



HAL
open science

Elaboration, caractérisation et étude structurale des composites alumine-zircone

Camille Rabache

► **To cite this version:**

Camille Rabache. Elaboration, caractérisation et étude structurale des composites alumine-zircone. Autre. Ecole Centrale Paris, 2013. Français. NNT : 2013ECAP0070 . tel-00978521

HAL Id: tel-00978521

<https://theses.hal.science/tel-00978521v1>

Submitted on 14 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée par

Camille RABACHE

Pour l'obtention du

Grade de Docteur

Spécialité : Sciences des Matériaux

Laboratoire : Structures, Propriétés et Modélisation des Solides

<p>ÉLABORATION, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE STRUCTURALE DES COMPOSITES ALUMINE-ZIRCON</p>

Soutenue publiquement le 12 Décembre 2013

devant un jury composé de :

J. CHEVALIER
V. PETRICEK
T. AUGER
J-M. KIAT
G. BOUCHET

Professeur, INSA de Lyon
Professeur, Institut de Physique de Prague
Chercheur CNRS, Ecole Centrale Paris
Directeur de recherche CNRS
Responsable Production, Nanoe SAS

Rapporteur (Président)
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a débuté par un stage de 6 mois que j'ai effectué dans le cadre de mon master. La start-up Nanoe créée en 2008 travaillant déjà en partenariat avec le laboratoire SPMS à l'École Centrale de Paris, la plupart des expériences réalisées durant ce stage l'ont été au laboratoire SPMS. Je remercie donc en premier lieu les fondateurs de Nanoe : Guillaume de Calan et Guillaume Bouchet pour la confiance qu'ils m'ont accordée durant ce stage et par la suite pour poursuivre ce travail en thèse et pour m'avoir permis de participer au développement de la société durant ces 3 années.

Je remercie aussi bien évidemment mon directeur de thèse Jean-Michel KIAT qui bien que novice dans ce domaine s'est totalement investi pour m'accompagner durant ce travail et qui était toujours prêt à répondre à mes questions (y compris par e-mail à 1h du matin à propos de la version 47 de telle présentation ou tel poster...). Sans lui tout l'aspect fondamental de cette thèse CIFRE représenté par les analyses structurales n'aurait pas pu voir le jour.

Au cours de ces 3 années, de nombreuses personnes ont contribué à cette thèse aussi bien d'un point de vue technique que fondamental. Je n'arriverai sûrement pas à toutes les citer et encore moins dans un ordre chronologique ou qui présente une quelconque logique, je m'en excuse donc par avance. Dans le premier cas, je pense particulièrement aux personnes du laboratoire MSSMat qui m'ont gentiment accueillie, qui m'ont permis d'emprunter ou d'utiliser leurs appareils et qui m'ont aidé tout au long de la thèse. Je remercie particulièrement Françoise Garnier pour toutes les heures passées à ses côtés sur le MEB à observer mes échantillons (qui s'accompagnaient évidemment de longues discussions parfois non scientifiques...) et a profiter de ses remarques toujours pertinentes. Je remercie aussi Thomas Reiss qui m'a ensuite formée à l'utilisation du MEB ainsi que Sylvianne Bourgeois et Nicolas Roubier sans qui les mesures mécaniques seraient restées un mystère pour moi, et évidemment pour toutes les discussions que nous avons pu avoir au détour d'un couloir.

Le laboratoire SPMS n'est évidemment pas en reste de ce côté là, un grand merci à Nicolas Guiblin qui a passé en DRX un certain nombre de mes échantillons en suivant mes instructions écrites sur des petits bouts de papier et toujours avec bonne humeur (même pendant les périodes difficiles où les appareils lâchaient les uns après les autres...). Je remercie également Pierre-Eymeric Janolin pour tout ses conseils et particulièrement en terme de programmation sous Linux afin de gagner du temps sur le traitement des données (ça a très bien fonctionné!), Gilles Boemare pour les analyses ATG/DSC et toute l'aide qu'il a pu m'apporter à mettre en place ou à réparer des machines, Ingrid Cañero-Infante pour les observations AFM et Sandrine Geiger qui a caractérisé certains de mes échantillons à la faculté de Pharmacie.

Je pense aussi évidemment à tous mes collègues doctorants qu'ils m'aient précédé ou suivi qui m'ont rendu de petits ou grands services. Je remercie donc Mickaël Anoufa, Marc-David Braida et Yang Hu qui m'ont fait profiter de leurs expériences et qui m'ont donné des conseils indispen-

sables au bon déroulement de la thèse. Je remercie particulièrement Charlotte Cochard pour toutes les discussions que nous avons pu avoir scientifiques ou pas et pour son soutien dans les bons (une petite danse de la victoire ?) comme dans les mauvais moments (les tours de marches autour du bâtiment Péclet sont parfois nécessaires...). Je remercie également Romain Faye, Bertrand Clair, Gentien Thorner, Anastasia Iakovleva pour tous les bons moments partagés (pique-nique et autres occasions).

Je remercie également les deux stagiaires Ahmed El Basri et Marie Benoit qui m'ont accompagné durant la thèse et qui m'ont été d'une aide précieuse de part leur motivation et leur implication dans le sujet.

J'ai une pensée particulière pour Christine Vinée-Jacquin qui est arrivée quasiment en même temps que moi au laboratoire et qui a été pour moi un soutien indéfectible et d'une gentillesse incroyable. Merci Christine !

Enfin merci aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont témoigné pour mon travail : Jérôme Chevalier, Thierry Auger et particulièrement à Vaclav Petricek pour toute l'aide qu'il a fourni notamment en développant des options supplémentaires à ma demande sur le logiciel d'affinement Jana2006.

Pour finir, d'un point de vue plus personnel, je me dois de remercier mon compagnon Damien qui a dû supporter tout les soucis et changements d'humeur causés par les aléas d'une thèse et qui m'a soutenu de manière inconditionnelle pendant ces 3 ans et de manière générale pendant toutes mes études. Je remercie également toute ma famille, et plus particulièrement mes parents et mes grands-parents qui même s'ils n'ont jamais vraiment compris en quoi consistait mon sujet ont toujours fait preuve d'intérêt et ont toujours été prêts à m'aider et me soutenir.

RÉSUMÉ

L'intérêt industriel des composites alumine-zircone ZTA (Zirconia Toughened Alumina) a déjà été largement démontré dans la littérature, notamment pour les applications biomédicales telles que les prothèses orthopédiques. La combinaison du renforcement par transformation de phase de la zircone et de la stabilité de la matrice d'alumine permet de dépasser les propriétés mécaniques des composés monolithiques. La dépendance des propriétés mécaniques vis-à-vis des conditions d'élaboration rend toutefois la production industrielle de tels composites très complexe. Le premier objectif de cette thèse CIFRE, en collaboration avec la société Nanoe et le laboratoire SPMS, est la production de composites alumine-zircone contenant de 2.5 à 50%_m de zircone pour ensuite pouvoir les caractériser systématiquement en termes de propriétés microstructurales, structurales et mécaniques, notamment en se concentrant sur les aspects de stabilité de la phase tétragonale de la zircone.

La méthode de production industrielle mise au point permet d'obtenir des composites denses à plus de 99% et présentant des microstructures fines et homogènes. Les tailles de grains des deux matériaux dans le composite sont dépendantes de sa composition en zircone mais indépendantes du taux de stabilisant dans la zircone. La comparaison des propriétés microstructurales aux résultats structuraux et mécaniques nous a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes. Hormis la variation de taille de grain et de macro-contraintes due à la différence de coefficients de dilatation thermique, l'alumine est relativement insensible à l'effet du composite.

Le contrôle de la stabilité de la phase tétragonale dans les composites nécessite la prise en compte de multiples phénomènes à différentes échelles. À l'échelle de la maille, le premier effet bien connu est celui du dopage par l'oxyde d'yttrium qui stabilise la phase tétragonale. Nous avons mis un autre effet en évidence : les macro-tensions appliquées par la matrice d'alumine déstabilisent la maille tétragonale. Pourtant la rétention de la phase tétragonale de la zircone pure dans la matrice d'alumine est rendue possible par l'effet d'inhibiteur de croissance et la rigidité de l'alumine. La matrice d'alumine stabilise donc la phase tétragonale à l'échelle du grain. Cette observation nous a notamment permis de déterminer la taille critique de transformation spontanée de la zircone pure dans les composites alumine-zircone qui est comprise entre 250 et 310nm. De la même manière, l'absence de vieillissement pour les composites contenant moins de 40%_m de zircone nous indique que la taille critique de vieillissement de la zircone dopée à 3%_{mol} d'oxyde d'yttrium est comprise entre 310 et 360nm dans le composite. Il faut donc maîtriser chacun de ses effets pour obtenir à la fois le renforcement par transformation le plus efficace et la meilleure résistance au vieillissement. D'après notre étude, cet optimum se situe entre 1 et 2%_{mol} d'oxyde d'yttrium pour des ZTA présentant une taille de grain de zircone inférieure à 300nm.

MOTS-CLÉS : Céramique - Composite - Alumine/Zircone - Microstructure - Propriété structurale - Propriété mécaniques- Renforcement par transformation de phase - Vieillissement

ABSTRACT

Industrial interest of alumina-zirconia composites (ZTA Zirconia Toughened Alumina) is very well-known, especially for biomedical applications as orthopedics prosthesis. Combining the toughening by phase transformation of zirconia and the stability of the alumina matrix allows to reach better mechanical properties than the monolithic compounds. The dependence between mechanical properties and elaboration process makes the industrial production pretty complex. The first aim of this work in collaboration between Nanoe company and the SPMS laboratory is the achievement of the production of ZTA with 2.5 to 50wt%. The second aim is the systematical study of microstructural, structural and mechanical properties of ZTA by focusing on the key parameters for the stability of the tetragonal phase.

The developed industrial process leads to ZTA with densities above 99% and with very fine and well-dispersed microstructures. Both grain size materials depend on the composition in zirconia but did not depend on the yttria content in zirconia. Thanks to the comparison between microstructural, structural and mechanical properties, we identified several phenomenons. Excepting the variation of grain size and macrostrains due to the difference between coefficient of thermal expansion of alumina and zirconia, the alumina is more or less unaffected by the composite effect.

Several phenomenons at different scale have an influence on the stability of tetragonal zirconia. At the lattice scale, the stabilizing effect of yttria is well-known. We identified another effect, the tensile stress applied by the alumina matrix destabilize the tetragonal zirconia. Even though, the retention of the tetragonal phase of unstabilized zirconia is achieved thanks to the inhibition of grain growth and the rigidity of the alumina matrix. The alumina matrix stabilizes the tetragonal zirconia at the grain scale. This observation allows us to determine that the critical grain size for spontaneous transformation for unstabilized zirconia ranges between 250 and 310nm. In the same way, the resistance of ZTA until 40wt% to the ageing indicates that the critical grain size for ageing for 3mol% yttria doped zirconia ranges between 310 and 360nm. In order to obtain the more efficient toughening by phase transformation and the better ageing resistance, we need to have an entire control of all these effects. This study concluded that the best compromise between toughening and ageing is achieved for ZTA with zirconia grain size below 300nm and doping between 1 and 2mol% of yttria.

KEY WORDS : Ceramic - Composite - Alumina/Zirconia - Microstructure - Structural property - Mechanical property - Toughening by phase transformation - Ageing

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'alumine et la zircone yttrée sont des matériaux qui ont largement été étudiés aussi bien au niveau académique qu'industriel. L'alumine intéresse particulièrement pour son inertie chimique, sa grande résistance à l'usure et à la température. Quant à la zircone yttrée, son renforcement par transformation de phase, que nous expliquerons en détail dans le premier chapitre, a et continue de fasciner de nombreux chercheurs. En effet, les très bonnes propriétés mécaniques de la zircone obtenues grâce à ce changement de phase lui permettent de concurrencer certains métaux.

En plus de leurs propriétés mécaniques et de résistance haute température, l'alumine et la zircone sont aussi des biomatériaux. Plus précisément, ce sont des biomatériaux inertes qui minimisent les interactions avec le milieu vivant, en opposition aux biomatériaux actifs qui ont pour but de créer des interactions positives avec le milieu vivant, comme pour une reconstruction osseuse par exemple. Les applications biomédicales entraînent un nombre certain de contraintes. En effet, il faut évidemment que les matériaux répondent à la sollicitation requise comme dans le cas des prothèses orthopédiques telles que les prothèses de hanche ou de genou qui peuvent supporter jusqu'à 8 fois le poids du corps. Mais il est aussi nécessaire que les matériaux utilisés aient un comportement biocompatible dans le temps. Effectivement, certains matériaux sont totalement biocompatibles à leurs implantations dans le corps, mais peuvent se dégrader dans le temps et entraîner des réactions indésirables. Par exemple, des relargages d'ions à partir de prothèses métalliques peuvent causer des nécroses et des débris de prothèses en polyéthylène peuvent être plus ou moins bien tolérés par le corps. Le biomatériau idéal possède donc de très bonnes propriétés mécaniques et tribologiques mais aussi une inertie chimique et une grande stabilité dans le temps. Les céramiques comme l'alumine et la zircone répondent donc en partie à ces demandes.

Les premières prothèses orthopédiques ont été réalisées en alumine dans les années 1970 et ont eu des résultats mitigés. En effet, environ 1% des prothèses posées se sont rompues à cause de leur fragilité. Depuis, les prothèses d'alumine ont été largement améliorées et le pourcentage de rupture est seulement de 0.01%. La zircone a été utilisée plus tard, à la fin des années 1980, et a représenté un grand succès avec des taux de rupture des prothèses de l'ordre de 1 pour 10000. Malheureusement, la transformation de phase à l'origine du renforcement qui a entraîné le grand succès de ces prothèses en zircone est aussi celle qui en a causé la disparition quasi-totale. Au cours du temps, la zircone subit un phénomène de vieillissement qui sera décrit dans le premier chapitre. Au début des années 2000, plusieurs lots de prothèse en zircone yttrée de la société Desmarquest-St-Gobain ont dû être retirés du marché à cause d'un grand nombre de ruptures totales des prothèses causées par un vieillissement précoce de la zircone.

L'attention s'est alors tournée vers les composites alumine-zircone qui permettent de cumuler les bonnes propriétés des deux matériaux en conservant le renforcement par transformation

de phase efficace de la zircone et en limitant le phénomène de vieillissement. Les composites alumine-zircone semblent donc être des candidats tout désignés pour remplacer la zircone. Cependant, bien que la recherche académique soit très étendue et que des céramistes proposent déjà de tels composites, la production industrielle de poudres prêtes à être pressées est encore relativement rare. Cela pour une raison simple : l'élaboration de composites à partir de poudres nanométriques dans le but d'obtenir un composite à la microstructure fine et totalement homogène est très complexe. De plus, la qualité des composites alumine-zircone dépend fortement des procédés d'élaboration choisis. Il faut donc maîtriser parfaitement le processus de fabrication pour atteindre les caractéristiques requises par la production de prothèses orthopédiques.

C'est dans ce contexte que cette thèse CIFRE a débuté en collaboration entre la société Nanoe et le laboratoire SPMS de l'Ecole Centrale de Paris. Ces travaux s'inscrivent dans le processus de développement de la société. En effet, depuis sa création en 2008, la société Nanoe a développé un savoir-faire dans la production de nanopoudres d'oxydes comme l'alumine et la zircone yttrée. En plus de la production de nanopoudres, la société propose aussi de mettre en forme ces nanopoudres afin qu'elles soient prêtes à utiliser par les industriels, plus précisément prêtes à être pressées. La société Nanoe s'est donc logiquement intéressée ensuite aux composites alumine-zircone, et plus particulièrement à la partie riche en alumine des composites aussi appelés ZTA pour Zirconia Toughened Alumina, correspondant à une matrice d'alumine avec des inclusions de zircone. Le premier objectif de cette thèse est de mettre au point un processus d'élaboration des composites alumine-zircone contenant de 2.5 à 50%_m de zircone qui puisse être adapté à une production à une échelle industrielle. Le second objectif est d'une part d'effectuer les caractérisations classiques des composites, c'est à dire l'étude des microstructures et des propriétés mécaniques telles que la dureté, la ténacité ou la résistance en flexion, et d'autre part, de caractériser aussi leurs propriétés structurales de manière approfondie. Une grande attention est notamment portée à la présence de macro-contraintes, aussi appelées contraintes résiduelles, dues à la différence de coefficient de dilatation thermique de l'alumine et de la zircone et de micro-contraintes dans les composites. Cela afin de mettre en évidence les corrélations possibles entre ces différentes propriétés et de pouvoir déterminer les compositions ou états de contraintes optimums des composites alumine-zircone.

Le premier chapitre de ce manuscrit consiste en une synthèse bibliographique, dans laquelle seront d'abord décrits les matériaux alumine et zircone sous forme de composés. Nous nous attacherons ensuite à faire une revue bibliographique des différents types de synthèse des composites alumine-zircone ainsi qu'à leurs propriétés mécaniques et structurales. Le second chapitre présentera les différentes techniques expérimentales utilisées pour produire des composites contenant différentes quantités de zircone et de dopants, ainsi que les résultats des caractérisations microstructurales. Dans le troisième et le quatrième chapitre seront présentés respectivement les résultats des analyses structurales des composés et des composites. Dans ces deux chapitres, nous décrirons les propriétés structurales des composés et des composites selon les étapes du processus de fabrication ainsi que leurs comportements en température. Le cinquième et dernier chapitre sera consacré aux propriétés mécaniques des composites, notamment à l'influence des paramètres expérimentaux tels que la température de frittage et la composition en zircone et en oxyde d'yttrium.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	3
Résumé	5
Abstract	7
Introduction générale	9
1 Bibliographie	23
1.1 La zirconie yttrée	24
1.1.1 Cristallographie de la zirconie	24
1.1.2 Stabilité des structures cristallines de la zirconie	25
a) Stabilisation par dopage : Diagramme de phase Zirconie-Yttrine	25
b) Stabilisation par effet de taille	26
1.1.3 Renforcement de la zirconie	27
a) Renforcement par transformation de phase	27
b) Renforcement par microfissuration	28
1.1.4 Vieillissement de la zirconie	28
a) Les mécanismes de vieillissement	29
b) Influence du taux de stabilisant et de la microstructure	29
1.1.5 Phénomènes de ségrégation durant la frittage	30
1.2 L'alumine α	31
1.2.1 Structure cristalline de l'alumine α	31
1.2.2 Propriétés physico-chimiques et applications de l'alumine α	31
a) Propriétés physico-chimiques de l'alumine α	31
b) Applications de l'alumine α	33
1.3 Composites alumine-zirconie	34
1.3.1 Les procédés d'élaboration	34
a) Les mélanges de poudres	34
b) Les méthodes chimiques	35
c) Mise en forme et frittage des composites alumine-zirconie	37
i) Le coulage	37
ii) Le pressage	38
iii) Le frittage	38
1.3.2 Propriétés mécaniques des composites alumine-zirconie	40
a) Les mécanismes mis en jeu	40
b) Comportement des composites	40
1.3.3 Vieillissement des composites	42

a)	Influence du taux de zircono	42
b)	Influence du taux de stabilisant et de la microstructure	43
c)	Techniques d'analyse du vieillissement	44
1.3.4	Contraintes résiduelles des composites alumine-zircono	46
a)	Généralités	46
b)	Influence de la composition et de la taille de grain	46
c)	Influence des joints de grains	48
d)	Les méthodes de caractérisation des contraintes résiduelles	48
2	Partie expérimentale	51
2.1	Élaboration des composites alumine-zircono	52
2.1.1	Poudres de départ	52
2.1.2	Mise en suspension et broyage	53
a)	Définition et théorie de la stabilité des suspensions	53
i)	Théorie DLVO	53
ii)	Stabilisation électrostatique	55
iii)	Stabilisation stérique et électrostérique	55
b)	Mesure de potentiel zéta	55
c)	Broyage par attrition	56
2.1.3	Atomisation : freeze-drying	58
a)	Principe de l'atomisation	58
i)	Influence des additifs	59
ii)	Influence du Taux de Matière Sèche (TMS)	59
b)	Paramètres expérimentaux	59
2.1.4	Pressage	59
2.1.5	Frittage	60
2.1.6	Test de vieillissement	60
2.2	Etude microstructurale	60
2.2.1	Microstructures des composés	60
2.2.2	Microstructure des composites	62
a)	Influence du taux de zircono	62
b)	Influence du taux d'oxyde d'yttrium	64
c)	Influence de la température de frittage	64
2.2.3	Étude en volume des composites et cartographie chimique	65
2.3	Méthodologie des études structurales	70
2.3.1	Affinement des diffractogrammes	70
a)	Affinement Profil Matching	70
b)	Affinement Rietveld	71
2.3.2	Calcul des macro-contraintes	73
2.3.3	Analyse de Williamson-Hall	74
a)	Théorie de l'analyse de Williamson-Hall	74
b)	Limite de la théorie	75
2.4	Conclusions	76
3	Étude des évolutions structurales des composés alumine et zircono yttrio	79
3.1	L'alumine	80
3.1.1	La poudre brute d'alumine	80
a)	Les phases en présence	80
b)	Les paramètres de mailles	80
c)	Les tailles de cristallites et les micro-contraintes	80

