ces **traitements thermiques** ont été réalisés dans différents fours :

- un four fermé sous air à résistor en MoSi₂ (Mecker et Nabertherm)
- un four tubulaire sous air (Pyrox)

La vitesse de montée en température est 300°C/h dans chaque cas, le refroidissement se fait librement.

III Pressages^{1,2}

Plusieurs techniques de mises en forme peuvent être mises en œuvres. Les techniques les plus courantes sont le coulage (la suspension est coulée dans un moule qui adsorbe la plus grande partie du solvant et qui donne la forme finale de l'objet, puis la pièce est séchée) et le pressage (il s'agit de comprimer les poudres sèches, c'est une opération cruciale pour la suite car le moindre défaut engendré par cette opération entraînera la fissuration de la pièce) qui peut s'effectuer de manière uniaxiale ou isostatique à froid ou à chaud.

Dans un premier temps, le **pressage isostatique à froid** est utilisé pour mettre en forme nos poudres.

C'est la méthode la plus couramment employée pour mettre en forme des céramiques. La compaction isostatique de poudre permet d'éviter les gradients de densité macroscopiques (qui sont des défauts courants) qui contribuent à un frittage différentiel.

Le dispositif expérimental utilisé est le suivant : on remplit de poudre une gaine en latex (de diamètre 5 ou 20 mm, d'épaisseur 4/10 mm et de longueur 40 et 100 mm) que l'on ferme aux deux extrémités par des bouchons en silicone. La poudre est tassée aux ultrasons puis le vide est fait dans la gaine. Celle-ci est introduite ensuite dans la chambre de la presse isostatique à froid (dont le diamètre est de 60 mm et la hauteur de 250 mm). La compaction se fait par l'intermédiaire d'un bain d'huile que l'on monte en pression entre 50 et 200 MPa durant 1 à 5 minutes, selon la nature des poudres et des échantillons finaux désirés. La pression maximale est choisie telle qu'elle soit assez importante pour compacter la poudre tout en évitant les fissurations dans les échantillons finaux et telle que la densité finale soit proche de 100%.

Des **pressages isostatiques à chaud** ont également été effectués. Ils ont été réalisés par J.L. Lunel du département matériaux métalliques de l'ONERA. Le principal facteur qui distingue le pressage isostatique à chaud des autres pressages est l'utilisation d'un gaz comme milieu transmetteur de pression. Ce procédé de mise en forme et/ou frittage à hautes températures et à hautes pressions agit sur toute la surface simultanément et également. Les cinétiques de frittage sont améliorées grâce à la pression appliquée.

Le dispositif expérimental utilisé est la suivant : les poudres sont préalablement préformées grâce à un compactage isostatique à froid pour augmenter leur densité avant la compaction à chaud. Les compacts obtenus sont disposés dans une gaine de tantale (diamètre : 25mm et longueur : 100mm), ils sont isolés les uns des autres et de la gaine par une poudre adaptée (ne réagissant pas avec les éléments des différents oxydes) pour éviter la diffusion du tantale dans les échantillons. La gaine ainsi remplie est introduite dans un four en graphite supportant des températures jusqu'à 2000°C et des pressions jusqu'à 200MPa. Le four est dans une chambre sous pression. Pour effectuer la compaction, la pression est appliquée par l'intermédiaire du gaz inerte (argon) remplissant la chambre. La gaine évite à l'argon de pénétrer dans les échantillons. Le tantale a été choisi car c'est un métal déformable à chaud, il possède une bonne tenue mécanique et une stabilité dimensionnelle en température (jusqu'à 2200°C). Il est cependant sensible aux contaminants comme l'oxygène ou

l'azote, c'est pourquoi la gaine de tantale est entourée d'une feuille de niobium qui piège toute pollution éventuelle.

Enfin, le **pressage uniaxial à froid** est finalement utilisé pour mettre en forme nos poudres. Le pressage uniaxial consiste à compacter la poudre contenue dans une cavité rigide en appliquant une pression dans une direction uniaxiale à l'aide d'un ou plusieurs poinçons rigides. La cavité rigide est formée d'une base mobile et nommée le poinçon bas, et d'une matrice, pouvant être mobile ou fixe et nommée la matrice du moule de pressage.

Pour le pressage uniaxial simple (cf. **Figure 2**), la pression est appliquée par le biais du poinçon haut qui pénètre dans la cavité contenant la poudre à presser. Durant cette étape, le poinçon bas et la matrice restent immobiles. Une fois que la pièce est compactée, le poinçon haut se retire et le mouvement du poinçon bas éjecte la pièce du moule. Etant donné que la friction entre les particules et le moule entraîne des gradients de densité dans la pièce, le pressage uniaxial simple est utilisé seulement pour produire des pièces de géométrie simple et d'épaisseur réduite. Ce type de pressage a donc donné lieu à des échantillons denses de forme circulaires de diamètres 10 mm et d'épaisseurs 2 à 5 mm. La pression maximale appliquée a été de 100 kN pendant 1 à 2 minutes.

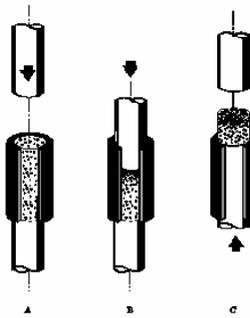


Figure 2 : Pressage uniaxial

ANNEXE III

METHODES D'OBSERVATIONS MICROSTRUCTURALES

<i>I</i>	<i>Diffraction des rayons X</i>	<i>214</i>
<i>II</i>	<i>Microscope électronique à balayage – Analyse EDX</i>	<i>214</i>
<i>III</i>	<i>Porosimétrie à l'eau</i>	<i>214</i>
<i>IV</i>	<i>Analyse chimique par ICP (plasma inductif haute fréquence)</i>	<i>216</i>

I Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction ont été réalisés par Claire Sanchez du département Matériaux Métalliques et Procédés de l'ONERA.

Appareillage :

Le matériel utilisé est le suivant :

- générateur de rayons X Philips PW 1730
- tube à anticathode de cuivre, 35 kV, 20 mA ($\lambda_{K\alpha 1}=0,154056$ nm, $\lambda_{K\alpha 2}=0,154439$ nm)
- monochromateur arrière à lame de graphite (rayonnement K_{α} du cuivre)
- baie et microprocesseur Philips PW 1710
- goniomètre horizontal Oméga Philips PW 1380
- programme Philips ADP
- configuration Bragg-Bentano

Méthode d'exploitation des diagrammes et détermination du paramètre d'ordre :

L'indexation des diagrammes de diffraction des rayons X pour l'analyse qualitative s'effectue d'après les fiches JCPDS correspondantes aux différentes phases possiblement présentes dans les échantillons.

Le paramètre d'ordre S de la perovskite BMT est calculé à partir des intensités des raies (100) et (110) :

$$S = \frac{\sqrt{\left(\frac{I_{100}}{I_{110}}\right)_{obs}}}{\sqrt{\left(\frac{I_{100}}{I_{110}}\right)_{ord}}}$$

où $\left(\frac{I_{100}}{I_{110}}\right)_{ord} = \frac{8,3}{100}$ est le rapport des intensités des raies pour une structure complètement ordonnée¹.

II Microscope électronique à balayage – Analyse EDX

Ces observations et ces analyses ont été effectuées avec la collaboration de Catherine Rio du département Matériaux Métalliques et Procédés de l'ONERA.

Les observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées sur un DSM 982 GEMINI équipé d'un canon à émission de champ (FEG), couplé à un dispositif de spectrométrie X à dispersion d'énergie. Les échantillons massifs et les poudres ont été recouverts d'un dépôt de carbone de quelques angströms pour permettre l'évacuation des charges lors des observations.

Certaines observations ont été couplées à l'analyse EDX pour le dosage local des différents taux des éléments dans les différentes phases contenues dans les échantillons.

III Porosimétrie à l'eau

Ces mesures ont été effectuées après avoir bénéficié de l'expérience d'Odile Lavigne du département Matériaux Métalliques et Procédés de l'ONERA.

Deux grandeurs sont essentielles pour caractériser un matériau poreux, à savoir :

¹ R. Guo, S. Bhalla et L.E. Cross, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ single crystal fiber grown by the laser heated pedestal growth technique", Journal of Applied Physics 75(9), p. 4704-4708 (1994)

- son taux de porosité global (ε), incluant la porosité ouverte (ε_o) communiquant avec l'extérieur, et la porosité fermée (ε_f) totalement incluse dans la phase solide

- sa masse volumique apparente ρ' , dans laquelle entrent en compte la masse volumique propre de la phase solide (ρ_{th} , calculable à partir des données structurales) et le taux de porosité global (ε).