3.1.2	La poudre d'alumine attritée	80
3.1.3	L'alumine frittée	81
	a) L'alumine frittée à température ambiante	81
	i) Paramètres de maille	81
	ii) Les micro-contraintes	81
	b) L'alumine frittée en température	81
	i) Les paramètres de maille	81
	ii) Les micro-contraintes	82
3.2	Caractéristiques structurales des zircons yttrés	82
3.2.1	Les nanopoudres de zircon	82
	a) Les phases en présence	82
	b) Les paramètres de maille	82
	c) Les tailles de cristallites et les micro-contraintes	83
	d) Influence d'une calcination sur les poudres brutes	84
3.2.2	Nanopoudres de zircon attritées	85
3.2.3	Les zircons frittés	86
	a) À température ambiante	86
	i) Les phases en présence	86
	ii) Les paramètres de maille	87
	iii) Les micro-contraintes	88
	b) Comportement en température des zircons	88
	i) Les phases en présence	88
	ii) Les paramètres de maille	89
	iii) Les micro-contraintes	90
3.2.4	Vieillessement de la zircon Z3Y	91
	a) Les phases en présence	91
	b) Les paramètres de maille	92
	c) Les micro-contraintes	93
3.3	Résumés des résultats	93
3.3.1	Les phases en présence	94
3.3.2	Les paramètres de maille	95
3.3.3	Les micro-contraintes	96
3.4	Discussions	96
3.4.1	Stabilisation par effet de taille	96
3.4.2	Stabilisation par dopage	97
3.5	Conclusions	97
4	Étude des évolutions structurales des composites alumine-zircon	99
4.1	Les poudres de composites	100
4.1.1	Influence du taux de zircon Z3Y dans les composites	100
	a) Les phases en présence	100
	b) Les paramètres de maille	100
	c) Les macro-contraintes	100
	d) Les tailles de cristallites et les micro-contraintes	101
4.1.2	Influence du taux d'oxyde d'yttrium dans les poudres A10ZxxY et A25ZxxY	102
	a) Les phases en présence	102
	b) Les paramètres de maille	103
	c) Les macro-contraintes	103
	d) Les tailles de cristallites et les micro-contraintes	104
4.2	Les composites frittés	104

4.2.1	À température ambiante	105
a)	Influence du taux de zircon Z3Y dans les composites	105
i)	Les phases en présence	105
ii)	Les paramètres de maille	105
iii)	Les macro-contraintes	105
iv)	Les micro-contraintes	105
b)	Influence du taux d'oxyde d'yttrium dans les composites A10ZxxY et A25ZxxY frittés	107
i)	Les phases en présence	107
ii)	Les paramètres de maille	108
iii)	Les macro-contraintes	108
iv)	Les micro-contraintes	109
4.2.2	En température	110
a)	Les phases en présence	110
b)	Les paramètres de maille	110
c)	Les macro-contraintes	110
d)	Les micro-contraintes	111
4.2.3	Vieillissement des composites	112
a)	Influence du taux de zircon Z3Y	112
b)	Influence du taux d'oxyde d'yttrium dans les composites A10ZxxY et A25ZxxY	112
4.3	Résumé des résultats	113
4.3.1	Phases en présence	113
a)	Influence du taux de zircon Z3Y dans les composites	113
b)	Influence du taux d'oxyde d'yttrium dans les composites A10Z et A25Z	114
4.3.2	Les paramètres de maille	114
a)	Influence du taux de zircon Z3Y dans les composites	114
b)	Influence du taux d'oxyde d'yttrium dans les composites A10Z et A25Z	114
4.3.3	Les micro-contraintes	115
4.4	Discussions	116
4.4.1	Les phases en présence dans les composites	116
4.4.2	Les paramètres de maille et les macro-contraintes	116
4.4.3	Vieillissement des composites	117
4.5	Conclusions	118
5	Etude des propriétés mécaniques des composites alumine-zircon	119
5.1	Dureté Vickers	120
5.1.1	Influence de la température de frittage	120
5.1.2	Influence de la composition	121
5.2	Seuil de propagation des fissures K_{I0}	122
5.2.1	Rappels théoriques	122
a)	Propagation rapide des fissures	122
b)	Propagation lente des fissures : Propagation sous critique	122
5.2.2	Mesures expérimentales	123
5.2.3	Influence de la température de frittage	123
5.2.4	Influence de la composition	124
5.3	Résistance en flexion	125
5.4	Nano-indentation	127

5.5 Conclusions	128
Conclusion Générale	131
Références bibliographiques	133
A Autres procédés d'élaboration	141
A.1 Mélange de poudre	141
A.2 Synthèse chimique	142
B Paramètres structuraux des composés alumine et zircon	143
B.1 Alumine	143
B.2 Zircon	143
C Paramètres structuraux des composites alumine-zircon	147
C.1 Poudres de composites	147
C.2 Composites alumine-zircon frittés	148

TABLE DES FIGURES

1.1	Polyèdres de coordination du zirconium dans les mailles monoclinique, tétragonale et cubique [41]	24
1.2	Diagramme de phase ZrO_2 - Y_2O_3 [95]	25
1.3	Représentation schématique de l'effet des micro-contraintes sur la taille critique dans le diagramme pression/température	26
1.4	Représentation schématique du renforcement par transformation de phase $t \rightarrow m$ [14]	27
1.5	Courbes V-K obtenues pour des zircons avec différentes taille de grain [38] . . .	27
1.6	Représentation schématique de la propagation du vieillissement de la zircone [38]	28
1.7	Représentation schématique de la propagation du vieillissement [102] et [108] . .	29
1.8	Schéma du mécanisme de formation de la phase cubique dans une 3Y-TZP. Les zones blanches et grises représentent respectivement les phases tétragonale et cubique [72]	30
1.9	Représentation schématique des séquences thermiques en fonction du précurseur et de la température [13]	31
1.10	Influence de la taille de grain sur la courbe V-K d'une alumine polycristalline [27]	32
1.11	Microstructure d'un composite contenant 10%vol de 3Y-TZP obtenu par mélange de poudre avec (a) une stabilisation électrostatique (dispersant) et (b) une stabilisation électrostatique [38]	34
1.12	Schéma de la fonctionnalisation de surface de l'alumine [93]	35
1.13	Microstructure Al_2O_3 - 5%vol ZrO_2 obtenu par mélange alkoxyde-poudre [93] . .	36
1.14	Comparaison des propriétés obtenues pour des composites selon deux procédés d'élaboration différents [4]	37
1.15	Représentation schématique de la coalescence des inclusions de zircone [53] . . .	39
1.16	Diagramme V-K d'une alumine, une zircone et une ZTA 10%vol ZrO_2 biomédicale [22]	41
1.17	Mise en évidence du seuil de percolation dans les composites alumine-zircone non yttriés [85]	43
1.18	Vieillissement à 140°C de composites obtenus par différents procédés et de différentes compositions [23]	44
1.19	Evolution de la fraction volumique de phase monoclinique créée en fonction du temps de vieillissement [39]	44
1.20	Clichés AFM à quatre temps différents de vieillissement (20, 25, 30, et 40min à 383K) [24]	45
1.21	Cliché AFM d'un composite après 40h de vieillissement [25]	46
2.1	Représentation schématique d'une poudre agglomérée [5]	52
2.2	Poudres d'alumine et de zircone observées au microscope électronique à balayage	53

2.3	Illustration de la double couche électronique de particules en milieux aqueux [38]	54
2.4	Représentation schématique d'une a) stabilisation stérique et d'une b) stabilisation électrostérique	55
2.5	Représentation d'une chaîne de polyméthacrylate d'ammonium (PMAA)	55
2.6	Évolutions du potentiel zêta en fonction du pH dans des suspensions colloïdales	56
2.7	Distribution de taille des particules d'alumine en suspension	57
2.8	Poudres Z3Y et A25Z3Y attritées observées au MET	58
2.9	Microstructures de l'alumine frittée à différentes températures	61
2.10	Évolution des propriétés de l'alumine en fonction de la température de frittage .	61
2.11	Microstructures des zircons frittés	62
2.12	Évolution de la taille de grain en fonction du taux de zircon dans les composites	62
2.13	Microstructures des composites suivant leurs compositions	63
2.14	Évolution des tailles de grain dans les composites A10Z et A25Z en fonction du taux d'oxyde d'yttrium dans les composites (respectivement symboles pleins et vides)	64
2.15	Microstructures des composites frittés A10Z et A25Z à différentes températures	64
2.16	Évolution des propriétés des composites en fonction de la température de frittage	65
2.17	Images de coupes et représentation en volume du composite A25Z3Y	66
2.18	Cartographies STEM de la zircone Z3Y frittée à 1450°C	66
2.19	Profil de concentration de l'oxyde d'yttrium autour d'un joint de grain dans le composé Z3Y	67
2.20	Cartographies STEM du composite A25Z3Y fritté à 1500°C	68
2.21	Profils de concentration de l'oxyde d'yttrium à travers différents grains de zircon dans le composite A25Z3Y	69
2.22	Représentation schématique des différents contribution à l'analyse de Williamson-Hall	74
2.23	Courbes de Williamson-Hall obtenues à partir du profil pseudo-Voigt, de la composante Gaussienne et de la composante Lorentzienne	75
2.24	Évolution de la taille de grain dans les composites alumine-zircon	76
3.1	Évolution des paramètres de maille de l'alumine en fonction de la température .	81
3.2	Évolution des pourcentages de phases dans les poudres de zircon en fonction du taux d'oxyde d'yttrium	82
3.3	Évolution des paramètres de maille de la zircone en poudre en fonction du taux d'oxyde d'yttrium	83
3.4	Analyse de Williamson-Hall des nanopoudres de zircon en fonction du taux d'oxyde d'yttrium	84
3.5	Représentation schématique des phases présentes selon le taux d'oxyde d'yttrium dans les zircons en poudres et frittés	87
3.6	Paramètres de maille des zircons en poudres et frittés en fonction du taux d'oxyde d'yttrium (symboles pleins : poudres ; symboles vides : céramiques) . . .	87
3.7	Évolution des pourcentages de phase dans la zircone frittée en fonction de la température	89
3.8	Évolution des volumes de maille des zircons frittés en fonction de la température	90
3.9	Évolution des micro-contraintes dans les zircons frittés en fonction de la température	91
3.10	Diffractogramme à 310K de la zircone Z3Y vieillie 24h et b) représentation schématique des phases en présence dans le fritté de Z3Y non vieilli et vieilli	92
3.11	Évolution des pourcentages de phase en fonction de la température	92

3.12	Évolutions des paramètres de maille de la zircone Z3Y vieillie en fonction de la température	93
3.13	Évolution des micro-contraintes dans la zircone Z3Y vieillie en fonction de la température	94
3.14	Phases en présence dans la zircone selon le dopage et l'étape du processus	95
4.1	Évolution des pourcentages de phase en fonction du taux de zircone Z3Y dans les composites en poudres	100
4.2	Évolution des volumes de maille en fonction du taux de zircone dans les poudres de composites	101
4.3	Évolution des macro-contraintes dans les poudres de composites attritées en fonction du taux de zircone	101
4.4	Résultats des analyses de Williamson-Hall des poudres de composites en fonction du taux de zircone	102
4.5	Évolution des pourcentages de phase en fonction du taux d'oxyde d'yttrium dans les poudres de composites (symboles pleins : A10Z ; symboles vides : A25Z) . . .	102
4.6	Évolution des paramètres de maille en fonction du taux d'oxyde d'yttrium dans les poudres de composites (symboles pleins : A10Z ; symboles vides : A25Z) . . .	103
4.7	Résultats des analyses de Williamson-Hall des composites A10Z (symboles pleins) et A25Z (symboles vides) en poudre	104
4.8	Évolution des pourcentages de phase dans les composites frittés en fonction du taux de zircone	105
4.9	Évolution des paramètres de maille des composites frittés en fonction du taux de zircone	106
4.10	Évolution des macro-contraintes dans les composites frittés en fonction du taux de zircone	106
4.11	Évolution des micro-contraintes dans les composites frittés en fonction du taux de zircone	107
4.12	Évolution des pourcentages de phase en fonction du taux d'oxyde d'yttrium dans les composites A10Z et A25Z frittés (symboles pleins : A10Z ; symboles vides : A25Z)	107
4.13	Évolution des paramètres de maille des composites frittés en fonction du taux d'oxyde d'yttrium (symboles pleins : A10Z ; symboles vides : A25Z)	108
4.14	Évolution des micro-contraintes dans les composites frittés en fonction du taux d'oxyde d'yttrium (A10Z : symboles pleins ; A25Z : symboles vides)	109
4.15	Évolution des pourcentages de phase de la zircone dans le composite A20Z3Y fritté en fonction de la température	110
4.16	Évolution des macro-contraintes dans les composites frittés en fonction de la température	111
4.17	Évolution des micro-contraintes dans les composites frittés en fonction de la température	111
4.18	Évolution du pourcentage de phase monoclinique créée après 24h de vieillissement en fonction du taux de zircone dans les composites frittés	112
4.19	Évolution du pourcentage de phase monoclinique créée après 24h de vieillissement en fonction du d'oxyde d'yttrium dans les composites frittés	113
4.20	Représentation schématique de l'évolution des phases de la zircone présentes dans les zircones en poudres et frittées et dans les composites en poudres et frittés selon le taux d'oxyde d'yttrium	115
4.21	Mise en évidence des tailles critiques à la transformation spontanée et au vieillissement	117

4.22	Évolution de la tétragonalité en fonction des macro-contraintes et du pourcentage de zircon dans les composites	117
5.1	Dureté Vickers	120
5.2	Évolution de la dureté en fonction de la température de frittage	121
5.3	Évolution de la dureté des composites en fonction de leurs compositions	121
5.4	Diagramme V- K_I : Représentation schématique des trois étapes observées durant la propagation sous-critique des fissures [22]	123
5.5	Évolution du seuil de propagation des fissures en fonction de la température de frittage	124
5.6	Évolution du seuil de propagation des fissures en fonction de la composition des composites	124
5.7	Représentation schématique du test de flexion en 3 points	125
5.8	Évolution de la résistance en flexion des composites en fonction de leurs compositions	126
5.9	Évolution des modules de Weibull des composites	127
5.10	Résultats des nano-indentations du composite A25Z fritté à 1500°C avec différentes profondeurs de pénétration	128
5.11	Mise en évidence de la corrélation entre pourcentage de phase tétragonale et propriétés mécaniques	130
A.1	Microstructures des composites obtenus par mélange de poudre	141
A.2	Microstructures des composites obtenus par voie chimique	142
B.1	Évolution des paramètres structuraux de l'alumine frittée en fonction de la température	144
B.2	Évolution des paramètres structuraux des zircons en poudres en fonction du taux d'oxyde d'yttrium	144
B.3	Évolution des paramètres structuraux de la zircon Z3Y en fonction de la température	145
B.4	Évolution des paramètres structuraux de la zircon Z8Y en fonction de la température	146
C.1	Évolution des paramètres structuraux des composites en poudres en fonction du taux de zircon	147
C.2	Évolution des paramètres structuraux des composites en poudres en fonction du taux d'oxyde d'yttrium	148
C.3	Évolution des paramètres structuraux de l'alumine dans les composites frittés en fonction du taux de zircon (symboles pleins : DRX ; symboles vides : neutrons)	149
C.4	Évolution des paramètres structuraux de la zircon dans les composites frittés en fonction du taux de zircon (symboles pleins : DRX ; symboles vides : neutrons)	149
C.5	Évolution des paramètres structuraux de l'alumine dans les composites frittés en fonction du taux d'oxyde d'yttrium (symboles pleins : DRX ; symboles vides : neutrons)	150
C.6	Évolution des paramètres structuraux de la zircon dans les composites frittés en fonction du taux d'oxyde d'yttrium (symboles pleins : DRX ; symboles vides : neutrons)	150
C.7	Évolution des paramètres structuraux du composite A20Z3Y fritté en fonction de la température	151
C.8	Évolution des paramètres structuraux du composite A10Z1.5Y fritté en fonction de la température	151

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Paramètres de maille de la zirconite selon la structure cristalline	24
1.2	Principales propriétés mécaniques de l'alumine α	32
1.3	Paramètres de maille, tétragonalité et pourcentages de phase dans les composites [70]	42
1.4	Coefficients de dilatation thermique des différentes phases de la zirconite [82] . . .	47
2.1	Pourcentage de chaque matériau dans le composite A25Z3Y déterminé par analyse d'image	66
3.1	Paramètres de maille et résultats de l'analyse de Williamson-Hall de l'alumine selon les étapes du processus	80
3.2	Caractéristiques des poudres Z1.5Y selon le traitement thermique	84
3.3	Caractéristiques des poudres Z3Y selon le traitement thermique	85
3.4	Caractéristiques des poudres Z3Y brute et attritée	86
3.5	Caractéristiques des poudres Z8Y brute et attritée	86
3.6	Micro-contraintes dans les zircons en poudres et frittés	88
5.1	Résultats des nano-indentations	128
B.1	Paramètres structuraux de l'alumine selon les étapes du processus	143
B.2	Paramètres structuraux de la zirconite Z0Y en poudre ou frittée	145

- CHAPITRE 1 -

BIBLIOGRAPHIE

§ 1.1 LA ZIRCONÉ YTTRIÉE

La zircone existe principalement sous trois structures cristallographiques différentes selon la température. La phase monoclinique est stable à température ambiante jusqu'à 1170°C, puis se transforme en phase quadratique, aussi appelée tétragonale, stable jusqu'à 2370°C. Au-delà de cette température, la phase cubique apparaît. Selon les techniques d'élaboration ou les dopages utilisés, de nombreux paramètres de maille différents sont reportés dans la littérature. Les paramètres de maille approchés des trois principales phases sont résumés dans le tableau 1.1. D'autres phases cristallines de la zircone peuvent être observées sous des conditions particulières, comme la phase orthorhombique ou la phase rhomboédrique.

Structure cristalline	Monoclinique	Tétragonale	Cubique
Paramètres de maille (Å)	a = 5.15 b = 5.21 c = 5.32	a = 3.60 c = 5.18	a = 5.12
Densités (g.cm ⁻³)	5.8	6.09	6.1

Tableau 1.1 – Paramètres de maille de la zircone selon la structure cristalline

1.1.1 Cristallographie de la zircone

La forme naturelle de la zircone est la phase monoclinique (figure 1.1a). Dans cette phase, l'ion Zr^{4+} n'est coordonné qu'à sept ions O^{2-} , ce qui entraîne des irrégularités dans la structure des oxygènes et la rend non plane. Au contraire, dans la phase tétragonale et cubique, l'ion Zr^{4+} est coordonné à huit ions O^{2-} . Dans la phase tétragonale, les oxygènes forment deux tétraèdres allongés tournés de 90° l'un par rapport à l'autre (figure 1.1b). Alors que dans la phase cubique, les ions O^{2-} forment deux tétraèdres réguliers eux aussi tournés de 90° (figure 1.1c).

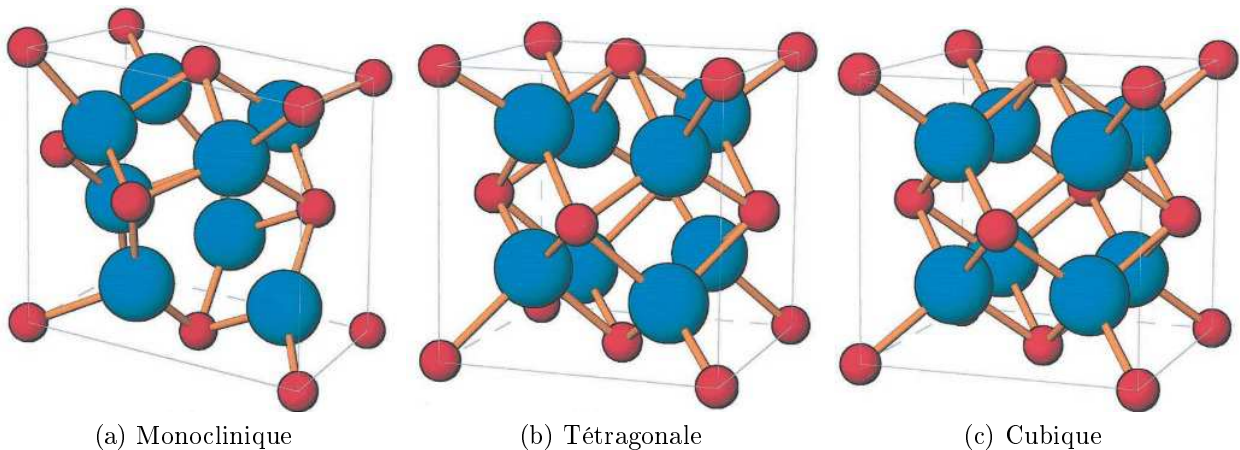


FIGURE 1.1 – Polyèdres de coordination du zirconium dans les mailles monoclinique, tétragonale et cubique [41]

Notons que la phase tétragonale peut aussi être décrite comme ayant une symétrie à face centrée afin de faciliter la comparaison avec la phase cubique. La paramètre a de la phase tétragonale dans cette symétrie est alors égale à 5.09Å. **Cela permet de définir la tétragonalité,**

i.e. le rapport c/a , qui rend compte de la stabilité de la phase tétragonale. En effet, le rapport c/a de la phase cubique est évidemment égal à 1. Une tétragonalité proche de 1 reflète donc la stabilité de la phase tétragonale. À l'inverse, une tétragonalité élevée par rapport à 1 traduit l'instabilité de la phase tétragonale. C'est d'ailleurs sous cette forme que seront présentés les paramètres de maille de la phase tétragonale aux cours des études structurales présentées dans les chapitres 3 et 4.

1.1.2 Stabilité des structures cristallines de la zircone

Comme cela a été dit, avec une température croissante, la zircone passe de la phase monoclinique à la phase tétragonale. Le problème est qu'au refroidissement, à une température de 950°C la transformation inverse (notée $t \rightarrow m$) se produit aussi. Cette évolution est très néfaste pour les propriétés mécaniques de la zircone puisqu'elle s'accompagne d'une augmentation de volume d'environ 4% qui entraîne la fissuration et parfois l'éclatement des pièces massives de zircone. Afin d'éviter la transformation $t \rightarrow m$ lors de la descente en température, nous avons plusieurs possibilités, comme ajouter des dopants ou jouer sur la taille de particule ou de grain.

a) Stabilisation par dopage : Diagramme de phase Zircone-Yttrine

La majorité des applications de la zircone se fait donc avec des zircons partiellement ou totalement stabilisés. Les principaux oxydes stabilisants utilisés sont Y_2O_3 , CeO , MgO , CaO et TiO_2 . Les stabilisants entrent en solution solide dans la zircone, sous forme interstitielle pour les petits ions (Ca^{2+} ou Mg^{2+}) ou sous forme substitutionnelle pour les ions plus volumineux (Y^{3+} ou Ti^{4+}). Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons exclusivement à des zircons stabilisés par de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , que nous noterons ZxY avec x le pourcentage molaire d'oxyde d'yttrium. Avec ce stabilisant, lors de la substitution du zirconium, des lacunes d'oxygène sont créées afin de respecter l'électro-neutralité de la maille. L'apparition de lacune d'oxygène entraîne alors généralement une augmentation du volume de maille du matériau puisque les répulsions inter-atomiques augmentent.

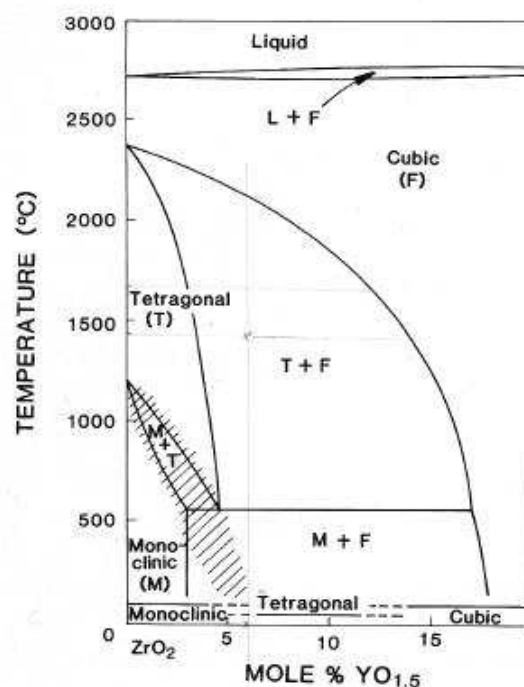


FIGURE 1.2 – Diagramme de phase $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [95]

Bien que la détermination du diagramme de phase du système ZrO_2 - Y_2O_3 ait présenté des difficultés, le diagramme proposé en 1975 par Scott [95] est le plus communément admis (figure 1.2). Dans le cas de la zircone dopée avec 3%mol d'oxyde d'yttrium frittée entre 1400 et 1500°C, la phase majoritaire est la phase tétragonale mais il subsiste une petite quantité de phase cubique (généralement entre 15 à 25%). La zircone ainsi stabilisée est alors métastable à température ambiante : tout apport d'énergie pourra la faire évoluer vers son état stable, c'est-à-dire la phase monoclinique, par une transformation du type martensitique.

b) Stabilisation par effet de taille

Il a été déterminé plusieurs fois dans la littérature que la taille des particules de zircone est un facteur déterminant dans la stabilité de la phase tétragonale. En effet, Pitcher et al. [87] ont déterminé que la phase tétragonale était stable pour des particules de zircone pure de 4 à 24nm et qu'au-delà de 24nm, les particules étaient monocliniques. Il existe donc une taille critique en dessous de laquelle la transformation de phase spontanée $t \rightarrow m$ ne se produit pas.

Cette taille critique est principalement dépendante de deux paramètres. Le premier est le taux de dopant dans la zircone : dans la poudre ou dans la zircone frittée plusieurs groupes constatent une nette dépendance de la taille critique par rapport au pourcentage d'oxyde d'yttrium. Suresh et al. [100] présentent des tailles critiques de particules qui varient de 15 à 71nm entre 0 et 1.5%mol d'oxyde d'yttrium. Dans les zircones frittées, différents résultats sont présentés dans la littérature : il semble que la taille critique varie de 0.2 à 0.6 μ m entre 2 et 5%mol d'oxyde d'yttrium.

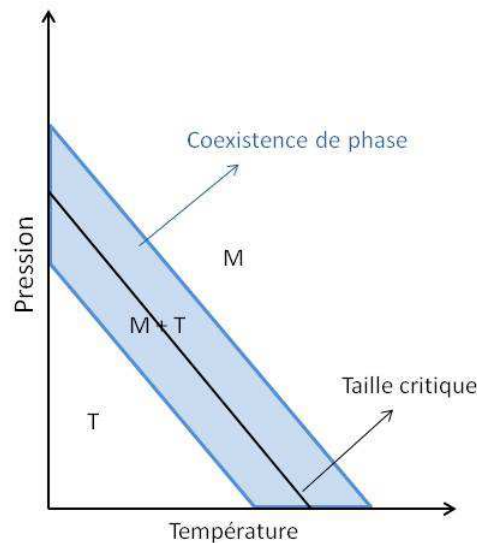


FIGURE 1.3 – Représentation schématisée de l'effet des micro-contraintes sur la taille critique dans le diagramme pression/température

Le second paramètre qui peut influencer la taille critique de la zircone est la présence de contraintes. Garvie [34] indique que la présence de contraintes hydrostatiques, i.e. de macro-contraintes entraîne une augmentation de la taille critique. Alors que la présence de contraintes non-hydrostatiques, i.e. de micro-contraintes, entraîne la création d'une bande de coexistence des phases autour de la taille critique dans le diagramme P/T (figure 1.3). Cela signifie que lorsque des micro-contraintes sont présentes, il est possible d'observer des particules monocliniques inférieures à la taille critique et des particules tétragonales supérieures à cette même taille critique.

1.1.3 Renforcement de la zirconne

a) Renforcement par transformation de phase

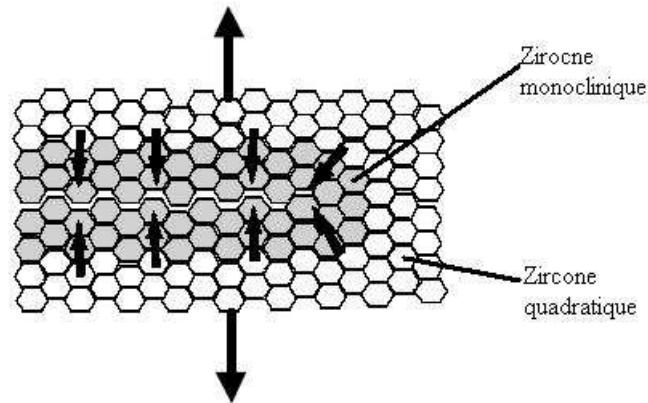


FIGURE 1.4 – Représentation schématique du renforcement par transformation de phase $t \rightarrow m$ [14]

Comme nous l'avons vu précédemment, la phase tétragonale stabilisée est métastable et la transformation $t \rightarrow m$ peut être déclenchée par un apport d'énergie. C'est cette transformation de phase $t \rightarrow m$ qui est à l'origine des bonnes propriétés mécaniques présentées par la zirconne. Ce phénomène a été découvert par Garvie et al. [35]. Le principe en est représenté sur la figure 1.4. Sous l'effet de contraintes appliquées, une fissure se propage dans la zirconne. Il y a alors en fond de fissure une concentration de contrainte qui va provoquer la transformation $t \rightarrow m$ du matériau. Puisque cette transformation s'accompagne d'une augmentation de volume, le matériau en fond de fissure gonfle et exerce des contraintes de compression qui luttent contre la propagation de la fissure.

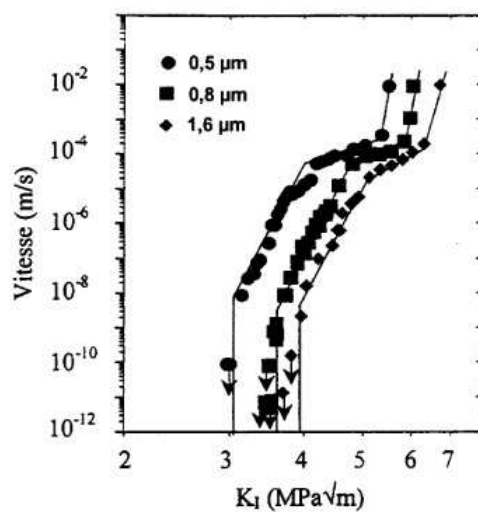


FIGURE 1.5 – Courbes V-K obtenues pour des zircons avec différentes taille de grain [38]

Ce phénomène est largement dépendant de la taille de grain et du pourcentage de stabilisant de la zirconne. En effet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent l'yttrium et la

taille de grain détermine la stabilité de la phase tétragonale. Si les grains sont trop petits, la transformation $t \rightarrow m$ ne se produira pas. À l'inverse, si la taille de grain est plus élevée, la transformation $t \rightarrow m$ se produira plus facilement et meilleures seront les propriétés mécaniques comme le montre la figure 1.5. Mais nous verrons par la suite qu'une taille de grain trop élevée peut aussi entraîner une déstabilisation de la zirconé non souhaitable. Généralement, les zirconés utilisés dans les applications biomédicales présentent des tailles de grain de l'ordre de 500nm. De la même manière, si le taux d'oxyde d'yttrium est trop élevé, le renforcement par transformation de phase sera moins efficace, la zirconé présentera donc des propriétés mécaniques plus faibles.

b) Renforcement par microfissuration

Le renforcement par microfissuration opère lorsqu'une partie de la zirconé a subi la transformation $t \rightarrow m$ durant le refroidissement après frittage. Cela entraîne une microfissuration de l'échantillon. On parle alors de matériau pré-microfissuré. Cette pré-microfissuration va causer une atténuation des fissures provoquées par la rupture sous contrainte d'un échantillon. Cependant, ce mécanisme est efficace seulement dans le cas de faibles proportions transformées. Si la quantité de microfissures après frittage est trop importante, cela cause une diminution des propriétés mécaniques et parfois une rupture spontanée de l'échantillon.

1.1.4 Vieillessement de la zirconé

La transformation $t \rightarrow m$ peut aussi être déclenchée par un autre mécanisme et avoir un effet néfaste sur la propriétés mécaniques : c'est le vieillessement de la zirconé (figure 1.6). Ce phénomène a été largement étudié dans la zirconé stabilisée à l'yttrium depuis sa découverte par Kobayashi [50] au début des années 1980. Sous l'action de l'eau, la transformation $t \rightarrow m$ se produit. L'augmentation de volume d'environ 4% associée à cette transformation entraîne une augmentation de la rugosité et une microfissuration de la surface. La transformation peut alors s'étendre au volume de l'échantillon. Bien que les rôles de la température et de l'environnement aient largement été mis en évidence, les mécanismes physico-chimiques exacts de la transformation $t \rightarrow m$ ne sont toujours pas connus.

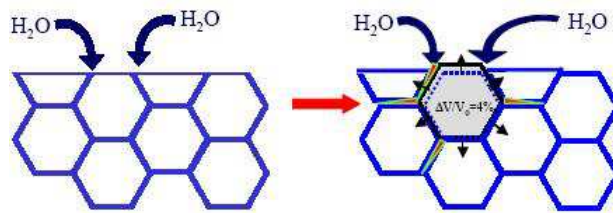


FIGURE 1.6 – Représentation schématique de la propagation du vieillessement de la zirconé [38]

Parmi les effets reconnus, celui de l'eau ou des solvants polaires qui accélèrent le vieillessement a maintes fois été prouvé [102]. Il est aussi reconnu que le vieillessement est dépendant de la température. La transformation $t \rightarrow m$ est plus rapide entre 200 et 300°C sous atmosphère humide. La présence de contrainte a aussi une influence sur le phénomène de vieillessement. Il semble que des contraintes de traction accélèrent la transformation alors que des contraintes de compression n'ont pas d'effet [64] et que des grains de zirconé ne subissant aucune contraintes ne se transforment pas [94].

a) Les mécanismes de vieillissement

- Le modèle par corrosion de l'eau de Sato [102] réside dans l'hypothèse que les molécules d'eau attaquent certains sites préférentiellement et réagissent avec les liaisons Zr-O-Zr selon le mécanisme de la figure 1.7a. Cette réaction cause une augmentation des paramètres de maille qui va faciliter la transformation $t \rightarrow m$ et la propagation en volume. Yoshimura [108] suppose aussi que la formation de liaison Zr-OH produit des contraintes qui entraînent la transformation des grains. Mais il suppose que la propagation en volume est corrélée à la présence des lacunes d'oxygène qui permettent à l'eau de progresser en volume.

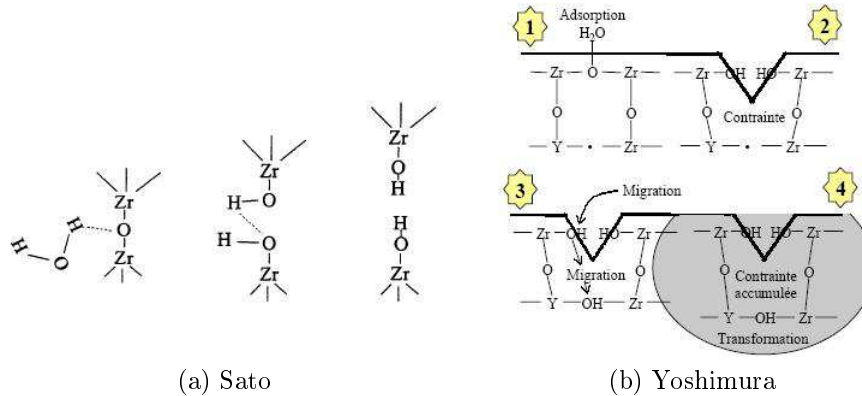


FIGURE 1.7 – Représentation schématique de la propagation du vieillissement [102] et [108]

- Schmauder [94] reprend le modèle du vieillissement par déstabilisation de Lange mais d'après lui, il ne se produit que lorsque des contraintes externes ou internes sont présentes. De plus, ce ne serait pas l'yttrium mais l'eau qui diffuserait en volume de la zircone.

b) Influence du taux de stabilisant et de la microstructure

De manière logique, plus le taux de stabilisant est important, plus l'énergie nécessaire pour déclencher la transformation $t \rightarrow m$ sera élevée et donc meilleure sera la résistance au vieillissement de la zircone. Comme cela a été évoqué précédemment, la taille de grain joue aussi un rôle très important dans la stabilité de la phase tétragonale. Plus la taille de grain est faible, meilleure sera la résistance au vieillissement [69]. Munoz-Saldana [78] évalue la taille critique au vieillissement à 360nm dans la zircone dense dopée à 3%mol d'oxyde d'yttrium. Or, le renforcement par transformation de phase à l'origine des bonnes propriétés mécaniques est plus important pour de gros grains. Tout le challenge est donc de trouver un compromis dans la taille des grains afin que le renforcement par transformation de phase soit le plus efficace possible et que le vieillissement soit évité au maximum. Il faut donc se situer entre les deux tailles critiques : D_c la taille critique à la transformation de phase spontanée et D_c' la taille critique au vieillissement afin de trouver le meilleur compromis entre efficacité du mécanisme de renforcement par transformation de phase et limitation du vieillissement, en gardant à l'esprit que ces deux tailles critiques varient avec le taux de stabilisant ainsi qu'avec la densité de la céramique. En effet, Munoz-Saldana [78] a aussi montré que la taille critique diminue largement (200nm) dans une zircone de faible densité (moins de 90% de la densité théorique).