Il peut être également intéressant de connaître la masse volumique solide apparente (ρ), c'est-à-dire celle du matériau restreint à la phase solide et à la porosité fermée. Les relations définissant et liant toutes ces grandeurs sont les suivantes (m étant la masse du matériau) :

$$\rho_{th} = \frac{m}{V_s} \quad \text{Équation 1}$$

$$\rho = \frac{m}{(V_s + V_f)} \quad \text{Équation 2}$$

$$\rho' = \frac{m}{(V_s + V_f + V_o)} \quad \text{Équation 3}$$

$$\varepsilon = \frac{(V_o + V_f)}{(V_s + V_f + V_o)} \quad \text{Équation 4}$$

$$\varepsilon_f = \frac{V_f}{(V_s + V_f + V_o)} \quad \text{Équation 5}$$

$$\varepsilon_o = \frac{V_o}{(V_s + V_f + V_o)} \quad \text{Équation 6}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho'}{\rho_{th}} \quad \text{Équation 7}$$

$$\varepsilon_f = \rho' \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_{th}} \right) \quad \text{Équation 8}$$

$$\varepsilon_o = 1 - \frac{\rho'}{\rho} \quad \text{Équation 9}$$

Vi représente le volume du constituant i (s = phase solide, f = porosité fermée et o = porosité ouverte).

La porosimétrie à l'eau² est une méthode d'imprégnation par l'eau (méthode d'Archimède) qui est quantitative et globale. Elle repose sur une triple pesée:

- 1) La pesée de l'échantillon sec (étuvé à 150°C pendant 16 h) $\rightarrow m_1$
- 2) L'imprégnation sous vide par l'eau (pompage à l'aide d'une trompe à eau, pendant 2 h) puis pesée de l'échantillon immergé dans l'eau $\rightarrow m_2$
- 3) La pesée de l'échantillon à l'air, la porosité ouverte étant toujours remplie d'eau $\rightarrow m_3$.

A partir de ces trois masses et connaissant la masse volumique de l'eau à la température de l'expérience (ρ_{H_2O}), les grandeurs suivantes peuvent être calculées :

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_{H_2O} \quad \text{Équation 10}$$

$$\rho' = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \rho_{H_2O} \quad \text{Équation 11}$$

² Norme prEN 623-2 (1991)

$$\varepsilon_0 = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \quad \text{Équation 12}$$

Précisons que la taille minimale des pores accessibles à l'eau par cette technique est de 25 nm. D'après la norme, pour des matériaux comportant plus de 1% de porosité ouverte, la précision obtenue sur les masses volumiques est de 0,3% pour des masses correspondantes supérieures à 3 g, déterminées au mg près.

IV Analyse chimique par ICP (plasma inductif haute fréquence)

Ces analyses ont été effectuées par Michel Armand du département Matériaux Métalliques et Procédés de l'ONERA.

Principe de la méthode :

L'échantillon à analyser est introduit sous forme liquide (la poudre est mise en solution par une attaque acide en milieu fermé) dans un plasma d'argon à très haute température. Les atomes excités dans le plasma émettent un rayonnement caractéristique permettant, après analyse spectrale, l'identification des espèces chimiques présentes et la détermination des concentrations en utilisant des témoins de composition connue. La précision de la mesure est de 2%.

Dispositif expérimental :

Le plasma d'argon est obtenu à l'aide d'une bobine connectée à un générateur haute fréquence. Le spectromètre utilisé est un spectromètre UV séquentiel avec excitation par plasma inductif haute fréquence, le domaine spectral utilisé ici est de 170 à 800 nm.

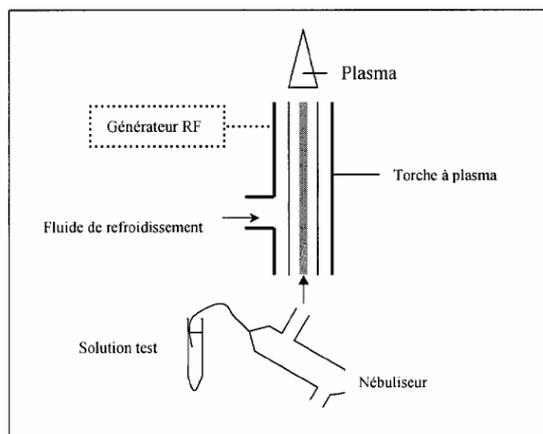


Figure 1 : Schéma de fonctionnement de la méthode d'analyse chimique par ICP

ANNEXE IV

DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

<i>I</i>	<i>Principe de la mesure par méthode flash laser</i>	<i>218</i>
<i>II</i>	<i>Mesure de la diffusivité thermique</i>	<i>220</i>
<i>III</i>	<i>Logiciel de dépouillement des thermogrammes de diffusivité</i>	<i>229</i>

I Principe de la mesure par méthode flash laser

Didier Demange, du département Matériaux Systèmes et Composites de l'ONERA, a développé plusieurs appareillages destinés à mesurer la diffusivité thermique, la chaleur spécifique et l'émissivité, sur des matériaux de nature quelconque (isolants thermiques, conducteurs, métaux, minéraux, matériaux composites). Cette annexe a été écrite à partir de documents [1 à 4] cités dans le texte et de l'expérience de plusieurs utilisateurs du banc laser, dont la nôtre.

Dans tous les cas, le principe de la méthode est basé sur l'analyse de l'évolution de la température de la face arrière d'un mur infini dont la face avant est exposée à un dirac d'énergie. On peut utiliser des éprouvettes cylindriques de 10 ou 20 mm de diamètre et de 0,15 à 5 mm d'épaisseur (l'utilisation d'éprouvette de 20 mm de diamètre améliore la représentativité des prélèvements dans le matériau et permet d'obtenir des thermogrammes de meilleure qualité par l'amélioration du rapport signal/bruit des signaux de température). L'originalité de la méthode repose sur l'utilisation d'un laser CO₂ continu, à flux modulable et à forte puissance optique (3000W, flux énergétique beaucoup plus élevé qu'avec un resistor en graphite) pour fournir le dirac d'énergie. Le diamètre du faisceau laser correspond à celui de l'éprouvette et la durée des impulsions est courte devant la durée des phénomènes thermiques. La température moyenne de l'échantillon (de 20 à 2500°C) est obtenue par chauffage auxiliaire haute fréquence.

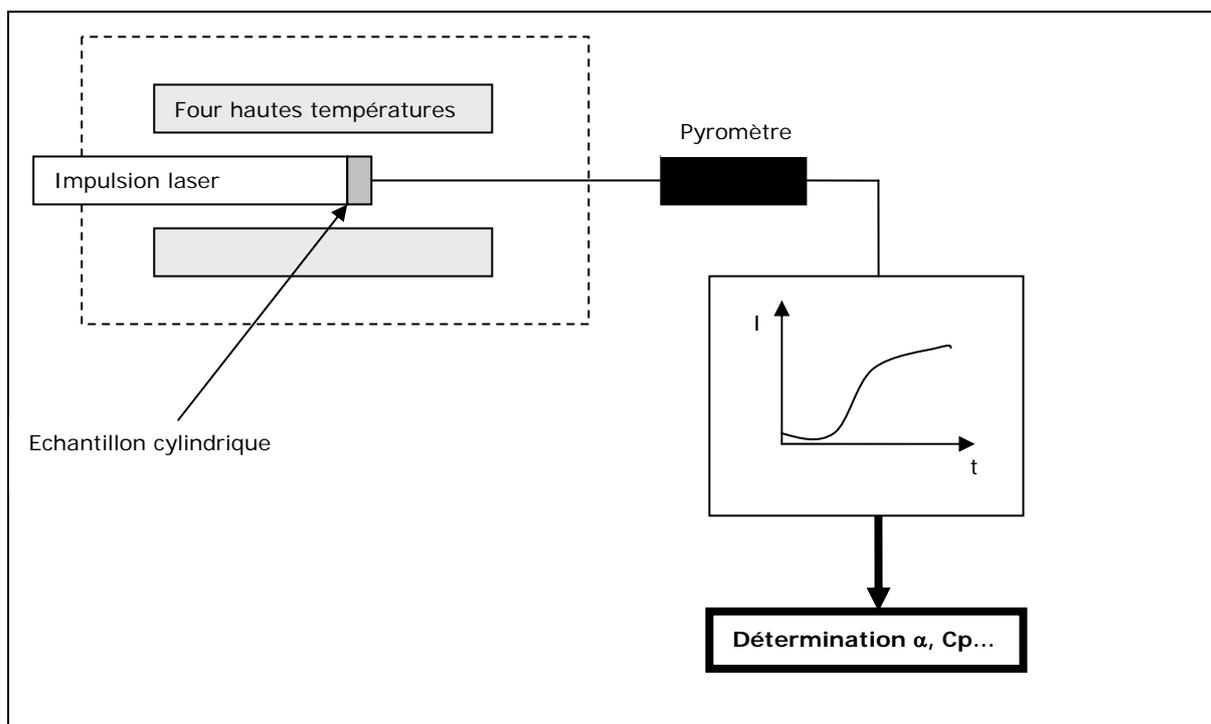


Figure 1 : Schéma de principe de la mesure

Le dispositif est constitué d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable refroidie par circulation d'eau au travers de doubles parois. Cette enceinte est reliée à une pompe à vide primaire autorisant la réalisation de mesures sous vide ou sous atmosphère contrôlée de gaz neutre. Un resistor en graphite de 300 mm de long alimenté par un bloc de puissance à thyristor autorise des mesures jusqu'à des températures pouvant atteindre 2500°C.