1.1.5 Phénomènes de ségrégation durant la frittage

Plusieurs chercheurs se sont intéressés aux phénomènes se déroulant durant le frittage, comme par exemple l'étude de la thermodynamique et de la cinétique du frittage mais aussi les phénomènes de ségrégation et de changement de phase. Les phénomènes de ségrégation sont connus depuis les années 1990. Mais le phénomène a été clairement observé sur de la zircone yttrée dopée à l'alumine par Matsui et al. [72]. En travaillant sur plusieurs températures de frittage (1300-1500°C), grâce à la microscopie électronique à balayage et à la spectroscopie rayons X dispersive en énergie, les auteurs ont observé des couches de ségrégation des ions Al^{3+} et des ions Y^{3+} de 10 et 6nm d'épaisseur respectivement. À 1300°C, les ions Y^{3+} sont répartis de manière homogène : la quasi-totalité des grains est tétragonale. Mais plus la température augmente, plus des régions à fortes concentrations en yttrium se forment aux joints de grains (figure 1.8). On parle alors d'un phénomène de transformation de phase induite par ségrégation des joints de grains (Grain Boundary Segregation-Induced Phase Transformation - GBSIPT).

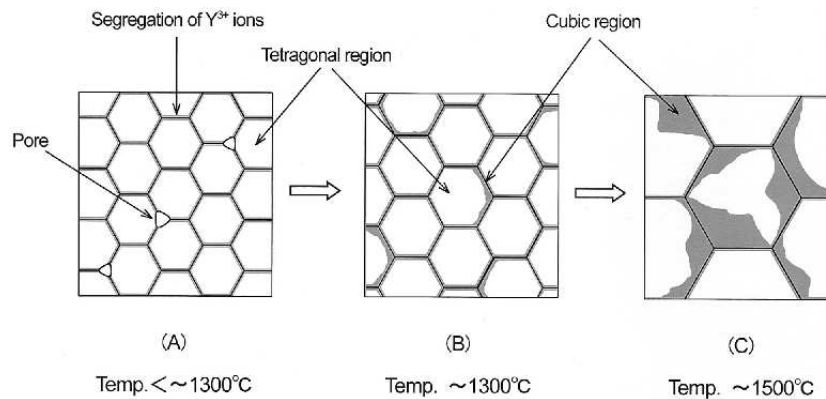


FIGURE 1.8 – Schéma du mécanisme de formation de la phase cubique dans une 3Y-TZP. Les zones blanches et grises représentent respectivement les phases tétragonale et cubique [72]

Matsui et al. [73] ont alors poursuivi leurs recherches en essayant de mieux comprendre les mécanismes intervenants. Grâce à ces nouveaux travaux, ils mettent en avant l'importance du comportement du matériau fritté à "faible" température (1300°C) et pendant longtemps (jusqu'à 50h). En effet, à 1300°C au temps 0, la phase cubique est déjà présente et estimée à 11%*m*. Après 50h à 1300°C le pourcentage de phase cubique est de 15%*m*. Pourtant de 2 à 50h à la température constante de 1300°C, la croissance des grains est très limitée (voire négligeable), mais les ions Y^{3+} dans les régions internes des grains vont diffuser vers les joints de grains et les jonctions triples pour former des zones de phase cubique. Cela correspond au phénomène GBSIPT. À l'interface entre zones tétragonale et cubique formées par GBSIPT, il est possible d'observer des dislocations.

Ces conclusions vont dans le même sens qu'un travail récent sur la zircone Z3Y [15] qui montre qu'en fonction des températures de frittage et du contenu en oxyde d'yttrium, les zircons stabilisés ne réagissent pas de la même manière durant les tests de vieillissement. Il est établi qu'une zircone Z3Y frittée entre 1400 et 1550°C présente un mélange de phase cubique et tétragonale. Les grains cubiques présentent des taux d'oxyde d'yttrium de 6 à 7%*mol* alors que les grains de symétrie tétragonale se retrouvent du coup avec une teneur en oxyde d'yttrium inférieure à 2%*mol*. Ce phénomène est confirmé par les résultats de vieillissement où il n'est jamais observé 100% de phase monoclinique. Or, si tous les grains étaient en phase tétragonale, ils devraient tous se transformer. Le problème est que dans le cas où un mélange de phase cubique et tétragonale est présent, les parties cubiques agissent comme des noyaux de départ

du vieillissement de la zircon. En effet, puisque la phase cubique s'est formée par ségrégation de l'yttrium, la phase tétragonale avoisinante a donc été appauvrie en yttrium et se transforme plus facilement pendant le vieillissement. Il faut donc soit minimiser la quantité de stabilisant soit fritter aux températures les plus basses possibles afin de limiter l'apparition de la phase cubique.

§ 1.2 L'ALUMINE α

1.2.1 Structure cristalline de l'alumine α

Il existe de nombreux précurseurs pour la formation d'alumine α . Les principales séquences thermiques permettant de passer des précurseurs aux phases de transition de l'alumine puis à la phase α selon les différents précurseurs sont regroupées dans la figure 1.9. Le groupe spatial de la phase α est $R\bar{3}c$. La maille élémentaire, un rhomboèdre de paramètres $a = 0.5126\text{nm}$ et $\beta = 55.17^\circ$, est définie pour le motif Al_4O_6 . On simplifie souvent cette représentation en considérant le réseau de l'oxygène qui définit une structure hexagonale compacte. Dans une telle structure, l'aluminium n'occupe que $2/3$ des sites octaédriques, ce qui entraîne une légère distorsion de la maille hexagonale. Avec cette nouvelle représentation, la structure est caractérisée par les paramètres suivants : $a = 0.4759\text{nm}$ et $c = 1.2991\text{nm}$.

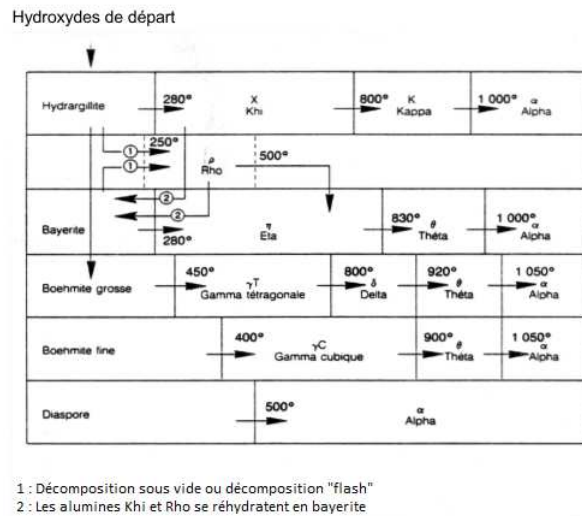


FIGURE 1.9 – Représentation schématique des séquences thermiques en fonction du précurseur et de la température [13]

1.2.2 Propriétés physico-chimiques et applications de l'alumine α

a) Propriétés physico-chimiques de l'alumine α

L'inertie de l'alumine α vis-à-vis des contraintes chimiques, mécaniques et thermiques symbolise sans aucun doute le caractère remarquable de ses propriétés physico-chimiques. Elle présente une tenue mécanique à haute température tout à fait satisfaisante tandis que sa très grande stabilité électrochimique permet de l'utiliser dans de nombreux milieux et notamment dans le corps humain. L'alumine α est par ailleurs un très bon isolant électrique et dispose de

propriétés optiques très intéressantes (transparence dans un domaine optique très étendu). Le tableau 1.2 regroupe quelques-unes des propriétés principales de l'alumine α .

Densité (g.cm^{-3})	3.98
Module d'élasticité (GPa)	400
Module de rupture (MPa)	440
Dureté Vickers (HV)	2000
Résistance à la flexion (MPa)	550-600
Ténacité ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	3-6
Coefficient de Poisson	0.32

Tableau 1.2 – Principales propriétés mécaniques de l'alumine α

Pour la fabrication de céramique d'alumine dense, la transformation de la poudre d'alumine de transition en phase α est nécessaire avant la consolidation. Le problème est qu'actuellement, aucun procédé ne permet d'obtenir des particules d'alumine en phase α de moins de 100nm. Cela s'explique par la température de transition qui se situe au-delà de 1100°C qui conduit à des particules vermiculaires de grandes tailles. De fait, il est difficile d'obtenir une céramique avec une microstructure fine puisque cette structure vermiculaire de la poudre entraîne souvent un grossissement anormal des grains. Bien qu'actuellement la tendance soit à la diminution de la taille des matériaux, l'alumine micrométrique présente des propriétés intéressantes.

Freiman et al. [30] sont les premiers à avoir présenté des résultats à propos de la propagation sous critique des fissures (ce phénomène sera expliqué en détail dans le chapitre 5) de l'alumine polycristalline. Ils mettent en évidence le phénomène de renforcement par pontage et la dépendance de ce mécanisme avec la taille de grain de l'alumine. Ce renforcement est rendu possible par la présence de ligaments élastiques qui ne se fissurent pas. Ceux-ci empêchent alors l'ouverture des fissures et ralentissent leurs propagations. Plus la microstructure de l'alumine est grossière, plus le renforcement par pontage est efficace, ce qui améliore la résistance à la propagation sous critique des fissures comme nous pouvons le voir sur la figure 1.10 [27].

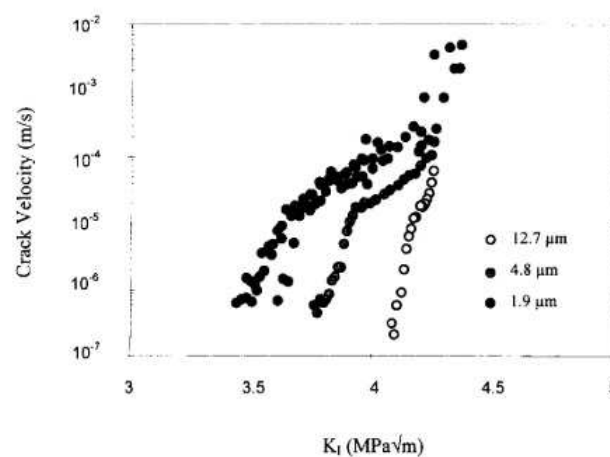


FIGURE 1.10 – Influence de la taille de grain sur la courbe V-K d'une alumine polycristalline [27]

Bien qu'intéressant, ce phénomène de renforcement par pontage ne permet pas d'atteindre des propriétés mécaniques suffisantes. De nombreuses études portent alors sur la réduction de cette croissance de grain durant le frittage. Certains chercheurs ont tenté de diminuer la

température de transition vers la phase α afin d'obtenir des particules d'alumine α plus fines. Pour cela, différentes méthodes ont été utilisées comme l'ajout de dopant d'oxyde métallique [63], le broyage des poudres [28] ou l'application de très fortes pressions sur la poudre [107]. Dans la plupart des cas, une diminution de la température de transition peut être obtenue et donc une réduction de la taille de particule, mais pas au point d'atteindre des poudres nanométriques. D'autres chercheurs ont, au contraire, tenter de partir des poudres d'alumine de transition (phase γ , θ , etc...) qui sont nanométriques et de les fritter. La transformation vers la phase α se produit alors durant le frittage. Mais cette fois encore les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants. Plus récemment, les techniques de frittage rapide telles que le micro-onde ou le frittage flash SPS (Spark Plasma Sintering) ont permis d'atteindre des tailles de grain de l'ordre de la centaine de nanomètres notamment grâce à l'application de très fortes pressions [29] mais seules quelques études reportent une densité supérieure à 99% [76].

Quoi qu'il en soit, la majorité des utilisations industrielles de l'alumine se fait toujours à partir de poudre d'alumine en phase α non-nanométrique et par frittage conventionnel. Afin d'améliorer la densification et donc de limiter la croissance anormale des grains d'alumine, il est possible d'ajouter de l'oxyde de magnésium MgO. Cette addition entraîne théoriquement :

- une baisse de mobilité des joints de grains
- une augmentation de la diffusivité de surface et de la mobilité des pores
- une augmentation de la vitesse de densification par promotion des diffusions aux joints de grains et en structure
- une diminution de l'anisotropie des joints de grains et de l'énergie de surface des grains

Cela permet généralement d'obtenir une matrice d'alumine avec de plus petits grains et présentant une dureté plus élevée.

b) Applications de l'alumine α

L'alumine α a des domaines d'application nombreux et variés. On peut par exemple citer :

- *L'optique* : fenêtre, lentille, prisme, guide d'ondes, cristal de montre, banc laser...
- *Les lasers* : alumines dopées au chrome et au titane
- *L'électronique* : isolant, substrat (semi-conducteur), porte-électrode
- *La mécanique* : palier, pivot, roulement, buse, guide-fil, capteur de pression, abrasif, polisseur
- *Le génie des procédés* : sonde et verrerie pour les milieux corrosifs, gaine de protection, hublot de visée, sonde de température, four (pièces réfractaires), substrat (catalyseurs)
- *La médecine* : implants, outils chirurgicaux
- *La dosimétrie (ionisants et U.V.)* : dosimètres thermoluminescents

§ 1.3 COMPOSITES ALUMINE-ZIRCONE

Le point le plus délicat lié à l'élaboration des composites alumine-zircone est leur homogénéité. En effet, un grand nombre d'auteurs l'affirme, la présence d'agrégats, que ce soit de zircone ou d'alumine, est toujours à l'origine de mauvaises propriétés mécaniques. Par exemple, des agrégats de zircone peuvent potentiellement être des noyaux pour la transformation $t \rightarrow m$ lors du refroidissement du frittage entraînant ainsi une pré-microfissuration du composite.

De plus, lorsqu'une application biomédicale est visée, il faut d'une part que le comportement physique, mécanique et chimique du matériau dans un environnement biologique puisse être parfaitement maîtrisé. D'autre part, il faut que la biocompatibilité soit assurée. Si on considère précisément le cas des prothèses orthopédiques totales de remplacement, les matériaux doivent satisfaire plusieurs obligations :

- Module d'Young élevé, haute ténacité et résistance à la fatigue pour pouvoir résister à une charge pouvant aller de 3 à 8kN
- Haute résistance à la corrosion et biocompatibilité in vivo
- Bon mouillage entre la surface de la prothèse et les fluides corporels (pour une bonne lubrification)

1.3.1 Les procédés d'élaboration

a) Les mélanges de poudres

Les procédés de mélange de poudres donnent des résultats très différents les uns des autres. Selon le type de stabilisation des suspensions (cette étape sera détaillée dans le chapitre 2), les procédés d'homogénéisation des barbotines et les conditions d'atomisation, les composites obtenus peuvent présenter de très grosses différences dans leurs microstructures et leurs propriétés. Gutknecht [38] a étudié l'influence de la nature du dispersant. Il observe que l'utilisation d'un polyélectrolyte peut mener à l'obtention d'une microstructure complètement inhomogène (figure 1.11b). En revanche, une stabilisation électrostatique, en fixant le pH à 4.5 permet d'obtenir une microstructure tout à fait homogène (figure 1.11a). Leriche et al. [62, 84] sont aussi parvenus grâce à une stabilisation électrostatique à produire des composites avec une microstructure homogène et de bonnes propriétés mécaniques. Ils ont stabilisé chaque suspension séparément en changeant le pH et les ont ensuite mélangées.

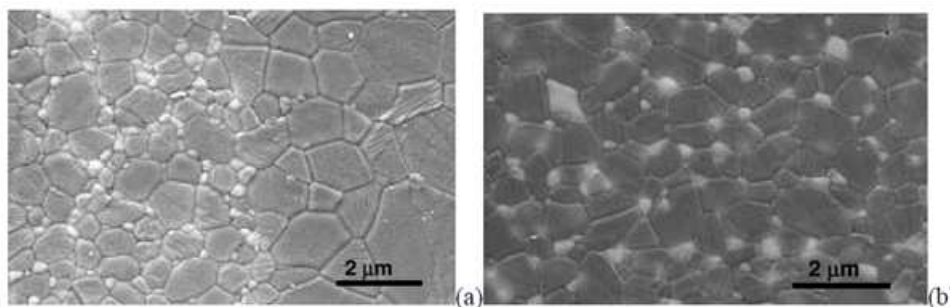


FIGURE 1.11 – Microstructure d'un composite contenant 10%vol de 3Y-TZP obtenu par mélange de poudre avec (a) une stabilisation électrostatique (dispersant) et (b) une stabilisation électrostatique [38]

b) Les méthodes chimiques

Les synthèses sol-gel permettent d'obtenir des composites très homogènes, avec une faible taille de grain et de très bonnes propriétés mécaniques. Malheureusement, les produits chimiques de départ sont souvent très chers, sensibles à l'environnement et à l'humidité, donc difficiles à conserver à une échelle industrielle.

Les techniques de précipitation nécessitent l'optimisation de nombreux paramètres tels que les paramètres de réaction, la température, la concentration en sels, leurs compositions chimiques, le pH ainsi que la présence d'anions en solution. Dans le cas des composites alumine-zircone, le défi est de trouver des paramètres qui permettent la précipitation simultanée de tous les composants. Matsumoto et al. [74] ont élaboré des composites contenant 5 à 30%mol de zircone en ajoutant de l'ammoniac à des solutions mélangées de sulfate d'aluminium et d'alkoxyde de zirconium contenant du propanol-2. Ils ont obtenu des poudres amorphes et suivi l'évolution des phases durant les traitements thermiques. Après 1h à 1200°C, les poudres soumises au HIP (Hot Isostatic Pressure) à 1400°C présentent des tailles de grains de 1.5-2.5µm pour l'alumine et 0.2-0.7µm pour la zircone selon la composition du composite.

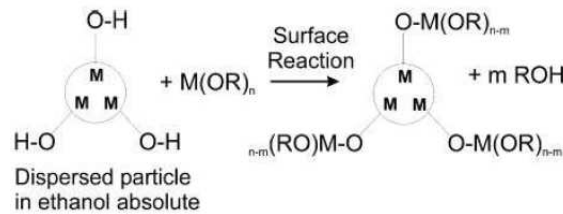


FIGURE 1.12 – Schéma de la fonctionnalisation de surface de l'alumine [93]

Depuis quelques années, de nouvelles procédures consistent en un compromis entre le mélange classique de poudre et les méthodes chimiques. Ces méthodes incluent une modification de surface de l'alumine de départ et une étape de déposition de la zircone. Cette technique permet de limiter les inhomogénéités et d'avoir un meilleur contrôle sur la microstructure. L'équipe Schehl et al. [93] a développé une technique d'élaboration basée sur ce principe. Ils ont mélangé des alkoxydes de zirconium avec une barbotine dispersée d'alumine. Les alkoxydes se substituent alors aux hydroxyles adsorbés à la surface de l'alumine comme cela est représenté sur la figure 1.12.

Ils observent que la zircone cristallise en phase tétragonale à 700°C. Ils calcinent ensuite la poudre à 850°C pendant 2h pour éliminer les résidus organiques puis l'attritent pendant une heure. Finalement, la poudre est pressée par pressage isostatique à froid et frittée à 1600°C pendant 2h. Grâce à ce procédé, ils parviennent à obtenir des composites avec une densité de plus 99%, contenant 91% de phase tétragonale (pour les 5% de zircone) et avec des tailles de grains de 200nm pour la zircone et 1.6µm pour l'alumine (figure 1.13).

Kikkawa [54] a récemment tenté des méthodes d'élaboration douces, notamment par un mélange de chlorures d'aluminium, d'yttrium et de zirconium en solution aqueuse (ratio=0,39) avec de l'acide citrique qu'il ajoute à une suspension contenant des particules d'alumine α . Ensuite, en chauffant à 80°C sous agitation, la solution se gélifie. Après traitement thermique à 1000°C, il obtient des grains de zircone de 17nm.

En revanche, les synthèses chimiques mettent un autre problème en avant. De nombreux auteurs se sont penchés sur l'effet de la présence d'additifs dans l'alumine et sur la température des changements de phase. Normalement, ce changement de l'alumine vers la forme α se

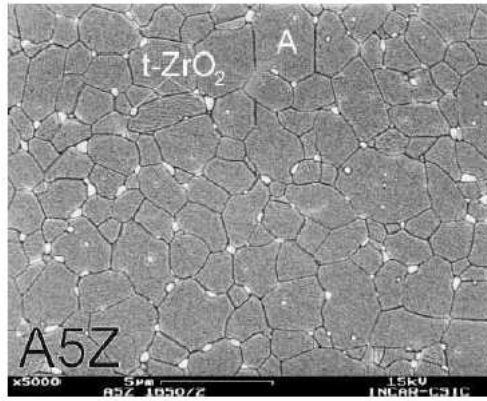


FIGURE 1.13 – Microstructure Al_2O_3 - 5%vol ZrO_2 obtenu par mélange alkoxyde-poudre [93]

produit à 1100°C . Il est établi que certains matériaux comme le fer ou l'oxyde de vanadium V_2O_5 , ont tendance à diminuer cette température de transition. En ce qui concerne la zirconie ZrO_2 , beaucoup d'avis contradictoires ont été présentés. Certains auteurs prétendent que cela ferait augmenter la température de transition [12, 48], alors que pour d'autres, au contraire, la présence de zirconie accélérerait la transition de phase donc ferait diminuer la température de transition [21, 68].

D'un point de vue théorique, il peut y avoir 3 effets à l'ajout de zirconie à l'alumine

- Si une solution solide se forme, le zirconium peut substituer l'aluminium dans sa structure, et étant donné que le zirconium a un rayon plus grand que l'aluminium, cela peut entraîner une stabilisation de la structure spinelle.

→ Augmentation de la température de transition

- Dans le cas où le mélange ne serait pas homogène et où il y aurait une sursaturation d'un élément, il serait possible qu'il se forme des précipités jouant le rôle de noyaux pour la transition de l'alumine

→ Diminution de la température de transition

- Si les inclusions de ZrO_2 sont dispersées de manière inter et intra-particulaire dans l'alumine, elles vont se comporter comme des barrières de diffusion de l'alumine, ce qui restreint la transition de phase

→ Augmentation de la température de transition

Kinemuchi [55], après une étude de composites alumine-zirconie synthétisés par PWD (Pulsed Wire Discharge), montre qu'il y a un bien un lien entre la présence de zirconie et la température de transition vers la phase α de l'alumine. D'après lui, cela entraîne une augmentation de la température de transition. À noter aussi, que dans le cas de l'alumine pure, entre 1100 et 1150°C , on observe une diminution drastique de la surface spécifique, ce qui est dû au changement de phase. En revanche, dans les composites alumine-zirconie, cette diminution de la surface spécifique est modérée par la présence de la zirconie. Plus il y a de zirconie, plus la diffusion de l'alumine est restreinte, donc plus la croissance des grains est ralentie et plus la température de transition est élevée. Par exemple, Navarez-Rascon [80] présente des résultats très parlants pour l'alumine monolithique, il obtient des tailles de grains de $1.27 \pm 0.51 \mu\text{m}$ alors que pour les composites alumine-zirconie obtenus, la taille de grains de l'alumine est de $0.65 \pm 0.19 \mu\text{m}$.

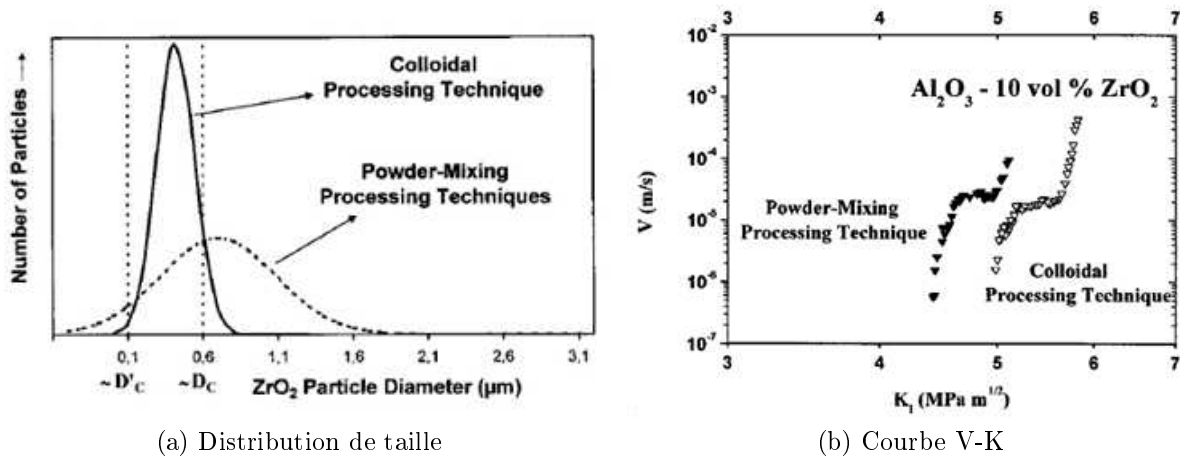


FIGURE 1.14 – Comparaison des propriétés obtenues pour des composites selon deux procédés d'élaboration différents [4]

Les derniers travaux portant sur l'influence des agrégats et de la taille des grains de zircon de De Aza [4] montrent l'impact du procédé d'élaboration des composites. Une méthode colloïdale et le mélange classique de poudre sont comparés. On voit nettement que le procédé colloïdal permet d'obtenir une distribution plus resserrée contenue entre les tailles critiques D_c' et D_c , qui pour rappel sont respectivement la taille critique au vieillissement et la taille critique à la transformation spontanée après frittage, comparé au procédé classique (figure 1.14a). De ce fait, il y a une quantité plus élevée de zircon susceptible de subir la transformation $t \rightarrow m$, donc de participer au renforcement du composite. Cela explique les meilleures propriétés mesurées pour les composites produits par le procédé colloïdal (figure 1.14b).

c) Mise en forme et frittage des composites alumine-zircon

Une fois les composites synthétisés, ils doivent être mis en forme pour pouvoir être frittés. De nombreuses techniques peuvent alors être mises en œuvre pour obtenir les pièces voulues, telles que le coulage, le pressage, l'extrusion, l'injection, etc... Nous décrirons ici les deux premières techniques citées ainsi que les conditions de frittage des composites alumine-zircon.

i) Le coulage

La suspension est versée dans un moule poreux et perméable qui va absorber l'eau de la barbotine. Les caractéristiques des suspensions ont une très forte influence sur la microstructure de la pièce coulée. Généralement, plus la barbotine est concentrée, plus la densité en cru est élevée. Des barbotines mal dispersées vont donner des pièces avec de fortes porosités.

Dans le cas des composites, le coulage n'est pas une étape simple. Il faut pouvoir avoir des barbotines très bien stabilisées or c'est d'autant plus difficile qu'il y a plusieurs espèces en suspensions. Olhero et al. [83] ont étudié le comportement rhéologique de barbotines contenant différentes proportions d'alumine et de zircon. Ils ont utilisé un dispersant polyélectrolyte anionique (Dolapix CE64) et ont observé les viscosités les plus élevées pour les barbotines avec les taux de zircon les plus forts. L'explication proposée par les auteurs repose sur le fait que le dispersant anionique a beaucoup plus de facilité à se greffer à la surface de l'alumine que de la zircon, ce qui engendre de grosses inhomogénéités dans les coulages.

Galassi et al. [32] se sont concentrés sur l'influence de la concentration en poudre et du pH de la barbotine en fixant la composition et la quantité de dispersant. Ils ont trouvé des relations complexes entre ces différents paramètres. Tout d'abord, les fortes concentrations en poudre semblent permettre d'atteindre des densités plus élevées dans les coulages à cru et fritté. Mais si la concentration est trop forte, il y a possibilité de coagulation et, dans ce cas, des agrégats et de larges pores sont observés dans les échantillons frittés qui diminuent de manière drastique la résistance en flexion.

ii) Le pressage

Le pressage isostatique est la méthode généralement utilisée pour la mise en forme des prothèses et des pièces industrielles. Une des principales caractéristiques des poudres destinées à être pressées est leur coulabilité. En effet, pour pouvoir réaliser des pièces compactées avec un taux élevé de production, il faut que le remplissage automatique des moules de compaction soit le plus efficace et le plus homogène possible. Or, des poudres trop fines ne coulent pas bien et sont difficiles à presser de manière homogène. Il faut donc pouvoir contrôler la taille des granulés. De plus la compaction est une étape qui dépend fortement de la qualité de la poudre. De fait, l'étape d'atomisation des poudres qui précède la compaction est d'une importance primordiale pour s'assurer d'être dans les conditions optimales. Celle-ci sera décrite en détail dans le chapitre 2.

iii) Le frittage

Le frittage est une étape déterminante pour la qualité finale des composites alumine-zircone. De nombreuses équipes se sont intéressées au frittage naturel ainsi qu'aux nouvelles techniques de frittage comme le micro-onde ou le frittage flash. Les premières études sur le frittage des composites alumine-zircone ont démontré l'importance de l'homogénéité des microstructures ainsi que de la qualité des poudres de départ. Certaines de ces études réalisées sur des composites aux microstructures inhomogènes montrent que la présence d'agglomérat entraîne souvent l'apparition de défauts comme des microfissures ou des porosités autour dudit agglomérat. De la même manière, si la poudre compactée n'est pas suffisamment homogène en terme de densité, l'échantillon à cru présente de forts gradients de densité. Les différentes régions sont alors frittées à différentes températures, ce qui cause des inhomogénéités et des contraintes dans la microstructure [59].

Lange [60] a ensuite démontré que les grains de zircone pouvaient diffuser aux joints de grains de l'alumine pendant la croissance des grains. Les inclusions de zircone exercent alors une force de ralentissement aux joints de grains et aux jonctions freinant ainsi la croissance des grains d'alumine. Une croissance anormale des grains d'alumine apparaît lorsque la distribution des inclusions de zircone n'est pas assez homogène pour ralentir la croissance de tous les grains d'alumine.

Plusieurs auteurs reportent alors l'observation de deux types différents d'inclusions de zircone : d'une part, des grains de zircone facettés intergranulaires et d'autre part des grains de zircone sphériques intragranulaires [53, 60]. Dans la plupart des cas, les inclusions intergranulaires sont nettement plus grosses que les inclusions intragranulaires. Ces différentes observations ont poussé les groupes à s'interroger sur les mécanismes de grossissement des grains dans les composites alumine-zircone durant le frittage. Kibbel et Heuer [53] démontrent que les inclusions intergranulaires se forment par coalescence : la croissance et la disparition des petits grains d'alumine provoquent le rassemblement des inclusions qui coalescent pour former des grains plus gros (figure 1.15). Lange [60] quant à lui, suppose que la présence des inclusions de zircone intragranulaires s'explique par la croissance de groupes de grains d'alumine qui était

contrainte par trop peu de grains de zircono et qui les a "avalés".

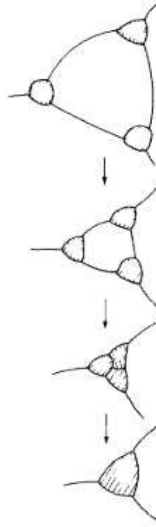


FIGURE 1.15 – Représentation schématique de la coalescence des inclusions de zircono [53]

La réduction de croissance de grains dans les composites est mutuelle : la taille de grain de chaque matériau est réduite par rapport à son composé. Comme nous venons de le voir, la présence d'inclusions de zircono aux joints de grains ralentit la croissance des grains d'alumine et ce phénomène est dépendant de la composition et de la taille de grain. Lange [61] a aussi démontré que les inclusions d'alumine dans une matrice de zircono avaient le même effet d'inhibition de croissance et que cela dépendait aussi de la composition et de la taille de grain.

La bonne influence de l'addition d'oxyde de magnésium MgO sur le frittage de composés d'alumine a été largement prouvée. Plusieurs groupes se sont donc intéressés à l'impact de cet additif dans les composites alumine-zircono. Théoriquement, l'ajout de MgO dans les composites peut avoir deux effets :

- un effet combiné du MgO et de la zircono sur la densification de l'alumine
- une stabilisation possible de la zircono par le MgO

Kosmac et al. [56] réalisent une analyse systématique de composites contenant différents taux d'oxyde de magnésium. Ils suggèrent d'après leurs résultats expérimentaux que de faibles quantités de MgO ont un effet similaire dans les composites et dans l'alumine. Une quantité de 1000ppm de MgO permet d'atteindre de meilleures densités alors qu'entre 1000 et 5000ppm, la densité des composites diminue. L'optimum de 1000ppm de MgO semble être indépendant du taux de zircono dans les composites (jusqu'à 30%_m dans ce travail). L'oxyde de magnésium se dissout préférentiellement dans l'alumine plutôt que dans la zircono. Si on augmente le taux de MgO dans les composites, il se formera donc d'abord de la spinelle $MgAl_2O_4$ en réaction avec l'alumine avant que le MgO ne stabilise la zircono. De plus, il semble même que la présence de zircono améliore la solubilité du MgO dans l'alumine. Ils précisent tout de même que l'impact du MgO sur les propriétés mécaniques des composites n'est notable que si l'addition a entraîné un changement significatif de taille de grain ou de densité.

Plus récemment, un grand nombre d'auteurs se sont intéressés à des techniques de frittage rapides pour les composites tels que le frittage micro-onde [75] ou le frittage flash aussi appelé SPS (Spark Plasma Sintering) [65, 33, 46]. Mêmes si de nombreux résultats rapportés sont très positifs avec des densités relatives supérieures à 99% à 1300°C, ce qui permet évidemment de

conserver des tailles de grain bien plus réduites que par frittage naturel, ces techniques sont onéreuses et peu pratiques à mettre en œuvre dans une production industrielle.

1.3.2 Propriétés mécaniques des composites alumine-zircone

a) Les mécanismes mis en jeu

Les mécanismes de renforcements vus précédemment dans le cas des composés monolithiques (renforcement par transformation de phase et par microfissuration de la zircone et renforcement par pontage de l'alumine) peuvent aussi intervenir dans les composites alumine-zircone. Les paramètres qui influencent ces trois mécanismes de renforcement dans les composites sont les mêmes que dans les composés. Certains seront donc moins efficaces dans les composites que dans les composés. Par exemple, comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, le frittage des composites alumine-zircone permet de réduire les tailles de grain des deux matériaux par rapport aux composés. Le renforcement par transformation de phase de la zircone ainsi que le renforcement par pontage de l'alumine pourront donc être moins efficaces dans certaines nuances de composite.

b) Comportement des composites

Nevarez-Rascon et al. [80] étudient les propriétés mécaniques des composites contenant de 0 à 100% de zircone dopée à 3%mol d'oxyde d'yttrium. Dans la partie riche en alumine des composites, i.e. les ZTA, ils constatent une meilleure ténacité pour des composites contenant 20 ou 30%vol de zircone que pour l'alumine en composé. De la même manière, dans la partie riche en zircone, i.e. les ATZ, ils observent de meilleures ténacités pour des composites avec 10 ou 20%vol d'alumine. Les composites alumine-zircone peuvent donc permettre d'atteindre de meilleures propriétés mécaniques que les composés eux-mêmes. Chevalier et al. [18] montrent que l'addition de faibles pourcentages de zircone (5%vol) améliore nettement la résistance aux fissures de l'alumine. Ils attribuent cela aux mécanismes de renforcement par transformation de phase de la zircone présente.

C'est aussi ce que montre De Aza et al. [22] qui déterminent les courbes de vitesse de propagation des fissures de trois céramiques médicales : alumine, zircone, et composite alumine-zircone avec 10%vol de zircone non stabilisée. Les trois courbes présentent une région 0 comme cela sera expliqué en détail dans le chapitre 5 (figure 1.16). La plus faible réactivité à l'eau et aux contraintes de corrosion est observée pour l'alumine qui présente une pente plus abrupte dans sa courbe. Il faut cependant noter que la pente de la courbe du composite est très similaire à celle de l'alumine, ce qui laisse penser qu'il est possible de conserver le bénéfice de la faible réactivité de l'alumine face aux contraintes de corrosion. Mais surtout le composite présente la région 0 la plus étendue des trois matériaux grâce au renforcement de la zircone, c'est à dire le meilleur seuil de propagation des fissures. Dans ce cas, les propriétés de l'alumine sont conservées grâce à la faible quantité de zircone ajoutée ; si la proportion était plus importante les propriétés de l'alumine ne seraient pas conservées.

L'efficacité des mécanismes de renforcement (par transformation de phase et par microfissuration) de la zircone dans les composites dépend de la taille de grain des matériaux et de la proportion de phase monoclinique et tétragonale de la zircone. C'est ce que montre Rühle et al. [99, 90] en étudiant des composites contenant 15%vol de zircone et avec différentes fractions de phase tétragonale (23 à 86%). La ténacité de tous ces matériaux est environ de $6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Cela laisse penser que le ratio monoclinique/tétragonale n'a pas d'effet significatif sur la ténacité.

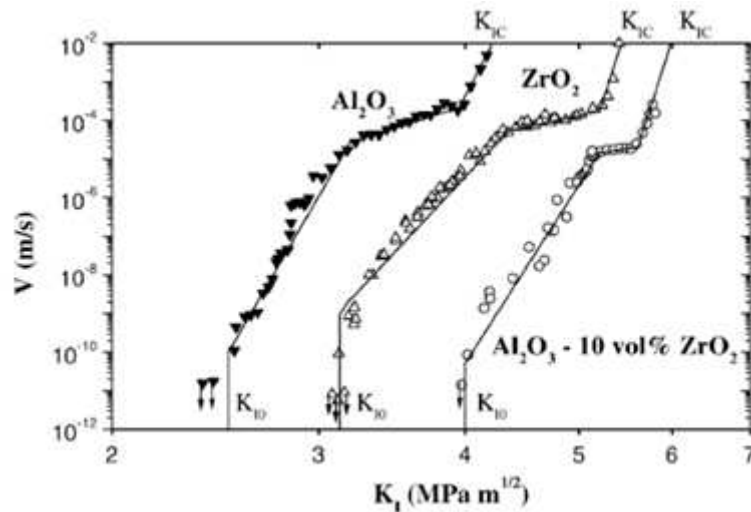


FIGURE 1.16 – Diagramme V-K d'une alumine, une zircone et une ZTA 10%vol ZrO_2 biomédicale [22]

citée des composites. En revanche, dans les composites contenant une large fraction de phase monoclinique, la microstructure de la zircone est souvent grossière ($7\mu m$) et c'est le mécanisme de renforcement par microfissure qui est prédominant. Alors que pour les plus fortes fractions de phase tétragonale, la microstructure est beaucoup plus fine ($0.4\mu m$) et le renforcement principal est celui par transformation de phase. De plus, la résistance en flexion diminue de 1200 à 700MPa des composites contenant les plus fortes fractions de phase tétragonale aux plus faibles.

Ces résultats sont en accord avec ceux présentés par Claussen [20] qui a étudié la relation entre la présence de microfissures et les propriétés mécaniques telles que la ténacité et la contrainte à la rupture. Il démontre ainsi que la pré-microfissuration de l'échantillon a des effets totalement opposés selon les propriétés étudiées. En effet, la ténacité présente un maximum pour une concentration de zircone donnée qui varie avec la taille de grain, alors que la contrainte à la rupture diminue constamment avec le taux de zircone dans le composite. Cependant, il précise que les microfissurations n'apparaissent lors du refroidissement après frittage que lorsque les tailles de grains ou d'agglomérats sont grossières (de l'ordre de $3\mu m$).