La détection et l'enregistrement de l'impulsion laser sont réalisés pour chaque mesure. Un traitement informatique permet de connaître la durée exacte de l'impulsion laser et la position de son barycentre énergétique par rapport au temps.

La rotation du barillet porte-échantillon est assurée par un moteur pas à pas relié mécaniquement à une couronne dentée interne au four sur laquelle est fixé un porte-échantillon en graphite.

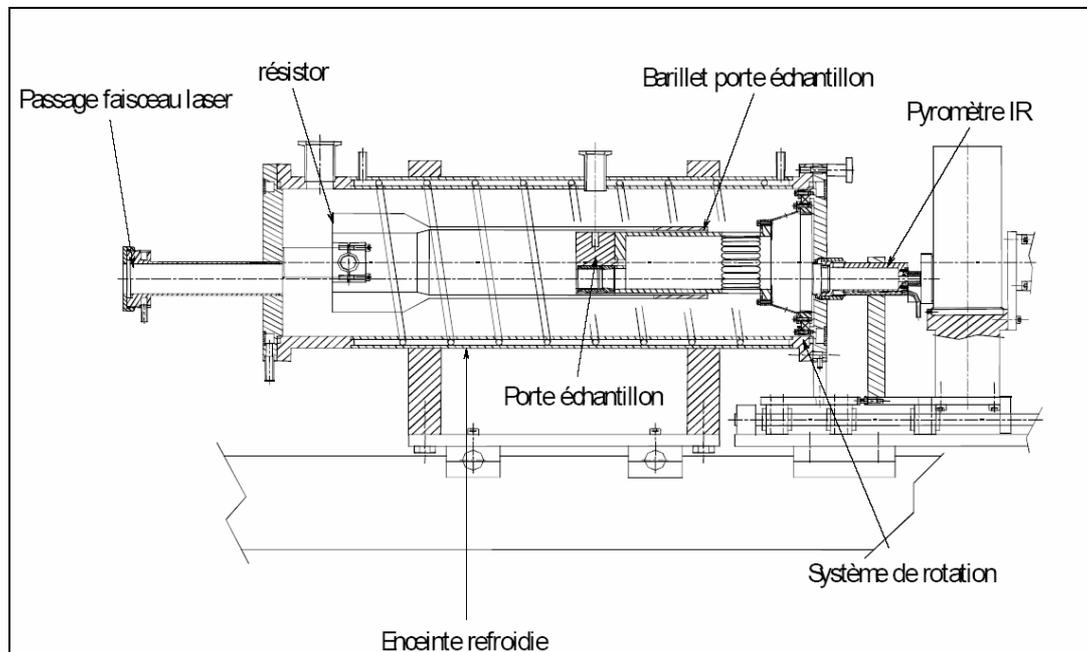


Figure 2 : Diffusimètre multi-échantillon - Vue de l'enceinte de l'essai

L'appareillage comprend :

- un support goniométrique de l'échantillon :

L'échantillon de mesure est un disque de 10 mm de diamètre dont l'épaisseur peut être de 0,5 à 3 mm. Cet échantillon est positionné dans un suscepteur de graphite isolé soumis au champ HF de chauffage. Ce suscepteur est centré sur un cône évidé de graphite et une bague d'alumine. Cet ensemble repose sur la table goniométrique possédant 5 degrés de liberté. Cette table permet des petits déplacements pour les réglages nécessaires aux alignements et au centrage de l'échantillon par rapport au faisceau laser incident.

- une enceinte à vide :

Etant donné les températures de travail, l'échantillon est placé dans une enceinte à vide à parois refroidies, équipée d'un groupe de pompage (primaire, secondaire et piège à azote liquide) permettant de travailler à 10^{-6} torr jusqu'à 2500K. Cette enceinte cylindrique de 300 mm de diamètre et de 300 mm de hauteur reçoit sur les plans supérieur et inférieur respectivement :

- ✓ le pyromètre de mesure de la température arrière de l'échantillon et le prisme total nécessaire à l'étalonnage et au contrôle de ce pyromètre ;
- ✓ l'ensemble optique intéressant le traitement avant de l'échantillon, il existe deux ensemble distincts adaptés : l'un à la mesure du coefficient d'absorption monochromatique, l'autre à la mesure de la diffusivité et de la chaleur spécifique.

La partie avant de l'enceinte est équipée d'une porte à hublot escamotable. Elle reçoit sur sa partie droite une seconde enceinte abritant le mécanisme de la table à 5 degrés de liberté. Enfin, cette enceinte admet sur sa partie gauche le passage coaxial de l'inducteur haute fréquence permettant de chauffer le suscepteur porte-échantillon.

- un générateur haute fréquence de 12KW pour élever la température moyenne de l'échantillon :

Le générateur HF Huttinger utilisé à cette fin a une puissance utile de 12 KW et fonctionne à 600KHz, afin de permettre un couplage efficace sur des suscepteurs de petites dimensions.

- un laser CO₂ continu de 3000 watts de la marque WB ($\lambda=10,6\mu\text{m}$) :

Ce dispositif génère des impulsions de quelques milli-secondes de durée d'une vingtaine de joules en moyenne. La cavité optique du laser a été réglée de façon à fournir un profil de faisceau le plus plat possible (fonctionnement en multi-mode). L'énergie délivrée est suffisante pour caractériser des matériaux très isolants, même à haute température, sans pour autant détériorer la structure en face avant des matériaux dégradables. De plus, la longueur d'onde du rayonnement laser émis, contrairement à un laser YAG ($\lambda=1,06\mu\text{m}$) généralement utilisé pour ce type de dispositif, permet de caractériser les matériaux à base de céramique qui sont généralement très absorbants à cette longueur d'onde.

Voici ses caractéristiques :

- ✓ puissance possible dans le faisceau 50W en permanence en multi-mode, longueur d'onde de fonctionnement compatible avec une optique de puissance peu onéreuse (exclusion de $10,6\mu\text{m}$)
- ✓ un diamètre de faisceau de l'ordre de 5 mm avec une divergence inférieure à 10^{-2} radians à la puissance maximale
- ✓ un réglage électronique de puissance afin d'adapter un pilotage en modulation basse fréquence
- ✓ il permet de moduler sinusoïdalement la puissance du faisceau à des fréquences inférieures ou égales à 20 Hz, avec des amplitudes de 30W et avec une composante continue de puissance réglable en fonction de l'amplitude. Cette fonction est principalement employée pour la mesure de la diffusivité. La fonction étalon nécessaire à la mesure de la chaleur spécifique est générée par effacement rapide d'un occulteur mécanique.

- des ensembles optique et pyrométrique :

Les différents pyromètres permettent de :

- ✓ mesurer la température de la face arrière de l'échantillon (α , Cp)
- ✓ mesurer la température de la face avant de l'échantillon (α , Cp)
- ✓ mesurer des flux réfléchis (spéculaire et diffus) sur la face avant (émissivité)
- ✓ introduire le faisceau laser dans l'enceinte à vide et perpendiculairement à la face avant suivant deux modes : faible flux monomode (émissivité), haut flux multimode (α , Cp)
- ✓

- une acquisition et un traitement des données

II Mesure de la diffusivité thermique

La vitesse d'homogénéisation de la température au sein de l'éprouvette est directement liée à la diffusivité thermique du matériau et aux caractéristiques géométriques de l'éprouvette. Ainsi pour une épaisseur donnée et pour un échantillon parfaitement isolé, la mesure de la diffusivité consiste en la mesure d'un temps à un stade donné du processus d'homogénéisation de la température. Par exemple, le temps pour lequel la température arrière de l'échantillon a atteint la moitié de la température d'homogénéisation est utilisé pour le calcul de la diffusivité par la méthode de Parker.

Méthode de Parker^{1,2}

Les hypothèses sont les suivantes:

1) l'impulsion de flux thermique est instantanée (Dirac d'énergie δ), uniformément répartie sur la face avant de l'échantillon, ce qui se traduit par :

$$(\partial T / \partial t)_{z=0} = 0 \text{ et } (\partial T / \partial r)_{z=0} = 0 \text{ pour } t = 0 \quad \text{Équation 1}$$

2) le matériau est homogène, isotrope, opaque (le dépôt d'énergie est surfacique) et, dans les conditions de l'expérience, ses propriétés thermophysiques sont indépendantes de T (autrement dit, l'élévation de température reste faible)

3) les pertes thermiques sur les différentes faces sont nulles :

$$\forall t, (\partial T / \partial r) = (\partial T / \partial z)_{z=0} = (\partial T / \partial z)_{z=e} = 0 \quad \text{Équation 2}$$

Les hypothèses 1 et 3 associées à l'isotropie du matériau impliquent un transfert de chaleur monodimensionnel, z étant la seule variable d'espace dont dépend T.

On appelle :

- Q la densité surfacique d'énergie déposée en face avant
- e l'épaisseur de l'échantillon et R son rayon.

L'équation de diffusion de la chaleur se réduit dans ce cas à :

$$\frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad \text{Équation 3}$$

Les conditions aux limites sont (adiabaticité de l'échantillon après le dépôt d'énergie) :

$$(\partial T / \partial z)_{z=0} = (\partial T / \partial z)_{z=e} = 0 \quad \text{Équation 4}$$

La condition initiale est $T_{(z > 0, 0)} = T_0 = T_{\text{amb}}$.

Le champ de température au sein de l'échantillon est donné par la relation :

¹ M. Poulain, « Etude de la conductivité thermique des revêtements céramiques à base de zircone-relation avec la composition, la microstructure et la morphologie », thèse de l'université de Paris-Sud (sept. 1999)

² W.J. Parker et al., « Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity », J. Appl. Phys., 32 (9) (1961)

$$T(z,t) = T_0 + \frac{Q}{\rho c_p e} \left[1 + 2 \sum_n \cos\left(\frac{n\pi z}{e}\right) \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 a t}{e^2}\right) \right] \quad \text{Équation 5}$$

Appliquée en $z = e$, cette relation conduit à l'expression suivante pour le thermogramme théorique en face arrière :

$$T(e,t) = T_0 + \frac{Q}{\rho c_p e} \left[1 + 2 \sum_n (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 a t}{e^2}\right) \right] = f(t) \quad \text{Équation 6}$$

La température maximale atteinte par la face arrière de l'échantillon est $T_{\text{lim}} = T_0 + (Q / \rho c_p e)$.

Le thermogramme expérimental $[t, F(t)]$ correspond aux valeurs de $T(e,t)$, mais pour pouvoir déterminer la diffusivité thermique, il faudrait aussi connaître la valeur de Q . Pour éviter d'avoir à mesurer cette grandeur, Parker a défini les variables réduites suivantes :

$$T^* = \frac{T - T_0}{T_{\text{lim}} - T_0} \quad \text{Équation 7}$$

$$t^* = \frac{a t}{e^2} \quad \text{Équation 8}$$

(T^* = température réduite, t^* = temps réduit = Fo , nombre de Fourier de l'échantillon qui peut être défini à partir de temps adimensionnés ou à partir de longueur adimensionnées :

- à e donnée, le temps caractéristique de diffusion est $\tau_d = e^2 / a$

Fo est obtenu en rapportant l'échelle de temps à ce temps caractéristique : $Fo = t^* = t / \tau_d$

- à t donné, la longueur caractéristique de diffusion est $l_d = (a.t)^{1/2}$

Fo est obtenu en rapportant l'échelle de longueur à cette longueur caractéristique : $Fo^{-1/2} = e / l_d$)

Ces variables réduites sont alors reliées par la relation :

$$T^*(e,t^*) = \left[1 + 2 \sum_n (-1)^n \exp\left(-n^2 \pi^2 a t^*\right) \right] = f^{**}(t^*) \quad \text{Équation 9}$$

Cette expression correspond au thermogramme réduit théorique, qui peut être calculé numériquement.

Le thermogramme expérimental réduit (en température uniquement) $[t, F^*(t)]$ pourrait être calculé en totalité à partir du thermogramme expérimental $[t, F(t)]$, en utilisant l'Équation 7. Mais la méthode proposée par Parker consiste à comparer le thermogramme réduit théorique et le thermogramme réduit expérimental en un point particulier seulement, celui pour lequel $T^* = 1/2$ (point de demi-montée, noté $t_{1/2}$ sur l'axe des temps).

Le thermogramme réduit théorique $[t^*, f^{**}(t^*)]$ indique qu'à $T^*(e,t^*) = f^{**}(t^*) = 1/2$ correspond $t^* = 0,139$. Le point équivalent sur le thermogramme expérimental réduit (en température uniquement) a pour abscisse $t_{1/2}$, valeur qui peut être lue directement sur le thermogramme expérimental $[t, F(t)]$ (c'est la valeur de t pour laquelle $T(e,t) = (T_0 + T_{\text{lim}})/2$). Les temps réels et réduits étant liés par l'équation 8, la diffusivité est calculée en utilisant la relation :

$$a_{1/2} = \frac{0,139.e^2}{t_{1/2}} \quad \text{Équation 10}$$

Notons qu'en principe, pour chaque valeur du temps, on peut ainsi calculer une valeur de diffusivité (celle-ci doit rester constante si les hypothèses de départ sont effectivement vérifiées).

Cette méthode simple et rapide permet l'exploitation de thermogrammes obtenus par enregistrement graphique. Elle présente cependant l'inconvénient de ne pas tenir compte des pertes thermiques ; il a été constaté en effet, que des erreurs pouvant atteindre 40% peuvent apparaître lors de mesures sur des matériaux isolants. Pour un matériau homogène et en l'absence d'anomalies expérimentales, on doit obtenir une valeur constante de la diffusivité en fonction du temps (diffusivité instantanée = constante). Par contre, l'existence d'une variation est un indicateur soit d'hétérogénéités de conduction dans le matériau (matériau composite, inclusions, fissures...), soit d'anomalies expérimentales (mauvaise prise en compte des pertes thermiques, défaut d'alignement du laser sur l'échantillon, décalage de l'horloge par rapport au déclenchement du laser...).

Afin de palier ces inconvénients, d'autres méthodes de dépouillement ont été développées (méthode de Degiovanni³ et méthode de Demange⁴). Elles permettent d'une part de tenir compte des pertes thermiques même pour un niveau très important de celles-ci, et d'autre part d'exploiter la totalité du thermogramme et non un point particulier de celui-ci (diffusivité instantanée). Ces méthodes définissent des coefficients d'échange avec l'enceinte pour les faces avant, arrière et latérale de l'échantillon. A cause des fuites thermiques se produisant sur la face latérale, le transfert de chaleur ne peut plus être considéré comme monodimensionnel : $T(z, r)$.

Ces auteurs conservent les hypothèses 1 et 2 de Parker, mais prennent en compte les pertes thermiques. Dans le cas le plus général, toutes les faces de l'échantillon sont concernées par ce phénomène, et les termes de pertes sont tous différents.

On pose :

H_0 = coefficient d'échange moyen radiato-convectif relatif à la face avant

H_e = coefficient d'échange moyen radiato-convectif relatif à la face arrière

H_R = coefficient d'échange moyen radiato-convectif relatif à la face latérale.

A cause des fuites thermiques se produisant sur la face latérale ($(\partial T/\partial r)_{r=R} \neq 0$), le transfert de chaleur ne peut plus être considéré comme monodimensionnel (T dépend de z et de r).

L'équation de diffusion de la chaleur s'écrit dans ce cas :

$$\frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad \text{Équation 11}$$

Les conditions aux limites sont :

³ A. Degiovanni, M. Laurent, « Une nouvelle technique d'identification de la diffusivité thermique pour la méthode flash », Revue Phys. Appl., 21 (1986)

⁴ D. Demange, « Mesures de la diffusivité thermique de barrières thermiques ZrO₂-Y₂O₃ », Rapport technique ONERA, RT 2/7722 PYM (1996)

$$\lambda (\partial T / \partial z)_{z=0} = H_0 (T - T_0) - Q\delta \quad (Q\delta = \text{flux reçu par la face avant})$$

$$\lambda (\partial T / \partial z)_{z=e} = H_e (T - T_0)$$

$$\lambda (\partial T / \partial r)_{r=R} = H_R (T - T_0)$$

La condition initiale est $T(z > 0, 0) = T_0 = T_{\text{amb}}$.

En utilisant les variables réduites suivantes :

$$L_0 = H_0 e / \lambda$$

$$L_e = H_e e / \lambda$$

$$L_R = H_R R / \lambda$$

($L = Bi$: nombre de Biot. Le nombre de Biot Bi est, à un coefficient près, le rapport du temps caractéristique de conduction au temps caractéristique de transfert conducto-convectif).

On obtient pour la face arrière l'expression du thermogramme réduit théorique :

$$T^*(r, e, t^*) = \sum_n \sum_p A_{np} F_p(r) G_n(e) \exp(-v_{np} t^*) = g^{**}(t^*) \quad \text{Équation 12}$$

Les termes A_{np} , F_p et G_n sont définis à partir des termes de pertes réduits L_0 , L_e et L_R , et des solutions des équations IV.27 et IV.28 notées U_n et w_p :

$$A_{np} = \frac{U_n^2 \frac{4L_R}{(L_R^2 + w_p^2) J_0 w_p}}{U_n^2 + L_0^2 + \frac{1}{U_n} \sin U_n \cos U_n (U_n^2 - L_0^2) + 2L_0 \sin^2 U_n} \quad \text{Équation 13}$$

$$G_n(z) = \cos\left(\frac{U_n z}{e}\right) + \frac{L_e}{U_n} \sin\left(\frac{U_n z}{e}\right) \quad \text{d'où : } G_n(e) = \cos U_n + \frac{L_e}{U_n} \sin U_n \quad \text{Équation 14}$$

$$F_p(r) = J_0\left(\frac{w_p r}{R}\right) \quad \text{Équation 15}$$

Le terme v_{np} est défini à partir des seules solutions U_n et w_p :

$$v_{np} = U_n^2 + \frac{e^2}{R^2} w_p^2 \quad \text{Équation 16}$$

L'équation dont les solutions sont notées U_n est :

$$U (L_0 + L_e) = (U^2 - L_0 L_e) \operatorname{tg} U \quad \text{Équation 17}$$

L'équation dont les solutions sont notées w_p est:

$$L_R J_0(w) = w J_1(w) \quad \text{Équation 18}$$

(J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel de première espèce d'ordre 0 et d'ordre 1).