En conclusion, le renforcement par microfissuration de la zircone ne sera effectif que si la microstructure est grossière (plusieurs microns). Étant donné les faibles tailles de particules actuellement disponibles, il n'y a quasiment aucune chance d'observer ce phénomène dans les composites alumine-zircone, seul le renforcement par transformation de phase interviendra. Il faut donc que la taille de grain de la zircone soit comprise entre $D_{c'}$ et D_c afin d'éviter la transformation spontanée au refroidissement tout en conservant le renforcement par transformation de phase efficace et en évitant le vieillissement. Les valeurs de ces bornes dans les composites sont encore un peu floues, elles sont estimées entre $0.1-0.4$ et $0.6-2\mu m$ [45].

L'influence du taux d'oxyde d'yttrium dans les composites alumine-zircone sur les propriétés mécaniques a aussi été largement étudiée. Puisque le renforcement par transformation de phase est dépendant du taux de stabilisant, il faut y être très attentif. Becher [10] démontre qu'il vaut mieux minimiser le pourcentage d'oxyde d'yttrium dans les composites en constatant des valeurs variant du simple au double (4.5 à $8MPa.m^{-1}$) en passant de 3 à 1%mol d'oxyde d'yttrium dans des composites contenant 20%vol de zircone. Magnani [70] associe cette évolution aux changements de paramètres de maille engendrés par les différents taux de dopants. L'augmentation du pourcentage d'oxyde d'yttrium entraîne une diminution de la tétragonalité

(tableau 1.3). Or, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.1.1, la perte de tétragonalité est corrélée à une augmentation de la stabilité de la phase tétragonale. La phase tétragonale est alors sur-stabilisée, le renforcement par transformation de phase est donc moins efficace et conduit à une diminution de la ténacité.

	a (nm)	c (nm)	Tétragonalité (c/a)	Phase tétragonale (%)	Phase cubique (%)
A35Z3Y	0.50964	0.51805	1.0165	98.7	1.3
A38Z2Y	0.50958	0.51851	1.0175	100	–
A60Z2.5Y	0.50982	0.51850	1.0170	94.6	5.4

Tableau 1.3 – Paramètres de maille, tétragonalités et pourcentages de phase dans les composites [70]

Il a été démontré que la phase tétragonale de la zirconé peut être retenue sans stabilisant dans la matrice d'alumine. Ce résultat est attribué à la rigidité de la matrice d'alumine qui s'oppose à la transformation $t \rightarrow m$. Différents groupes [101, 97] ont même constaté que des composites non stabilisés présentaient de meilleures ténacités que les composites stabilisés. Ce résultat est très important puisqu'au delà de l'amélioration des propriétés mécaniques, cela signifie que la phase tétragonale stabilisée par la matrice d'alumine ne présente pas de lacune d'oxygène et qu'il n'y a donc aucune raison que cette phase tétragonale soit sensible au vieillissement.

Comme cela a été dit dans le paragraphe à propos du frittage, le dopage au MgO permet d'atteindre une meilleure densification et une taille de grain plus faible de l'alumine dans les composites. Le travail de Azhar et al. [6] montre que l'addition de MgO résulte en une forte amélioration de la résistance à l'abrasion des composites. En effet, dans cette étude le dopage au MgO améliore la résistance à l'abrasion de 50% par rapport aux composites non dopés.

1.3.3 Vieillissement des composites

a) Influence du taux de zirconé

Alors que le phénomène de vieillissement dans les composés de zirconé a été largement étudié, le phénomène dans les composites a longtemps été laissé de côté. Des études réalisées sur des compositions ponctuelles montrent que les composites vieillis ne présentent pas de diminution de la résistance à la rupture, ce qui laisse supposer que ces composites ne vieillissent pas [81, 106, 37]. Malheureusement, aucun suivi des phases en présence n'a été réalisé durant ces études. Par la suite, Tsukuma et Shimada [103] étudient le vieillissement de la zirconé et des composites zirconé-alumine contenant de 5 à 40% m d'alumine. Ils vieillissent les échantillons à 250°C pendant 1000h. Ils observent une nette diminution du vieillissement quand le pourcentage d'alumine augmente. Pour 40% m d'alumine, le pourcentage de phase transformée est de moins de 10%, et tout comme les auteurs précédents, ils constatent que les composites ne présentent pas de diminution de leurs propriétés mécaniques après vieillissement. La composition du composite semble donc avoir une influence très importante sur la résistance au vieillissement.

Pecharroman et al. [85] confirment ces résultats en étudiant le vieillissement des composites de 0 à 100% de zirconé et en mettant en évidence la présence d'un taux de percolation de la zirconé (figure 1.17). Au-delà de 16%vol (soit environ 21% m), les grains de zirconé sont en contact les uns avec les autres. Il existe donc un chemin pour que le vieillissement se propage en volume dans les composites. En-dessous du taux de percolation, la transformation $t \rightarrow m$ ne peut pas se propager. On obtient donc une bien meilleure résistance au vieillissement. Nous

pouvons également souligner que la valeur théorique de seuil de percolation dans un empilement de sphères est de 28.9%vol et de 21.7%vol dans un empilement de cubes orientés au hasard.

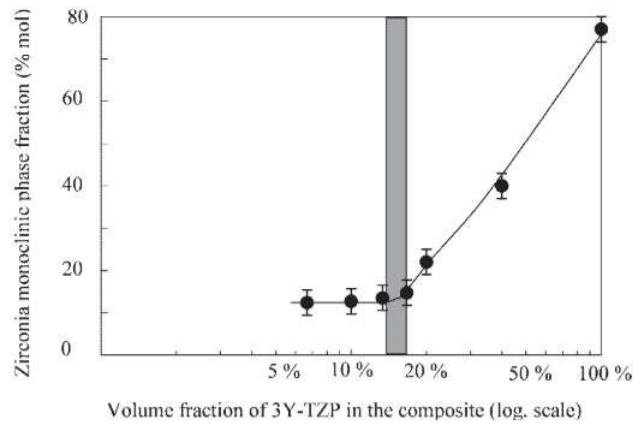


FIGURE 1.17 – Mise en évidence du seuil de percolation dans les composites alumine-zircone non yttriés [85]

b) Influence du taux de stabilisant et de la microstructure

Récemment, Deville et al. [23] se sont intéressés aux changements de phase dus au vieillissement à faible température de composites alumine-zircone dopés ou non à l'oxyde d'yttrium et élaborés selon deux procédés différents : le mélange classique et la voie colloïdale. Pour tous les matériaux stabilisés obtenus par mélange, une quantité d'environ 10% de phase monoclinique est détectée après 2h de vieillissement (figure 1.18b). Ceci est dû à la présence d'agrégats de zircone dans tous ces composites. Ensuite, seuls les composites contenant plus de 20%_m, soit au-dessus du taux de percolation, voient leur proportion de phase monoclinique augmenter avec le temps de vieillissement.

En ce qui concerne les composites non stabilisés, deux comportements différents sont observés selon la quantité de zircone. Jusqu'à 10%_m de zircone, après 2h de vieillissement, le taux de phase monoclinique ne varie plus (figure 1.18b). Au contraire, au-delà du seuil de percolation comme dans le cas des composites dopés, la quantité de phase monoclinique augmente. En comparant les composites contenant 10%_m de zircone non stabilisée élaborés selon les deux procédés, nous constatons nettement que la voie colloïdale permet d'obtenir une microstructure plus homogène avec moins d'agrégats de zircone et donc une quantité de phase monoclinique plus faible avant vieillissement.

Gutknecht [39] présente des résultats similaires en comparant la résistance au vieillissement de plusieurs nuances de composites dopés à 3%_{mol} d'oxyde d'yttrium et de composites non stabilisés. Dans les composites stabilisés, le pourcentage initial de phase monoclinique est proche de zéro. Durant le vieillissement, seul le composite contenant 25%_{vol} de zircone présente une augmentation significative du taux de phase monoclinique (figure 1.19a). Ce résultat est en accord avec le taux de percolation de la zircone dans les composites estimé à 16%_{vol}. Concernant les composites non stabilisés, trois compositions ont été étudiées : 5, 10 et 15%_{vol} de zircone (toutes inférieures au taux de percolation). Initialement, les pourcentages de phase monocliniques sont différents selon les compositions. Aucune des trois nuances ne présente de vieillissement significatif (figure 1.19b).

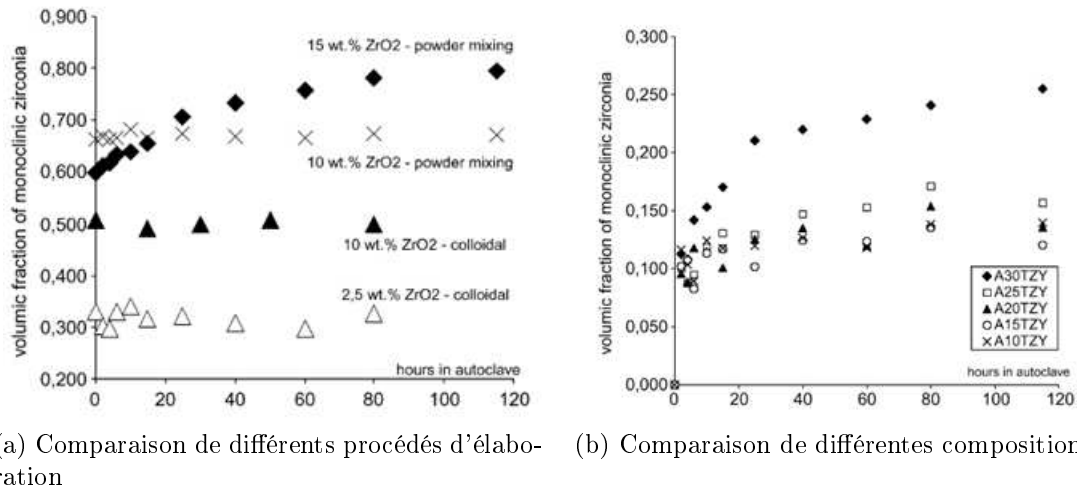


FIGURE 1.18 – Vieillissement à 140°C de composites obtenus par différents procédés et de différentes compositions [23]

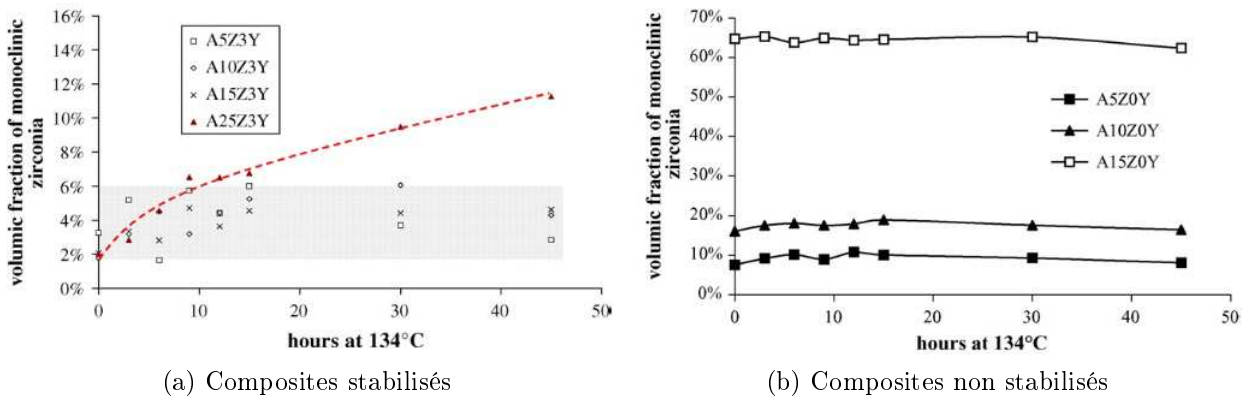


FIGURE 1.19 – Evolution de la fraction volumique de phase monoclinique créée en fonction du temps de vieillissement [39]

c) Techniques d'analyse du vieillissement

La diffraction des rayons X ou des neutrons sont les techniques les plus couramment utilisées pour quantifier les phases en présence de la zirconie. La spectrométrie Raman peut également être utilisée. Un groupe de chercheurs [92] a tenté de montrer qu'il est aussi possible d'utiliser la thermoluminescence après une excitation aux ultra-violets. D'après leurs résultats, cette technique permet de détecter la zirconie tétragonale à partir d'1% dans les composites.

Que ce soit pour les mesures de dureté, pour les observations MEB ou encore pour les tests de vieillissement, il est nécessaire de polir auparavant la pastille. Le problème observé par l'équipe de Chevalier [26] est que le polissage crée des contraintes résiduelles à la surface du matériau. Ces zones qui présentent des contraintes résiduelles seront des zones de transformation facile. Il faut donc maîtriser l'état de surface des échantillons afin d'être sûr que les cinétiques du vieillissement ne seront pas faussées. Un traitement thermique à 1200°C pendant 2h permet de relâcher les contraintes résiduelles présentes [17].

La microscopie à force atomique (AFM) est une méthode d'observation vraiment adaptée pour le suivi de transformation de phase de la zirconite qui a été mise en évidence par une équipe du laboratoire Mateis de l'INSA de Lyon. Les premières observations ont été réalisées par Deville et al. [24] sur une zirconite dopée à 3%mol d'oxyde d'yttrium. Elles permettent de rendre compte de la rugosité du matériau, mais aussi de suivre la transformation $t \rightarrow m$ en fonction du temps de vieillissement comme on le voit sur la figure 1.20. Au premier stade de vieillissement, quelques facettes de phase monoclinique sont présentes aux joints de grains. La transformation de phase se propage ensuite à tout le grain avec un temps de vieillissement croissant. Cela démontre pour la première fois que la transformation $t \rightarrow m$ d'un grain de zirconite ne se produit pas instantanément. Elle débute aux joints de grains où les contraintes résiduelles sont les plus élevées et se propagent ensuite dans les grains. Cette étude nous renseigne aussi sur les mécanismes de propagation de la transformation d'un grain à un autre. En effet, d'après les études théoriques, la transformation peut gagner de nouveaux grains si les contraintes sont assez élevées pour traverser les joints de grains et initier la nucléation de la phase monoclinique, sans pour autant garder la même symétrie ou la même direction de croissance. Dans cette étude, ils observent des facettes monocliniques dans un grain qui se propagent au grain voisin tout en conservant la même orientation. Ce résultat est en accord avec les prédictions théoriques qui estiment que des facettes monocliniques peuvent traverser plusieurs domaines tétraonaux si ceux-ci respectent certaines conditions cristallographiques [52, 43].

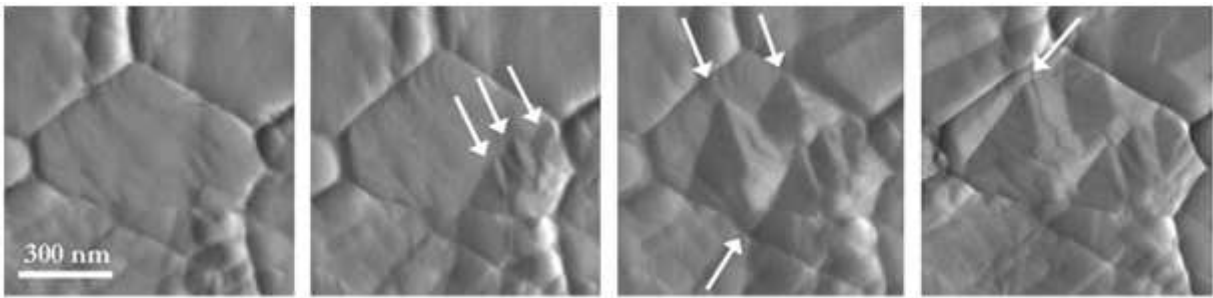


FIGURE 1.20 – Clichés AFM à quatre temps différents de vieillissement (20, 25, 30, et 40min à 383K) [24]

Deville et al. [25] ont ensuite observé par AFM les surfaces de composites avant et après vieillissement. Cette étude montre que cette technique est tout aussi efficace sur les composites que sur la zirconite en composé. Les observations de zones étendues permettent de repérer les grains de zirconite transformés pendant le vieillissement. En effet, les changements de rugosité créés pendant le vieillissement rendent les grains de zirconite transformés bien plus brillants que les autres. Ils constatent aussi que le vieillissement a causé la transformation de grains isolés comme de grains en agrégat. Ils réalisent une observation très intéressante sur un grain de zirconite d'environ $1\mu\text{m}$. Ce grain de zirconite est entouré par quatre grains d'alumine et deux grains de zirconite. Après 2h de vieillissement, des facettes de phase monocliniques sont observées sur la partie gauche du grain (figure 1.21). Après 10 et 40h de vieillissement, la partie droite du grain est restée dans son état initial et n'a subi aucune transformation. Ce résultat est surprenant car bien qu'ils aient démontré dans leur précédente étude que la transformation d'un grain de zirconite est progressive, jusque là tous les grains étudiés ont fini par se transformer entièrement après de longs temps de vieillissement. Or ce n'est pas ce qu'ils observent dans le composite. Cette différence de comportement est attribuée à la présence de la matrice d'alumine. La partie droite du grain est entourée de grains d'alumine, dont le module d'Young est plus élevé, donc plus rigides. C'est pourquoi la formation de la phase monoclinique est plus difficile dans cette partie du grain [58]. Au contraire, la partie gauche du grain est en contact avec d'autres grains de zirconite qui ne vont pas s'opposer autant à la transformation $t \rightarrow m$ que la

matrice d'alumine rigide. Cela souligne une fois de plus l'importance d'obtenir des inclusions de zircon dispersées de manière homogène dans la matrice d'alumine.

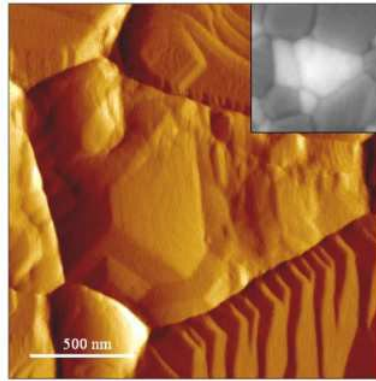


FIGURE 1.21 – Cliché AFM d'un composite après 40h de vieillissement [25]

1.3.4 Contraintes résiduelles des composites alumine-zircon

a) Généralités

Les contraintes résiduelles sont proportionnelles à la différence de coefficient de dilatation thermique entre matrice (α_m) et inclusions/particules (α_p) [3]. L'état de tension et de contrainte autour des inclusions dépend du signe de la différence ($\alpha_m - \alpha_p$).

$$\alpha_{hkl} = \frac{d \ln(d_{hkl})}{dT} \quad (1.1)$$

Si $(\alpha_m - \alpha_p) > 0$ La matrice est en tension et les inclusions en compression. L'apparition de fracture ou de déformation plastique est très peu probable dans ces particules en compression. Les joints de grains subissent aussi une forte contrainte de compression. Cette configuration est favorable à la formation de macles ou de dislocation.

Si $(\alpha_m - \alpha_p) < 0$ La matrice est en compression alors que les inclusions sont en tension. Les joints de grains subissent alors des contraintes de traction très localisées qui peuvent affaiblir les liens entre matrice et particules.