Le thermogramme réduit théorique [t^* , $g^{**}(t^*)$] pourrait être calculé si l'on connaissait les termes de pertes, mais le thermogramme expérimental réduit (en température uniquement) [t , $G^*(t)$] ne peut jamais être établi, car T_{lim} (température maximale enregistrée dans le cas sans pertes) est inaccessible expérimentalement. On ne peut donc pas comparer dans le cas avec pertes les thermogrammes réduits expérimental et théorique.

Pour pouvoir confronter expérience et théorie, il faut faire appel à une nouvelle variable adimensionnée :

$$T^\Delta = \frac{T - T_0}{T_{\text{MAX}} - T_0} \quad \text{Équation 19}$$

(Température normalisée par rapport au cas avec pertes).

T^Δ peut être reliée à T^* :

$$T^\Delta = \frac{T - T_0}{T_{\text{MAX}} - T_0} = \frac{T - T_0}{T_{\text{lim}} - T_0} \frac{T_{\text{lim}} - T_0}{T_{\text{MAX}} - T_0} \quad \text{Équation 20}$$

d'où :

$$T^\Delta = T^* / T^*_{\text{MAX}} \quad \text{Équation 21}$$

La température normalisée théorique peut donc s'écrire :

$$T^\Delta = \frac{g^{**}(t^*)}{g^{**}(t^*)_{\text{MAX}}} = g^{\Delta*}(t^*) \quad \text{Équation 22}$$

L'équation 24 indique que le thermogramme normalisé théorique [t^* , $g^{\Delta*}(t^*)$] ne peut être lui aussi calculé que si l'on connaît les termes de pertes. Par contre, le thermogramme normalisé expérimental [t , $G^\Delta(t)$] peut être entièrement construit à partir du thermogramme expérimental (sur lequel figure T_{MAX}), en utilisant l'équation 21. Les thermogrammes normalisés (théorique et expérimental) ne peuvent donc généralement pas être directement comparés, à moins de connaître les termes de pertes.

Exploitation de Demange (calcul itératif)⁴

1) Hypothèses

Demange considère que les coefficients d'échange sont identiques sur les deux faces planes ($H_0 = H_e = H_z$, d'où $L_0 = L_e = L_z = H_z e / \lambda$) ; il ne présuppose rien de particulier sur le coefficient d'échange relatif à la face latérale (H_R étant a priori non nul, L_R reste défini par $L_R = H_R R / \lambda$).

L'expression du thermogramme réduit théorique est toujours :

$$T^*(r, e, t^*) = \sum_n \sum_p A_{np} F_p(r) G_n(e) \exp(-v_{np} t^*) = h^{**}(t^*) \quad \text{Équation 23}$$

L'équation 19 étant modifiée en :

$$2 U L_z = (U^2 - L_z^2) \operatorname{tg} U \quad \text{Équation 24}$$

(Les solutions sont notées U_n).

Le terme A_{np} devient :

$$A_{np} = \frac{U_n^2 \left(\frac{4 L_R}{L_R^2 + w_p^2} \right) J_0 w_p}{U_n^2 + L_z^2 + 2 L_z} \quad \text{Équation 25}$$

2) Principe de la méthode d'exploitation

Contrairement à Degiovanni³ qui passe par le biais des moments temporels partiels d'ordre 0 et d'ordre -1 pour comparer les thermogrammes normalisés théorique et expérimental, et en déduire une valeur de α unique, Demange compare directement les deux thermogrammes réduits théorique et expérimental, ce qui lui permet de calculer une valeur de α en chaque point de mesure.

Le processus qui permet de faire correspondre un temps réduit à chaque temps réel comporte plusieurs étapes. Après calcul du thermogramme normalisé expérimental (selon la méthode décrite précédemment), la détermination des termes de pertes est un préalable indispensable pour pouvoir calculer numériquement le thermogramme réduit théorique. Dans un second temps, le thermogramme réduit expérimental est établi, à partir du thermogramme normalisé expérimental, et de la valeur de T_{\max}^* relevée sur le thermogramme réduit théorique.

3) Calcul numérique du thermogramme réduit théorique

Les données nécessaires pour calculer numériquement $T^*(e, t^*) = h^{**}(t^*)$ sont, d'après l'équation 25: L_z , L_R , r , e et R . Les caractéristiques de l'échantillon (e et R) sont directement mesurables ; par contre, les facteurs de pertes réduits ne sont calculables que si l'on connaît λ , donc la valeur de la diffusivité thermique, grandeur que l'on cherche à identifier. Ce problème implique par conséquent un processus itératif.

Deux cas sont envisageables : $H_R > H_z$ ou $H_R = H_z = H$. Le premier cas correspond à une prise en compte des pertes par conduction, dues au système de fixation de l'échantillon, qui viennent s'ajouter aux pertes d'origine convective et radiative. En pratique, l'échantillon étant maintenu simplement par trois vis pointeau, on néglige ces pertes conductives par rapport aux autres types de pertes et on considère que $H_R = H_z = H$.

Le dépouillement de la partie finale du thermogramme donne alors accès directement à H . On admet que pour des temps suffisamment longs, l'échantillon subit un simple refroidissement et ne présente pas de gradients thermiques internes. Le bilan thermique pour un intervalle de temps dt s'écrit alors :

$$V \rho c_p \frac{dT}{dt} = -H A (T - T_0) \quad \text{Équation 26}$$

V = volume de l'échantillon et A = surface totale de l'échantillon (caractéristiques connues).

Cette relation permet d'identifier le coefficient d'échange H , en considérant deux températures T_1 et T_2 (correspondant aux temps t_1 et t_2) :

$$H = \frac{V \rho c_p \text{Log} \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}}{A(t_2 - t_1)} \quad \text{Équation 27}$$

Les termes de pertes réduits sont ensuite calculés :

$$L_z = H \frac{e}{\lambda} = H \frac{e}{a \rho c_p} = \frac{V e}{a} \frac{\text{Log} \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}}{A(t_2 - t_1)} \quad \text{Équation 28}$$

$$L_R = H \frac{R}{\lambda} = H \frac{R}{a \rho c_p} = \frac{V R}{a} \frac{\text{Log} \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}}{A(t_2 - t_1)} \quad \text{Équation 29}$$

Dans ce mode de calcul des pertes, doivent être connues les données géométriques de l'échantillon (e et R , qui permettent de calculer V et A) ainsi que la diffusivité thermique (α , toujours estimée dans un premier temps par la méthode de Parker).

4) Calcul du thermogramme réduit expérimental

T^* peut s'écrire, d'après l'équation 23, sous la forme :

$$T^* = T^*_{\text{MAX}} T^\Delta \quad \text{Équation 30}$$

Le terme T^Δ peut être calculé pour chaque temps à partir du thermogramme expérimental $T(e,t)$, en utilisant l'équation 21. Par ailleurs, T^*_{MAX} correspond au maximum du thermogramme réduit théorique $[t^*, h^{**}(t^*)]$. On établit ainsi le thermogramme expérimental réduit (en température uniquement) $[t, H^*(t)]$.

La dernière opération à effectuer est le passage de la variable t à la variable réduite t^* . Pour chaque point du thermogramme expérimental réduit, la valeur de t^* est déduite par interpolation linéaire du thermogramme théorique calculé : $t^* = (h^{**})^{-1}[H^*(t)]$.

La correspondance ainsi établie entre temps réel et temps réduit présente l'intérêt d'autoriser un calcul de α en tous les points de mesure situés dans la partie ascendante du thermogramme, en utilisant la relation :

$$a = e^2 \cdot \frac{t^*}{t} \quad \text{Équation 31}$$

5) Résumé du schéma de calcul

Les différentes étapes donnant accès à la diffusivité thermique du matériau sont les suivantes :

a - détermination de L_z et L_R , puis calcul de $T^*(t^*)$

b - pour chaque valeur de t : $T(t) \rightarrow T^\Delta(t) \rightarrow T^*(t)$ connaissant T^*_{MAX}

c - $T^*(t^*) = T^*(t) \rightarrow$ correspondance $t \leftrightarrow t^*$

!Erreur de syntaxe, Ūd - pour chaque couple (t, t^*) , calcul de α

e - calcul de α moyen (si sa variation dans le temps - en principe nulle - est suffisamment faible).

6) Correction de la durée d'impulsion

La température de l'échantillon dépend non seulement des propriétés thermiques du matériau, mais aussi de la forme et de la durée de l'impulsion, qui n'est jamais infinitésimale comme supposée dans le calcul. Pour corriger les modifications du thermogramme induites par cet effet, d'autant plus important que l'échantillon est mince, Demange utilise une méthode préconisée par Azumi et Takahashi [13], très efficace et applicable à tous les points du thermogramme, bien que ces auteurs ne l'aient proposée initialement que pour le point de demi-montée.

Au lieu de prendre comme origine du temps le début de l'impulsion, il suffit de prendre son barycentre énergétique défini par :

$$t_g = \frac{\int_0^{t_p} t \varphi(t) dt}{\int_0^{t_p} \varphi(t) dt} \quad \text{Équation 32}$$

où $\varphi(t)$ représente le profil de l'impulsion laser, et t_p sa durée.

Dans ce cas, aucune correction supplémentaire sur la diffusivité n'est nécessaire, tant que la durée des phénomènes thermiques reste suffisamment grande par rapport à la durée d'impulsion (en pratique il faut avoir un temps de demi-montée supérieur à cinq fois la durée d'impulsion).

Comparaison des différentes méthodes d'exploitation

La méthode de Parker présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre, puisque seul le thermogramme expérimental est exploité (le thermogramme réduit théorique étant "universel", c'est-à-dire indépendant de l'échantillon). Les critiques qui peuvent être faites à l'encontre de cette méthode sont qu'elle repose sur des hypothèses peu réalistes (en particulier l'adiabaticité supposée de l'échantillon après le dépôt d'énergie en face avant), et que le calcul de diffusivité proprement dit fait référence à un unique point du thermogramme.

La méthode de Demange repose sur des hypothèses nettement plus crédibles, puisqu'elle tient compte des principales perturbations qui affectent les thermogrammes expérimentaux, à savoir les fuites thermiques ayant lieu par les différentes faces de l'échantillon.

En outre, elle exploite tout l'intervalle de temps correspondant à l'échauffement progressif de la face arrière. Cette partie ascendante du thermogramme est en effet caractéristique du transfert thermique qui a lieu au sein de l'échantillon, et par conséquent tous ses points sont susceptibles de donner une information sur α . Le fait que dans cette méthode de dépouillement, tous ces points de mesure concourent au calcul de diffusivité rend le résultat plus valide.

La méthode de Demange nécessite nettement plus de calculs, car, pour aboutir finalement à une valeur moyennée de la diffusivité thermique, elle implique un calcul numérique point par point afin

d'établir le thermogramme réduit théorique dans son intégralité, ce qui ne peut se faire qu'après détermination des termes de pertes, par un calcul itératif. Nous avons constaté que cette méthode donne des résultats semblables à ceux obtenus en utilisant la méthode de Degiovanni.

III Logiciel de dépouillement des thermogrammes de diffusivité

a) Organisation du programme

Le programme est constitué de modules de code et de feuilles assurant l'interface avec l'utilisateur. Une application est une association de modules ou de feuilles assurant une fonction donnée. Chaque application présente des modules et des feuilles communs à toutes les applications. Les applications possibles sont les suivantes :

- Acquisition et contrôle d'une installation spécifique et dépouillement des mesures. Il y a alors autant d'applications que de moyens de mesures.
- Dépouillement des mesures hors laboratoire sur un PC bureautique, cette application permet d'exploiter des mesures réalisées sur toutes les installations compatibles.

b) Démarrage du programme, feuille « diffusimètre haute température »

Au démarrage du programme une feuille s'ouvre, elle fournit un certain nombre de renseignements sur la configuration présente à la dernière fermeture du programme. Elle comporte par ailleurs des menus déroulant permettant d'accéder aux différentes fonctions du programme :

DIFFUSIMETRE HAUTE TEMPERATURE	
Définition essai Menu acquisition Dépouillement des essais Commandes diverses Divers	
Infos Dispositif: programme de dépouillement uniquement Date: Lundi 27 Mars 2006	Caractéristiques de l'échantillon: Diamètre échantillon(m): 0 Epaisseur échantillon(m): 0 Masse volumique échantillon (Kg/M3): 0 Type échantillon:
Paramètres d'acquisition Méthode: Fréquence de départ (Hz): 0 Contrôle essai: Correction des dérives: non durée laser CO2 (s): 0.01 Durée de la post-acquisition (s): 5 Décalage mesures après impulsion (s): auto Ecart température toléré (°C): 10 Détecteur utilisé:	Etat système Position vérin: Vanne pompage: Contrôle: Vanne entrée gaz: Vanne sortie gaz: Verrouillage four: Four - consigne: Temp. mesurée: A/M pompe: Contrôle pression:
Paramètres de dépouillement Précision correction pertes (%): 1 Type de correction : 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 Début calcul diffusivité: 0.5 Fin calcul diffusivité: 1.5 Option décalage acquisition: barycentre Décalage manuel (micro-secondes): 4000 Enregistrement des thermogrammes: systématiquement	Niveau signaux Sortie ampli1: Sortie ampli2: Gain ampli1: Gain ampli2:
Opération	Déroulement d'une série d'essais Nombre d'essais: N° essai:
Type d'action	Liste des fichiers en cours Général: U:\Diffusivité\Programme\Nuit\ech3-2.gen Paramètres: U:\Diffusivité\Programme\Difutil\Paramètres par défaut.par Matériau: U:\Diffusivité\Programme\Difutil\defaut.cpd Bi-couche: Campagne d'essais: Résultats:

Menus déroulants :

→ « Définition essai » :

Le premier menu déroulant permet de définir certaines conditions d'essais et renseigner le programme sur l'échantillon à caractériser. Il se compose de 5 entrées permettant d'accéder à de nouvelles feuilles. Chacune de ces feuilles permet de créer un nouveau fichier dont les extensions sont données ci-dessous :

- Onglet « **Introduction de données** » : il permet d'accéder à la feuille « Introduction de données ». Cette feuille permet de créer ou de modifier un fichier de définition d'une série de mesures dont l'extension est « .gen ».
- Onglet « **Modification fichier paramètres** » : il permet d'accéder à la feuille « Modification fichier paramètres » permettant de créer ou de modifier un fichier paramètre dont l'extension est « .par ».
- Onglet « **Création fichier matériau** » : il permet d'accéder à la feuille « Création fichier matériau » permettant de créer ou de modifier un fichier matériau dont l'extension est « .cpd ».
- Onglet « **Création fichier détecteur** » : il permet d'accéder à la feuille « Création fichier détecteur » permettant de créer ou de modifier un fichier détecteur dont l'extension est « .cat » (fichier thermocouple) ou « .cap » (fichier pyromètre).

→ « Acquisition » :

Le menu acquisition permet d'accéder aux fonctions expérimentales du programme :

- Onglet « **Essai de test** » : cette fonction permet de tester une mesure sur un nouveau matériau ainsi que les données afférentes introduites dans la feuille « introduction de données ». A la vue du thermogramme, l'utilisateur peut valider les données introduites et lancer une série d'essais.
- Onglet « **Exécution d'une série d'essais** » : cette fonction permet de réaliser une série d'essais conformément au programme d'essai renseigné dans le cadre « Programme de l'essai » et de la feuille « Introduction de données ».
- Onglet « **Étalonnage fluxmètre** » : cette fonction permet de réaliser l'étalonnage du calorimètre laser. Cette fonction fournit un coefficient à introduire dans la liste des paramètres système.
- Onglet « **Étalonnage pyromètre** » : cette fonction permet de réaliser l'étalonnage du pyromètre de mesure. Cette fonction crée un fichier détecteur qui doit être introduit dans le cadre « Programme d'essai » colonne « Type capteur ».

→ « Dépouillement des essais » :

- Onglet « **Dépouillement d'une série d'essais** » : cette fonction permet le dépouillement d'une série d'essais définie dans le cadre « Programme de l'essai » de la feuille « Introduction de données ». A la fin du dépouillement une feuille Excel est créée et consigne l'ensemble des résultats numériques obtenus et des graphiques associés.
- Onglet « **Dépouillement d'une liste de série d'essais** » : cette fonction permet le dépouillement d'une liste de série d'essais définie dans le menu « Dépouillement » intitulé « Définition d'une liste par série d'essai ». A la fin du dépouillement une feuille Excel est créée et consigne l'ensemble des résultats numériques de toutes les séries d'essais. Elle crée un tableau de résultats unique regroupant l'ensemble des mesures obtenues et les graphiques associés. Une liste par série d'essai regroupe généralement tous les essais réalisés sur un même échantillon ou un même matériau.