La zircon et l'alumine n'ont pas les mêmes coefficients de dilatation thermique notés α . En effet, $\alpha_{Al_2O_3} = 8.1 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ et $\alpha_{ZrO_2} = 10.3 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$. La zircon présente un coefficient de dilatation thermique plus élevé que l'alumine; elle s'oppose donc à la dilatation thermique de l'alumine. Les grains de zircon dans les composites sont donc en traction alors que les grains d'alumine se trouvent en compression. On pourrait penser que la présence de contraintes résiduelles puisse être néfaste pour les propriétés des composites mais ce n'est pas du tout le cas. Les composites peuvent tirer profit de la présence de ces contraintes comme cela va être exposé dans le paragraphe suivant.

b) Influence de la composition et de la taille de grain

Les premières études à ce sujet ont laissé à penser que les contraintes résiduelles étaient indépendantes de la taille de grain [1] de la matrice et des inclusions. Puis d'autres études ont montré que les contraintes résiduelles de l'alumine n'étaient quasiment pas influencées par les tailles de grain [96] sauf dans les cas de composites avec de fortes concentration d'inclusions. En

revanche, les contraintes de la zirconé augmentent avec une taille de grain de zirconé croissante. Plus récemment [9], d'autres travaux ont montré que les contraintes de compression appliquées à l'alumine augmentent avec une fraction volumique de zirconé croissante. Cela implique que les contraintes résiduelles ont bien pour origine la différence de coefficients de dilatation thermique. Inversement les contraintes de traction appliquées à la zirconé augmentent lorsque la fraction volumique de zirconé diminue.

En travaillant sur la propagation sous-critique des fissures dans les composites alumine-zirconé, Chevalier et al. [16] ont déterminé, grâce à l'équation Selsing, les tensions appliquées à chaque phase d'un composite alumine-zirconé contenant 22%vol de zirconé.

$$\sigma_T = \frac{\langle \alpha^* \rangle}{\frac{1+\nu_m}{2E_m} + \frac{1-2\nu_p}{E_p}} \quad (1.2)$$

Avec E le module d'Young et ν le coefficient de Poisson de la matrice (m) et des particules (p) et :

$$\langle \alpha^* \rangle = \int_{T_0}^{T_{plastique}} (\alpha_{particule} - \alpha_{matrice}) dT \quad (1.3)$$

Les déformations observées sur l'alumine correspondent à une contrainte compressive moyenne de 150 ± 50 MPa. Les grains de zirconé sont quand à eux tenus sous tension isostatique d'environ 1.4 GPa. Ces contraintes résiduelles importantes sur l'alumine permettent d'avoir des interfaces $Al_2O_3-Al_2O_3$ très fortement liées, ce qui diminue la probabilité de voir apparaître des fractures intergranulaires.

L'effet du dopage en yttrium sur les contraintes résiduelles présentes dans les composites alumine-zirconé n'est pas réellement défini. Hiyashi et al. [44] ont calculé et mesuré les coefficients de dilatations thermiques de zircons dopés avec différents taux d'oxyde d'yttrium. Ils constatent une diminution des coefficients de dilatation thermique avec l'augmentation du pourcentage de dopant. D'après eux, l'origine de ce phénomène réside dans la variation d'énergie de liaison de la maille selon les taux d'oxyde d'yttrium. En effet, il est bien connu que la substitution du zirconium par l'yttrium entraîne la création de lacunes d'oxygène qui ont pour conséquence une augmentation des distances ioniques et donc une diminution de l'énergie de liaison. Il serait alors assez logique de penser que la variation du pourcentage de dopant de la zirconé dans les composites aura aussi un impact sur les contraintes résiduelles des deux phases. À l'inverse, Ochrombel et al. [82] n'observent que de très faibles différences des coefficients de dilatation thermique selon les pourcentages d'oxyde d'yttrium. Les coefficients de dilatation thermique obtenus dans cette étude sont reportés dans le tableau 1.4. Mais contrairement aux travaux de Hiyashi [44], ils effectuent leurs analyses sur un seul et même échantillon de zirconé dopée avec 4%mol d'oxyde d'yttrium qui présente à la fois les phases monoclinique, tétragonale et cubique. Cette différence expérimentale est peut-être à l'origine de ces résultats en désaccord.

Phase tétragonale	α_{11}	$9.3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$
	α_{33}	$10.8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$
Phase monoclinique	α_{11}	$9.0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$
	α_{22}	$1.2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$
	α_{33}	$11.9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$
Phase cubique	α_{11}	$8.5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$

Tableau 1.4 – Coefficients de dilatation thermique des différentes phases de la zirconé [82]

D'autres chercheurs [66] ont montré qu'il était possible d'utiliser les contraintes résiduelles de manière positive. En effet, ils ont fait des barreaux de composite de différentes compositions (40 et 60%_{vol} d'alumine) qu'ils ont ensuite assemblé par tranche de 3 par jonction plastique à 1350°C. La formation "sandwich" permet d'améliorer de manière non négligeable les propriétés mécaniques. Les valeurs de résistance en flexion pour les composites à 40%vol, à 60%vol et le composite "sandwich" sont respectivement 480±45, 410±120 et 707±81MPa.

c) Influence des joints de grains

Les joints de grains des composites peuvent jouer un rôle essentiel dans la répartition des contraintes résiduelles. En effet, nous savons que la superplasticité des céramiques est majoritairement due au glissement des joints de grains [19]. Ce phénomène qui ne peut se produire que dans les céramiques à fine microstructure (<1µm) permet à des fortes concentrations de contraintes d'être relâchées sur de courtes distances par diffusion rapide. Dans le cas des composites, il est nécessaire de prendre en compte la différence de nature des deux interfaces ainsi que leurs mobilités. Les systèmes les plus étudiés sont sans aucun doute ceux des composites alumine-zircone. Cela a permis d'arriver à un consensus au sujet des mobilités des trois types d'interfaces, puisqu'il est admis que les mobilités des interfaces bien que très similaires sont telles que : $ZrO_2-ZrO_2 \approx Al_2O_3-ZrO_2 > Al_2O_3-Al_2O_3$.

Expérimentalement ils observent que dans 20% des cas, les vitesses de glissement des joints de grains sont favorables aux interfaces $Al_2O_3-Al_2O_3$. Mais à cause de la différence de taille de grain, la contribution au glissement des joints de grains de la zircone est plus importante que celle de l'alumine. Pour ce qui est des interfaces mixtes $Al_2O_3-ZrO_2$, les valeurs de mobilités sont intermédiaires, c'est pourquoi elles sont parfois négligées. La contribution des glissements de joints de grains représente 84±10% des contraintes totales. Cela montre bien l'importance du mécanisme dans les composites lorsque l'on compare à l'alumine monolithique pour laquelle le mécanisme de glissement des joints de grains représente environ 70%. Pour les interfaces $Al_2O_3-Al_2O_3$, la vitesse de glissement est deux fois plus élevée dans les composites, ce qui entraîne une redistribution des contraintes préférentiellement vers la phase la plus ductile, ici l'alumine.

d) Les méthodes de caractérisation des contraintes résiduelles

Pour étudier les contraintes résiduelles des céramiques plusieurs techniques peuvent convenir. Parmi elles, les analyses piezo-spectroscopiques permettent d'observer l'influence des contraintes résiduelles sur les bandes spectroscopiques, que ce soit des bandes raman, infra-rouge, d'absorption ou de luminescence. L'effet piezo-spectroscopique peut être représenté de manière empirique sous la forme suivante :

$$\Delta\nu = \Pi_{ij}\sigma_{ij} \quad (1.4)$$

$\Delta\nu$ correspond au décalage de fréquence observé, Π_{ij} est le tenseur piezo-spectroscopique et σ_{ij} est le tenseur de contraintes/tensions. Pour l'appliquer aux bandes raman, l'équation peut être adaptée pour donner une moyenne spatiale des tensions :

$$\langle\sigma\rangle = \frac{\Delta\nu}{3\langle\Pi\rangle} \quad (1.5)$$

où $\langle\Pi\rangle$ est généralement déterminé par calibration (on applique uniaxialement sur le matériau polycristallin pur une contrainte connue et on enregistre le décalage de bande correspondant).

On peut aussi utiliser la diffraction des rayons X ou la diffraction de neutron [9]. Si un matériau est soumis à un champ de contrainte homogène, cela conduit à un changement macroscopique des paramètres de maille et la position du pic est donc modifiée (décalage/shift). Si le matériau subit un champ de contrainte inhomogène, cela peut entraîner une distribution locale des paramètres de maille et donc des changements dans le profil du pic. Le décalage du pic permet d'obtenir une mesure de la contrainte moyenne de structure selon une direction cristallographique. La largeur du pic est corrélée à la distribution ou à la fluctuation du champ de contrainte inhomogène. Dans ce travail, nous utiliserons la diffraction des rayons X pour étudier les contraintes résiduelles. Les paramètres de ces analyses seront présentés en détail dans le chapitre 2.

- CHAPITRE 2 -

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Comme nous avons pu le comprendre avec la lecture de la bibliographie, les propriétés finales des matériaux à base de zirconium sont intimement liées aux conditions d'élaboration choisies. Chaque étape du processus peut avoir une influence cruciale sur la qualité des céramiques. Au départ de cette thèse, différentes méthodes d'élaboration des composites alumine-zirconium ont été utilisées (voir Annexe A), mais l'une d'entre elles s'est rapidement imposée : l'attrition de suspensions d'alumine et de zirconium. Ce chapitre sera donc consacré dans un premier temps à la description du processus d'élaboration des composés et des composites. Les différentes étapes seront détaillées en suivant l'ordre de leur intervention dans la production. Pour la plupart des étapes, il a été nécessaire d'optimiser les paramètres expérimentaux. Néanmoins, nous ne présenterons pas cette phase d'optimisation dans le détail par souci de concision. Nous nous contenterons de décrire les différentes étapes de fabrication ainsi que les paramètres expérimentaux qui ont été déterminés et utilisés. Dans un second temps, les premières caractérisations des matériaux seront présentées, notamment la densité apparente et les microstructures qui seront étudiées en fonction de la température de frittage et de la composition. Pour finir, certaines compositions seront étudiées en détail grâce à de la microscopie électronique en balayage et en transmission notamment à propos de leurs compositions chimiques et de leurs états cristallins.

§ 2.1 ÉLABORATION DES COMPOSITES ALUMINE-ZIRCONE

2.1.1 Poudres de départ

Un des principaux défis dans l'utilisation des nanopoudres est de composer avec leurs propriétés. En effet, des cristallites de quelques dizaines de nanomètres ont un tel rapport surface/volume que l'énergie totale d'interface du système est très élevée. Afin de minimiser cette énergie, les cristallites s'agglomèrent et s'agrègent grâce aux forces de Van der Waals (figure 2.1). Il est généralement admis que la différence entre agglomérat et agrégat réside dans le fait que les cristallites sont plus fortement liées entre elles et présentent moins de porosité inter-cristallites dans le second.

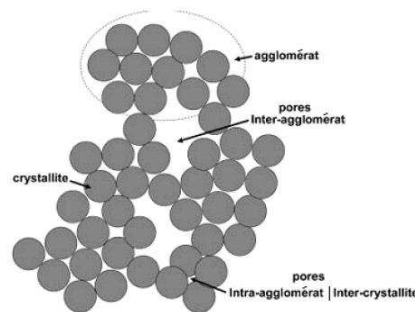


FIGURE 2.1 – Représentation schématique d'une poudre agglomérée [5]

Les poudres utilisées pour les synthèses des composites alumine-zircone sont produites par la société Nanoe. Ces poudres ont été observées au microscope électronique à balayage afin d'en connaître les tailles de particules. Pour cela, les agglomérats de nanopoudres qui mesurent initialement jusqu'à plusieurs centimètres sont broyés à l'aide d'un mélangeur Turbula et de billes d'alumine de diamètre 2.5cm. Une fois que la taille des agglomérats a été réduite à quelques centaines de micromètres, une faible quantité de poudre est placée dans de l'éthanol et au bain à ultrason afin d'obtenir une désagglomération maximale. La suspension obtenue est alors déposée sur une grille en carbone d'observation pour microscope électronique. Cette étape nous permet d'observer la forme ainsi que la taille des particules de départ. Le microscope électronique Leo Gemini 1530 du laboratoire MSSMat a été utilisé. Il possède un canon à émission de champ (FEG) et un système d'analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).

La poudre d'alumine dopée à l'oxyde magnésium MgO présente des formes vermiculaires. Bien que ces formes soient typiques des particules d'alumine en phase α , celles-ci ne facilitent pas la mesure de la taille des particules. Certaines particules sphériques ont tout de même pu être mesurées à 270nm environ. Au vu des différents clichés pris, la taille moyenne en nombre de particules peut être estimée à 250nm (figures 2.2a et 2.2b).

Les poudres de zircon Z0Y, Z3Y et Z8Y ont aussi été observées au microscope électronique à balayage (figures 2.2c à 2.2h). Dans le cas des deux premières, nous observons des particules avec une distribution de taille allant de 10 à 50nm et une taille moyenne de cristallites de 30nm. En revanche, les nanopoudres Z8Y sont nettement plus petites. La limite de résolution du microscope électronique à balayage est quasiment atteinte avec des particules de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

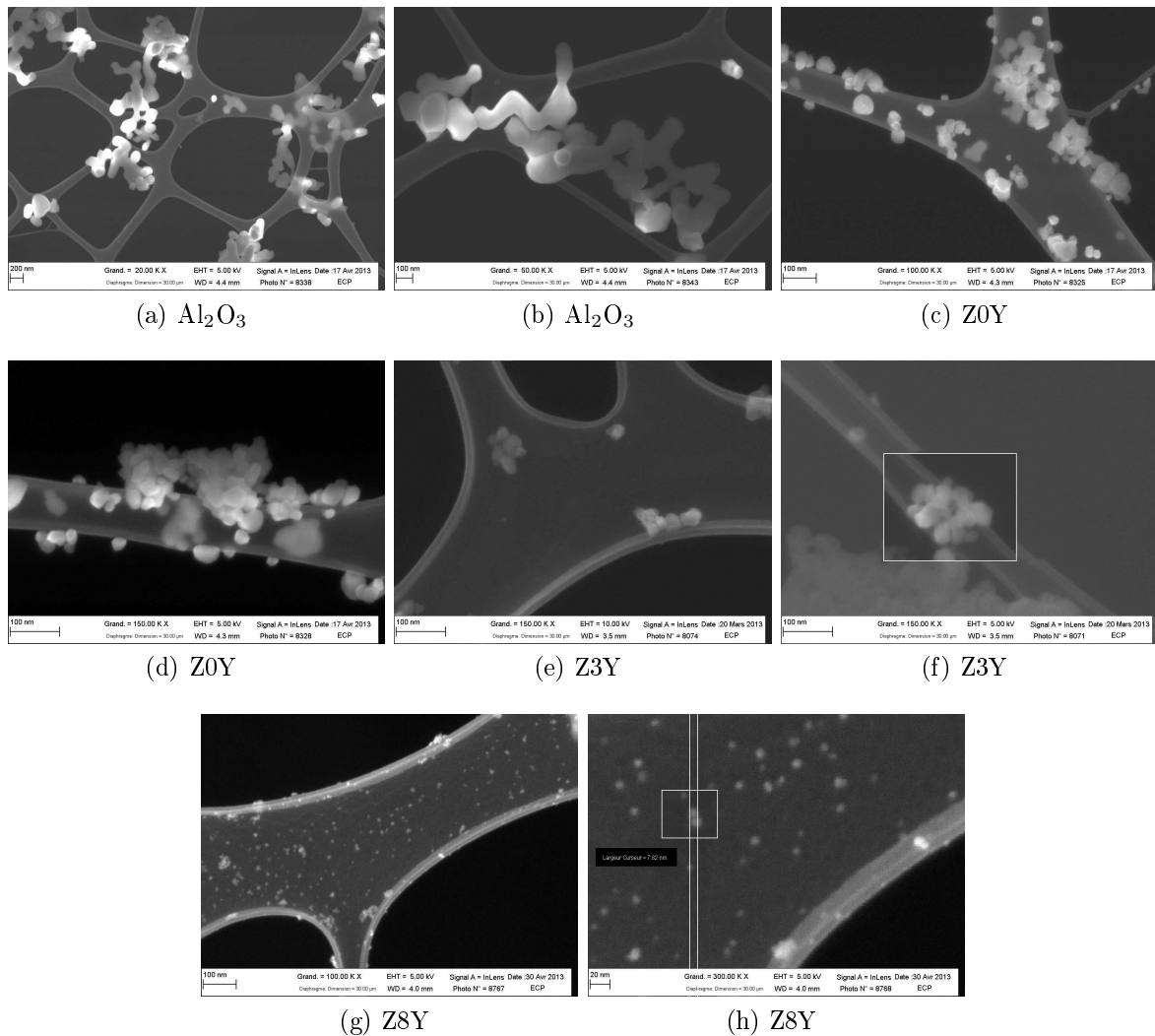


FIGURE 2.2 – Poudres d'alumine et de zirconie observées au microscope électronique à balayage

2.1.2 Mise en suspension et broyage

Une fois la taille des agglomérats réduite à quelques centaines de micromètres par le broyage à sec, ces derniers sont mis en suspension dans de l'eau afin de continuer à diminuer la taille des agglomérats par un broyage par attrition. La stabilisation de suspension contenant des particules nanométriques ou submicroniques, c'est à dire de suspension colloïdale, est un procédé complexe. En effet, les grandes surfaces spécifiques de ces colloïdes peuvent entraîner de grandes forces de surfaces influant sur la stabilité des suspensions.

a) Définition et théorie de la stabilité des suspensions

La stabilité des suspensions colloïdales est un des critères les plus importants pour un grand nombre d'industrie. Une suspension est définie comme stable lorsque les colloïdes résistent à la floculation et à l'aggrégation, et qu'ils ont une longue durée de vie. Afin de décrire la stabilité de la suspension, il est possible d'utiliser la théorie DLVO (Derjaguin et Landau en 1941, Verwey et Overbeek en 1949).

i) Théorie DLVO

Cette théorie rend compte de l'effet combiné des forces attractives de Van der Waals et des effets répulsifs des doubles couches électrostatiques (théorie de Debye Hückel). Il est considéré que le potentiel total d'interaction V_T entre deux particules est égal à la somme des potentiels de Van der Waals V_A , des potentiels de la double couche diffuse V_R et du potentiel du solvant V_S qui est souvent négligeable.

$$V_T = V_A + V_R + V_S \quad (2.1)$$

Les forces de Van der Waals sont les forces motrices de la floculation des particules. Pour des particules sphériques de taille constante, V_A peut être calculé par la relation d'Hamaker :

$$V_A = \frac{-A}{12\pi D^2} \quad (2.2)$$

D est la distance entre les sphères (centre à centre) et A la constante d'Hamaker [40, 47] qui dépend du matériau et du milieu environnant. Lorsque les particules sont immergées dans un solvant polaire, leur surface prend une charge électrochimique qui dépend du pH de la solution. Les contre-ions en solution de signes opposés à la surface vont alors compenser la différence de charge en formant une Double Couche Electronique (DCE) [77]. Cette DCE modélisée par Stern [79] se compose de deux couches séparées par un plan de cisaillement noté d (figure 2.3) :

- la couche rigide de Stern, contenant les ions adsorbés est traversée par le plan de Stern. Cette couche est solidaire de la particule.
- la couche diffuse de Gouy-Chapman [31] dans laquelle les ions sont soumis à la fois à un champ électrique et à une agitation thermique.