- Onglet « **Dépouillement d'une campagne d'essais** » : cette fonction permet le dépouillement d'une campagne d'essais définie dans le menu « Dépouillement » intitulé « Définition d'une liste par matériau ou éch. ». Cette liste peut être constituée de séries d'essais ou de listes de séries d'essais. A la fin du dépouillement, plusieurs feuilles Excel sont créées et consignent l'ensemble des résultats numériques de toutes les séries d'essais.
- Onglet « **Dépouillement d'un essai de test** » : cette fonction permet le dépouillement d'un essai de test réalisé par la fonction « Essai de test » du menu « Acquisition ». Elle permet aussi le dépouillement du premier essai réalisé par la fonction « Exécution d'une série d'essai » du menu « Acquisition ».
- Onglet « **Affichage résultats** » : cette fonction permet d'afficher sur l'écran les résultats des mesures.

→ « **Commandes diverses** » :

La plupart des fonctions de ce menu sont des commandes permettant d'agir sur les différents éléments de l'installation :

- Onglet « **Tableau de commandes** » : cette fonction permet d'ouvrir une feuille contenant un tableau de commande des différents éléments de l'installation.
- Onglet « **Commande laser** » : cette fonction permet d'ouvrir une feuille contenant un tableau permettant de faire des tests sur le laser en fonctionnement sur l'installation.
- Onglet « **Initialisation ou changement paramètres systèmes** » : cette fonction permet de réinitialiser les données du programme ou de changer le fichier « Paramètres système ». Un unique ordinateur peut par exemple fonctionner pour des configurations expérimentales très différentes (laser différent, four différent, électronique différente...). Le changement de fichier système permet de passer d'une configuration expérimentale à une autre.
- Onglet « **Modification des paramètres systèmes** » : cette fonction permet de modifier le fichier « Paramètres système » en cours ou de créer un nouveau fichier « Paramètres système ».

→ « **Divers** » :

- Onglet « **Quitter** » : cette fonction permet de quitter le programme, elle doit impérativement être utilisée pour sortir de l'application, un clic sur la croix en haut à droite ferme uniquement la fenêtre en cours.

c) Feuille « **Introduction de données** » :

Cette feuille sert à renseigner le programme sur des données propres à un échantillon. Il va fixer le programme d'essais à réaliser sur cet échantillon, le type de capteur de mesure, le sens des mesures (méthode 3D sur composite), le type d'échantillon et la méthode utilisée. Ces données sont sauvegardées dans un fichier dont l'extension est « .gen ».

→ Cadre « **Caractéristiques échantillons** » :

Ce cadre permet de rentrer les caractéristiques géométriques de l'échantillon :

- **Masse volumique** de l'échantillon en Kg/m³
- **Epaisseur** de l'échantillon en mètre
- **Diamètre** de l'échantillon en mètre
- **Type** de l'échantillon : simple (pour des mesures de diffusivité sur un échantillon massif), bi-couche (pour réaliser des mesures de diffusivité sur une des couches d'un matériau inconnu, connaissant les propriétés de l'autre couche), Rc2c (pour réaliser des mesures de résistance de contact entre 2 matériaux), Rc3c (pour réaliser des mesures de résistance de contact entre

3 matériaux), mesures de Cp (en cas de mesures de chaleur spécifique et de diffusivité thermique). La sélection de l'intitulé lors du dépouillement fixe le type de caractérisation et valide le dépouillement correspondant. Les échantillons multicouches (3 derniers intitulés) nécessitent la création d'un nouveau fichier de définition de l'échantillon.

→ Cadre « **Caractéristiques générales** » :

Ce cadre permet de rentrer certaines données d'acquisition :

- la **fréquence** initiale d'acquisition en Hertz pour réaliser une première acquisition. Cette valeur peut être estimée par la relation $500 \cdot e^2 / \dots$, si on a aucune idée de la diffusivité, il faut faire des essais de test en démarrant par une fréquence basse.
- **contrôle essai** : permet de vérifier et valider chaque essai en temps réel.
- **tension laser** : permet de modifier la commande de puissance des lasers.

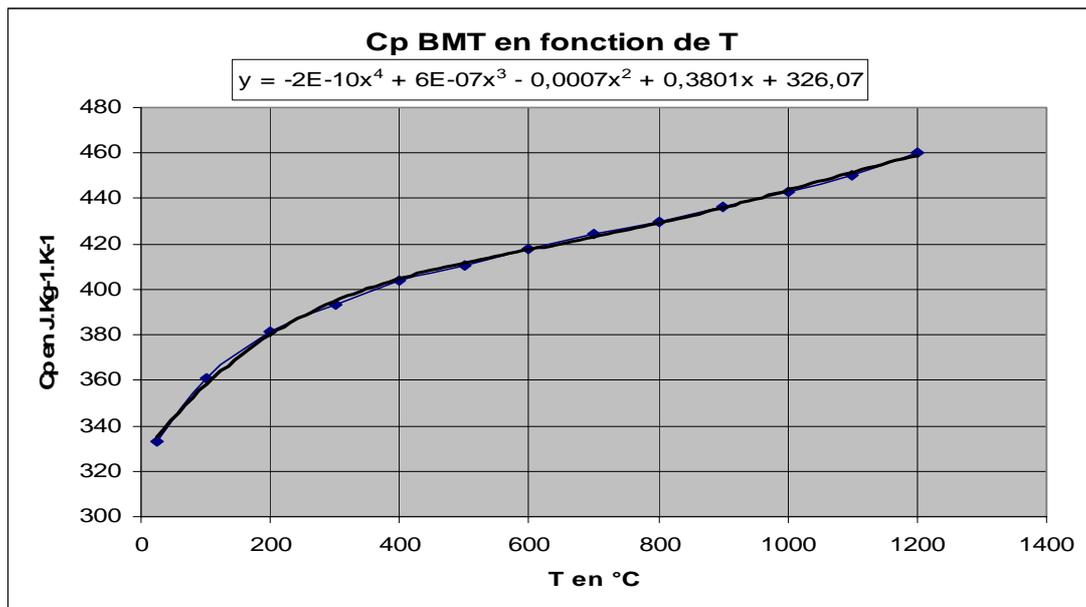
d) Calculs de la conductivité par le logiciel de Demage – Approximation du $C_p(T)$:

→ On entre la masse volumique de l'échantillon à température ambiante, le logiciel calcul ensuite $\rho(T)$

→ On entre le coefficient de dilatation de l'échantillon

→ On entre des $C_p(T)$ en approximant la courbe $C_p(T)$ (obtenus soit expérimentalement, soit dans la littérature) par un polynôme de degré 4

Par exemple, pour le BMT :



ANNEXE V

DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA DILATATION THERMIQUE

<i>I</i>	<i>Principe de fonctionnement</i>	234
<i>II</i>	<i>Dépouillement des résultats</i>	235

I Principe de fonctionnement

Le dilatomètre est un dilatomètre D124 de chez Adamel Lhomargy. Les dilatomètres à microprocesseur de la série DI20 permettent de tracer :

- soit la courbe directe de dilatation d'un échantillon de longueur initiale L_0 : $dL_{\text{éch.}}/L_0 = f(T)$
- soit la courbe dilatation-temps au cours d'un essai réalisé à température constante : $dL_{\text{éch.}}/L_0 = f(t)$
- soit la courbe de dilatation différentielle d'un échantillon opposé à un étalon fictif dont le coefficient de dilatation alpha constant peut être entré au clavier : $(dL_{\text{éch.}}-dL_{\text{ét.}})/L_0 = f(T)$ avec $dL_{\text{ét.}} = L_0\alpha(T)$
- soit dans les mêmes conditions, la courbe variations dimensionnelles-temps au cours d'un essai réalisé à température constante : $(dL_{\text{éch.}}-dL_{\text{ét.}})/L_0 = f(t)$.

L'appareil se compose d'un bâti avec une tête de mesure sur lequel repose l'enceinte thermique, d'un clavier équipé d'un afficheur numérique d'un PC (ou d'une table traçante), d'un support échantillon et son poussoir. Il comporte un four à résistor en carbure de silicium. Les mesures peuvent être faites entre la température ambiante et 1600°C. La mesure de la dilatation se fait à l'aide d'un capteur de déplacement inductif (LVDT).

L'échantillon est posé sur un support en alumine dans le four. Le porte échantillon est connecté de façon rigide au corps du capteur LVDT. Le poussoir en alumine est posé sur le porte échantillon et est en contact avec la sonde LVDT. Le régulateur programmeur reçoit les informations de température du thermocouple, et envoie des informations au relais. Ainsi, le four suit le programme demandé. Le poussoir bouge avec l'échantillon, selon s'il se dilate ou se contracte, ce qui déplace le centre du LVDT. Cela émet un signal à la sortie, sous forme de différence de potentiel, directement proportionnel au déplacement. Le thermocouple est en contact avec la surface de l'échantillon et produit une différence de potentiel proportionnelle à la température de l'échantillon.

Tous les dilatomètres sont fournis avec le logiciel Orton pour Windows, pour l'analyse et l'archivage des données.

- Dispositif de mesure :

(support-poussoir-capteur-thermocouple)

L'une des extrémités du support échantillon est scellé dans une douille d'Invar. L'autre extrémité comporte une plate-forme qui sert à positionner l'échantillon à étudier. Cet échantillon repose dans le vide.

Un poussoir transmet la variation dimensionnelle de l'échantillon au noyau du capteur de déplacement.

Le corps du capteur est disposé entre deux plaques de serrage reliées par l'intermédiaire de trois tiges guide à la platine. Cette platine peut elle-même coulisser sur deux colonnes vissées dans le bloc support.

Le noyau du capteur et le poussoir sont solidaires et mobiles sans frottement par l'intermédiaire de deux lames ressort.

La vis micrométrique déplace l'ensemble corps du capteur noyau-poussoir, tant que l'extrémité du poussoir n'est pas en contact avec l'échantillon ; une fois ce contact assuré, la vis permet de déformer les lames de façon contrôlée et ainsi de fixer la valeur de l'effort transmis par le poussoir. La vis micrométrique déplace le corps du capteur par rapport à son noyau qui reste alors fixe.

Un thermocouple permet de mesurer la température de l'échantillon, ce thermocouple passe sous le support auquel il est fixé par quelques fils de platine.

- Mesure de variations dimensionnelles de l'éprouvette :

La mesure de dilatation ou de retrait de l'éprouvette s'effectue par l'intermédiaire d'un capteur de déplacement inductif (LVDT). Une chaîne de mesure à courant porteur permet de traduire la variation dimensionnelle, transmise au noyau par le poussoir, en un signal électrique proportionnel au déplacement correspondant. Cette tension est traitée par le microprocesseur qui commande l'enregistreur.

Le capteur de déplacement est constitué d'un bobinage primaire, alimenté par la tension de sortie d'un oscillateur, et de deux bobinages secondaires en opposition dont la tension de sortie est déterminée par la position du noyau. L'amplitude de cette tension alternative induite est exactement proportionnelle à l'écart entre le centre du noyau et le point du milieu des bobinages.

Le signal alternatif de sortie du capteur est amplifié, puis démodulé pour le transformer en tension continue.

- Mesure de la température :

Le repérage de la température s'effectue à partir d'un thermocouple. La force électromotrice du thermocouple est envoyée à un amplificateur comportant une compensation automatique de soudure froide.

La tension amplifiée est ensuite traitée par le microprocesseur qui effectue la linéarisation et transmet le signal sous forme numérique à l'enregistreur.

- Enceinte thermique :

Le dilatomètre est équipé d'une enceinte thermique dont la loi de chauffe et de refroidissement introduite au départ est contrôlée par le microprocesseur.

- Enregistrement de la courbe :

L'enregistrement de la courbe s'effectue via un PC (ou via une table traçante) qui reçoit les informations du microprocesseur sous forme numérique.

- Essai différentiel :

Il est possible, par l'intermédiaire du microprocesseur, d'opposer au signal représentant le déplacement de l'échantillon, un signal proportionnel à $L_0(T - T_0)$, avec T_0 = température de départ de l'essai.

Le coefficient de proportionnalité alpha est donné avant l'essai (il peut être entre 0 et $200 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$).

La courbe différentielle résultante est donc identique à celle obtenue en dilatométrie lorsque l'on oppose à la dilatation de l'échantillon, celle de l'étalon de même longueur et de coefficient de dilatation alpha connu.

A partir du signal traduisant la température et des données (α , L_0) introduites au clavier, on élabore la différence entre la variation dimensionnelle dL et $dL' = \alpha \cdot (T - T_0) \cdot L_0$.

II Dépouillement des résultats

La résolution de l'appareillage est de l'ordre de la dizaine de nanomètre. On s'affranchit des erreurs dues à la non linéarité du capteur et à la dilatation du support alumine en procédant à une correction par la mesure d'un matériau étalon.

La détermination des coefficients de dilatation ($\alpha_{\text{sécant}}$) nécessite donc une correction des fichiers de mesure. Le choix du matériau étalon est délicat car son coefficient de dilatation doit être proche de celui des échantillons mesurés pour se situer dans la même gamme de mesure, et de plus ses

caractéristiques doivent être sûres. Nous avons choisi comme matériau étalon du carbure de silicium ($\text{SiC}\alpha$ hexagonal (polytype (6H), fiches JCPDS 29-1131 et 49-1428) de deux longueurs différentes : 20 et 25 mm), car son coefficient de dilatation est proche de celui de nos échantillons et nous avons des données bibliographiques fiables. Nous avons pris comme données de référence, les coefficients de dilatation thermiques du polytype (6H) obtenus par Z. Li et R.C. Bradt. Ils ont été obtenus par les mesures des paramètres de maille par diffraction des rayons X. Les mesures ont été effectuées de 20 à 1000°C par intervalles de 100°C.

Les paramètres à considérer pour l'exploitation sont :

L_0 = longueur effective de l'échantillon (mm) (entrée au dixième de mm près)

$(dL/L_0)_{\text{sup.}}$ = correction de longueur relative liée à la nature du support

$(dL/L_0)_{\text{mes.}}$ = longueur relative mesurée

$(dL/L_0)_{\text{éch.}}$ = longueur relative de l'échantillon

$\alpha_{\text{sup.}}[\text{entre } 20^\circ\text{C et } T^\circ\text{C}]$ = coefficient de dilatation moyen du support entre 20°C et T°C

$\alpha_{\text{éch.}}[\text{entre } 20^\circ\text{C et } T^\circ\text{C}]$ = coefficient de dilatation moyen de l'échantillon entre 20°C et T°C

$$(dL/L_0)_{\text{mes.}} = (dL/L_0)_{\text{éch.}} - (dL/L_0)_{\text{sup.}} = f(T)$$

Avant une campagne d'essais, il faut donc passer l'échantillon étalon dans les mêmes conditions et avec les mêmes paramètres que l'on utilisera pour nos échantillons. Dans notre cas, les conditions sont les suivantes : montée linéaire à 1400°C en 280 minutes, pas de temps de maintien à 1400°C, descente en autant de temps que la montée, échelle de 10×10 micromètres.

Etude de nouvelles céramiques pour barrière thermique

Ce travail se place dans le cadre de la recherche de céramiques susceptibles de fonctionner à plus hautes température que la zircone yttrée, le système le plus employé actuellement pour constituer la couche isolante des barrières thermiques de turbines, aéronautiques ou terrestres.

Une analyse des critères auxquels doit répondre une telle céramique a conduit à choisir la famille des perovskites, et, en conclusion de calculs de conductivité thermique par dynamique moléculaire, à sélectionner $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (BMT), un composé dont le point de fusion est supérieur à 2900°C. Un mode d'élaboration par voie solide a été développé pour obtenir cet oxyde sous forme dense. En guise de référence, des matériaux denses de zircons yttrés complètement stabilisés ont également été élaborés. Ces deux oxydes ont ensuite été caractérisés expérimentalement : structure par diffraction de rayons X, conductivité thermique jusqu'à 1200°C à partir de la mesure de la diffusivité thermique par méthode flash laser, coefficient de dilatation entre 200 et 1200°C. Une étude de gravage thermique de joints de grains, avec suivi par microscopie à force atomique du profil de joints après traitements entre 1100°C et 1400°C, a permis dans certains cas de déterminer le coefficient de diffusion en surface.

Il ressort de cette étude que, si la perovskite BMT possède un ensemble de propriétés intéressantes pour constituer une barrière thermique : stabilité structurale, conductivité thermique à 1200°C du même ordre que celle de la zircone yttrée (autour de $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), coefficient de dilatation élevé ($11\cdot 10^{-5} /\text{K}$ entre 200 et 1200°C), des phénomènes de sublimation sont susceptibles de perturber la stabilité de couches à très hautes températures.

Mots-clés : barrière thermique, conductivité thermique, dilatation thermique, diffusion de surface, perovskite, dynamique moléculaire

New ceramic material for thermal barrier coatings

The topic of this work is the search for new ceramics able to operate at higher temperature than yttria partially stabilised zirconia, presently the most widely used ceramic as insulating thermal barrier coating in aeronautical and land-based gas turbines.

The analysis of several criteria to be met by such ceramic led to the selection of perovskites. Calculations of thermal conductivity based on a molecular dynamic approach, have been performed and a complex perovskite, $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (BMT), has been selected.

A solid state approach has been developed to manufacture this oxide as well as yttria fully stabilised zirconia as a reference. Their microstructure has been studied by XRD, SEM, EDS and porosimetry, their thermal conductivity and thermal expansion coefficient have been determined up to 1200°C, both experimentally (laser flash and dilatometry) and numerically (molecular dynamics). Lastly, grain boundaries grooving experiments by AFM have been performed to provide information, in particular surface diffusion coefficients, to assess their respective sintering resistance.

It comes out from this study that perovskite BMT has a whole of interesting properties to constitute a thermal barrier coating: phase stability, thermal conductivity at 1200°C in the same order of yttria zirconia, high thermal expansion coefficient. But sublimation phenomena are likely to disturb the stability of coatings at very high temperatures.

Keywords: thermal barrier, thermal conductivity, thermal expansion, surface diffusivity, perovskite, molecular dynamic