L'épaisseur de la DCE (longueur de Debye-Hückel) dépend de la concentration d'ion dans la solution : plus celle-ci est importante plus la DCE est épaisse. Le potentiel de répulsion V_R peut s'exprimer selon l'expression suivante :

$$V_R = 2\pi\epsilon a\zeta^2 \exp^{-\kappa D} \quad (2.3)$$

Avec a le rayon de la particule, π la permittivité du solvant, κ fonction de la composition ionique et ζ le potentiel zêta. Le problème est, qu'expérimentalement, il est impossible de mesurer le potentiel de surface puisque la couche de Stern se déplace avec la particule. Par contre, il est possible d'avoir accès au potentiel entre le plan de cisaillement d et le sein du liquide : c'est le potentiel zêta.

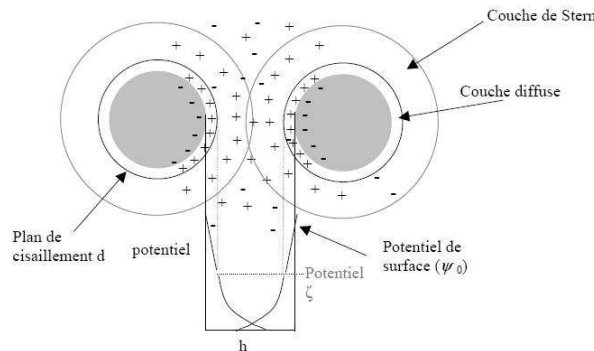


FIGURE 2.3 – Illustration de la double couche électronique de particules en milieux aqueux [38]

La valeur absolue de ce potentiel est un bon indicateur de la stabilité des suspensions colloïdales : lorsqu'elle augmente, l'épaisseur de la DCE s'accroît, favorisant la répulsion entre particules. Habituellement, un potentiel ζ supérieur à 30mV en valeur absolue est considéré comme correspondant à une suspension colloïdale relativement stable. Il existe alors plusieurs méthodes de stabilisation des suspensions colloïdales.

ii) Stabilisation électrostatique

La stabilisation électrostatique de la suspension peut se faire selon deux méthodes :

- La modification du pH de la solution peut permettre de s'éloigner du Point de Charge Nulle (PCN). Si la suspension est au PCN ou trop proche du PCN, la répulsion entre particules colloïdales étant nulle la floculation sera maximale.
- L'ajout d'électrolyte, c'est-à-dire d'espèces chargées, va directement agir sur la force ionique de la solution.

iii) Stabilisation stérique et électrostatique

La stabilisation purement stérique utilise l'adsorption de molécules organiques (souvent des polymères) à la surface des colloïdes, provoquant une répulsion par encombrement stérique (figure 2.4a). Pour être efficace, il faut donc que la couche adsorbée ait une épaisseur et une densité suffisante pour engendrer un potentiel noté $V_{Sterique}$ capable de supplanter le potentiel V_A .

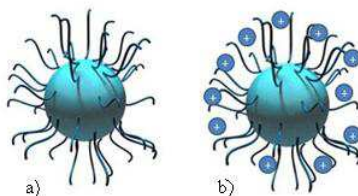


FIGURE 2.4 – Représentation schématique d'une a) stabilisation stérique et d'une b) stabilisation électrostatique

Il est aussi possible de combiner répulsion stérique et électrostatique. On parle alors de stabilisation électrostatique (figure 2.4b). Le polymère adsorbé est un polyélectrolyte dont l'extrémité est chargée afin d'augmenter encore la répulsion entre colloïdes. Suite à un travail préliminaire, nous avons retenu cette dernière option en utilisant le polyméthacrylate d'ammonium (figure 2.5).

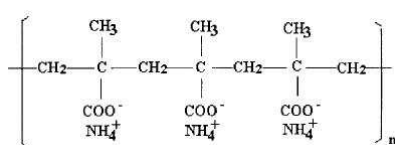


FIGURE 2.5 – Représentation d'une chaîne de polyméthacrylate d'ammonium (PMAA)

b) Mesure de potentiel zêta

Généralement, les suspensions sont stabilisées dans le but d'être coulées ou atomisées. Mais, dans notre cas, elles sont destinées à subir une attrition puis une atomisation. Cette attrition

entraîne une modification de la surface des agglomérats et ainsi un changement des conditions optimales de dispersion. Il ne s'agit donc pas seulement de trouver les conditions de stabilité des suspensions avant attrition, mais de trouver les paramètres optimaux qui permettront d'obtenir des barbotines attritées stables. Les mesures de potentiel zêta seront donc faites sur des barbotines ayant déjà subi le broyage par attrition. Pour cela, des suspensions d'alumine, de zircone et d'un mélange alumine/zircone ont été attritées avec des paramètres arbitraires permettant d'obtenir une bonne densité des céramiques frittées.

Un appareil Zetasizer (Malvern) a été utilisé pour les mesures de potentiel zêta (par des procédés d'électrophorèse laser Doppler) et de granulométrie (par diffusion dynamique de la lumière) qui seront présentées dans la suite de ce travail. Cet appareillage nécessite des conditions expérimentales particulières. Les suspensions doivent notamment être incolores afin d'assurer une mesure de granulométrie représentative. Or les barbotines formulées durant le processus ont des taux de masse sèche de 65% ce qui les rend totalement opaques, donc impossibles à caractériser telles quelles sur cet appareil. Nous n'avons donc pas eu d'autres choix que de diluer les suspensions initiales de manière drastique afin d'obtenir des suspensions suffisamment incolores. De fait, ces mesures de potentiel zêta et de granulométrie ne seront pas effectuées dans les conditions expérimentales de fabrication.

Chaque suspension a été formulée pour des pH allant de 3 à 10 grâce à des ajouts d'ammoniac ou d'acide nitrique mesurés juste avant la mesure de potentiel zêta et/ou de granulométrie.

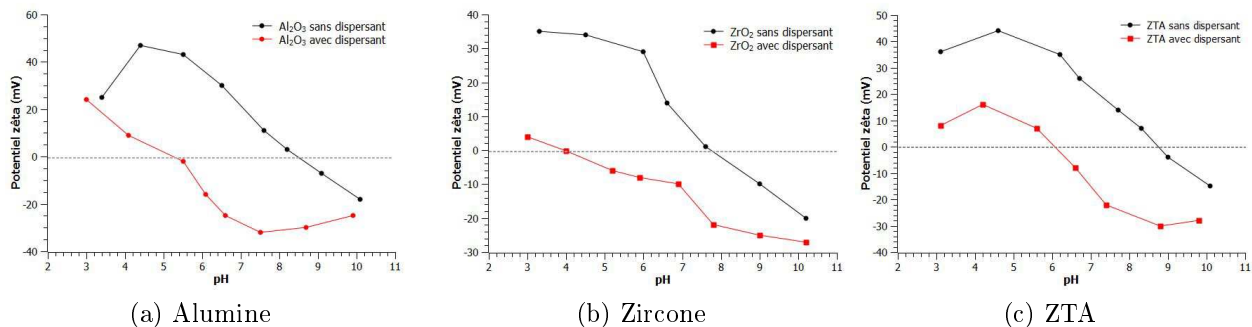


FIGURE 2.6 – Évolutions du potentiel zêta en fonction du pH dans des suspensions colloïdales

Les évolutions de potentiel zêta sont similaires pour tous les échantillons (figure 2.6). En effet, dans le cas des suspensions non stabilisées, les valeurs de potentiel zêta les plus élevées, traduisant une plus grande stabilité de la suspension, sont obtenues pour des pH acides. À l'inverse, lorsque du dispersant est ajouté aux suspensions, celles-ci sont plus stables en pH basique. Nous avons donc choisi de nous placer entre pH 8 et 9 quelque soit le ou les matériaux en suspension.

c) Broyage par attrition

Selon Hausonne et Carry [42], le broyage pour l'obtention de particules submicroniques nécessite un apport énergétique élevé. Ainsi, il est nécessaire d'utiliser des vitesses de broyage très élevées. De plus, le choix du matériau broyant est important afin d'assurer un broyage efficace tout en évitant tout risque de pollution. La forme sphérique des billes accroît la surface d'impact. Leur taille a une influence sur la fréquence des collisions, qui est d'autant plus importante que les billes sont petites. Ainsi l'obtention de poudres submicroniques requiert l'utilisation de

billes de l'ordre du millimètre. Les trois paramètres dont dépend l'efficacité de l'attrition sont le temps de broyage, la vitesse de broyage et la taille des billes de broyage.

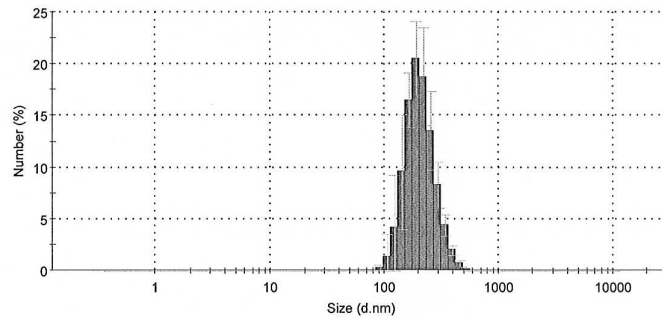


FIGURE 2.7 – Distribution de taille des particules d'alumine en suspension

Dans le cadre de ce travail sur les composites alumine-zircone, nous avons choisi d'utiliser un bol de broyage en alumine de 250mL, ainsi que des billes de broyage mesurant 1mm en alumine afin d'éviter toute pollution avec de la zircone qui ne contiendrait pas le taux de dopant désiré. Les suspensions d'alumine et de zircone sont attritées à une vitesse de 500 tours/min pendant plusieurs heures à l'aide d'un broyeur planétaire à billes PM 100 de Retsch. Un broyeur planétaire est un broyeur dans lequel le broyage de la matière est réalisé par usure des particules entre des billes mises en mouvement au moyen de la rotation du récipient de broyage.

Afin de contrôler l'efficacité du broyage par attrition, la granulométrie des suspensions d'alumine a été mesurée sur l'appareil Zetasizer (Malvern). La valeur moyenne de la taille des agglomérats mesurée en suspension est de 200nm (figure 2.7). Or, nous avons vu au début du chapitre grâce à la microscopie électronique à balayage que la taille des particules est environ de 250nm. Les résultats de ces deux analyses sont donc cohérents.

En revanche, les mesures de granulométrie des suspensions contenant de la zircone sont nettement moins concluantes. En effet, dans tous les cas, la taille moyenne des agglomérats mesurée est d'environ 800nm. Même s'il semble peu probable que l'attrition permette de réduire la taille des agglomérats de zircone à la taille de particule initiale de zircone (30nm), la granulométrie de l'alumine devrait être du même ordre de grandeur que dans les suspensions de composé. Ce sont donc les particules de zircone qui posent problème. Ce résultat peut s'expliquer notamment par les forces de Van der Waals qui sont très fortes dans les suspensions d'oxydes tels que la zircone, donc un potentiel zêta relativement faible qui entraîne une formation très rapide d'agglomérats.

Nous avons aussi observé des poudres attritées afin de comparer leur taille et leur aspect aux poudres de départ. Cette fois-ci, l'observation des poudres ne s'est pas faite avec un MEB mais avec un MET JEOL 2100 du laboratoire SPCTS de Limoges. Cela nous a donc permis de mesurer la taille des particules, de rendre compte de leur aspect général mais aussi d'étudier la cristallinité des particules. Deux échantillons de poudres attritées ont été caractérisés : la zircone Z3Y et le composite A25Z3Y (cela correspond à un composite contenant 25%_m de zircone Z3Y). La poudre Z3Y, bien que passée aux ultrasons, se présente principalement sous forme d'agglomérats. Nous avons néanmoins pu observer des particules de zircone suffisamment isolées. Les particules sont en tout point semblables à celles des poudres de départ observées au MEB au début du chapitre (figure 2.8a). En effet, les particules sont de formes relativement sphériques et présentent des tailles allant de 10 à 50nm avec une taille moyenne que nous pouvons estimer à 30nm. L'information supplémentaire que nous apporte la microscopie en

transmission est que chaque particule de zirconé correspond à une unique cristallite (figure 2.8b). Nous devrions donc retrouver les mêmes résultats en déterminant la taille de cristallite de cette poudre par diffraction des rayons X au cours du chapitre 3.

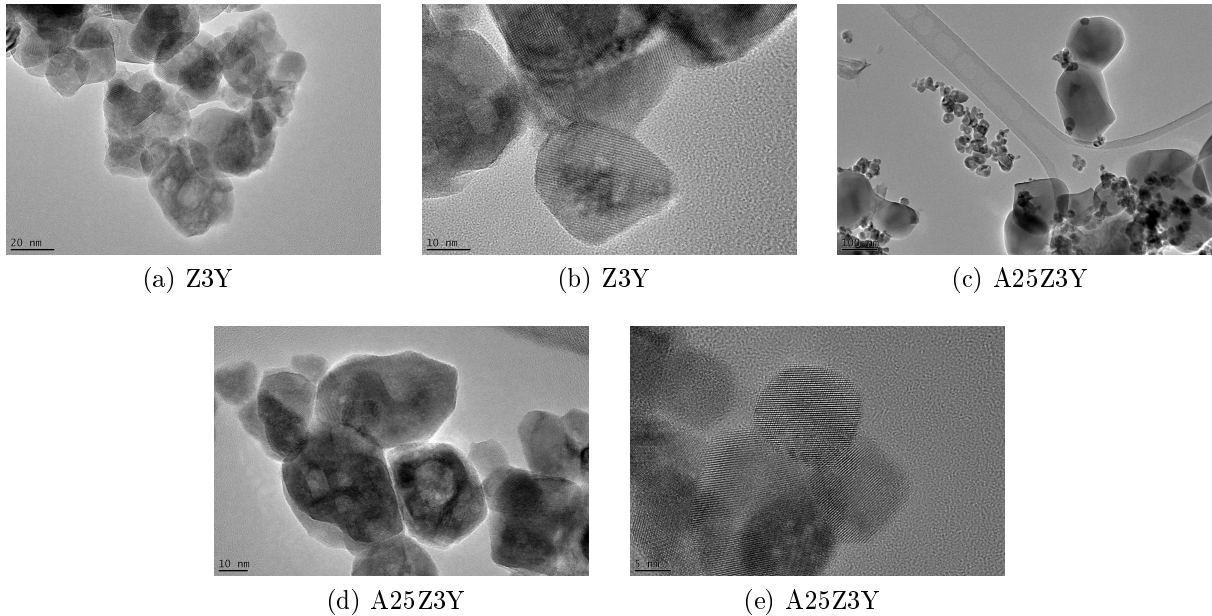


FIGURE 2.8 – Poudres Z3Y et A25Z3Y attritées observées au MET

L'observation de la poudre A25Z3Y permet de rendre compte de la différence de taille entre particules d'alumine et particules de zirconé tout comme les poudres de départ. Les particules de zirconé sont identiques dans les poudres A25Z3Y et Z3Y. Toutes les observations faites précédemment restent valables (figure 2.8e). En ce qui concerne l'alumine, les particules présentent toujours des formes vermiculaires dues à leur mécanisme de formation et une taille moyenne que nous pouvons estimer autour de 250nm. Cette fois encore, la microscopie en transmission nous permet d'observer la cristallinité des particules d'alumine. Nous observons que la plupart des particules de formes régulières sont constituées d'une seule cristallite (figure 2.8d). En revanche, nous avons tout de même pu noter que les particules de formes vermiculaires sont souvent formées de deux ou trois cristallites liées entre elles par des cous comme sur la figure 2.8c.

2.1.3 Atomisation : freeze-drying

Les contraintes liées à la production industrielle de pièces de céramiques imposent généralement leur mise en forme par pressage de poudre atomisée. C'est le cas des céramiques utilisées dans le domaine biomédical, par exemple des têtes fémorales de prothèse de hanches et des blocs dentaires.

a) Principe de l'atomisation

L'atomisation correspond à une étape de granulation d'une suspension suivie d'une étape de séchage des granulés. Dans le cas du spray-dry, le séchage est réalisé en soufflant de l'air chaud sur les granulés. Ainsi, le solvant s'évapore rapidement et de façon uniforme, par contact direct. Cette technique qui offre une très grande facilité de contrôle sur les propriétés des particules des poudres telles que la densité, la taille, les caractéristiques de débit et le taux d'humidité est celle

utilisée par la société Nanoe dans le cadre de la production. En revanche, pour les échantillons de faible quantité, le freeze-dry a été préféré au spray-dry [88]. C'est une technique qui est plus adaptée aux quantités traitées en R&D. Le principe du freeze-dry est basé sur l'élimination du solvant par sublimation. Les caractéristiques des granulés obtenus pendant l'atomisation dépendent de plusieurs paramètres tels que la distribution de taille des particules de départ, l'état de floculation de la suspension, ses propriétés rhéologiques, la nature des additifs et les conditions d'atomisation.

i) Influence des additifs

Les liants permettent aux granulés de conserver leur cohésion durant le séchage, et confèrent également aux crus de meilleures propriétés mécaniques. Le liant le plus couramment utilisé est l'alcool polyvinylique (PVA). Le plastifiant est un additif dont le rôle est de diminuer la température de transition vitreuse T_g du liant. De nombreux travaux prouvent l'influence de la T_g sur l'aptitude des granulés à être pressés [8, 51]. En effet, il convient de presser les granulés à une température supérieure à la T_g du liant, de manière à les déformer efficacement. De plus, il a été démontré que les conditions de pressage comme la température et l'humidité ont un effet sur les caractéristiques des granulés élaborés [98]. Par exemple, l'humidité de l'air peut jouer le rôle de plastifiant du PVA, un taux d'humidité résiduelle de seulement 0,6%_m contenu dans les granulés fait chuter la T_g du PVA de 79°C à l'ambiante [89]. Autre problème, durant le séchage, les espèces solubles telles que les liants vont migrer vers la surface de séchage comme le solvant. Dans le cas de l'atomisation de particules céramiques, la migration du liant PVA vers les contours des granulés a été clairement démontrée [7]. Cette couche de liant à la surface peut entraîner une résistance à la déformation des granulés durant leurs compactations, d'où l'importance de ne pas surestimer la quantité de liant nécessaire.

ii) Influence du Taux de Matière Sèche (TMS)

Plusieurs articles tendent à montrer qu'une augmentation du TMS entraîne une augmentation de la densité des granulés [11]. Cependant, ces granulés plus denses s'avèrent plus difficiles à presser. Ainsi, plus les granulés sont denses, plus les défauts seront de grandes tailles dans les crus et les frittés [91]. Dans certains cas, une diminution de la contrainte à la rupture a même été observée.

b) Paramètres expérimentaux

Les barbotines à 65%_m de TMS contenant entre 3 et 4%_m de liant et plastifiant ont été atomisées à l'aide d'une buse dans de l'azote liquide. Les granulés gelés sont alors placés dans un lyophilisateur réglé en fonction des caractéristiques du solvant, ici l'eau. Typiquement, la taille des granulés secs obtenus est de l'ordre de la dizaine à quelques centaines de micromètres et nous sélectionnons les granulés dont la taille est comprise entre 100 et 600 μm .

2.1.4 Pressage

La poudre obtenue après lyophilisation est compactée à l'aide d'une presse uniaxiale SPE-CAE15 dans une matrice de forme cylindrique de 2cm de diamètre. La pression appliquée est de 320 MPa.

2.1.5 Frittage

Les composés et composites ont tous été frittés conventionnellement soit dans un four Carbolite 1550 soit dans un four Pyrox 1700. Pour prévenir les risques de pollution, les échantillons sont déposés sur une plaque d'alumine et couverts par un creuset en alumine. Les rampes de montée et de descente en température sont de 100°C/h. Le palier de déliantage s'effectue à 800°C pendant 30min alors que le palier de frittage se fait à 1450°C dans le cas des zircons et à 1500°C dans le cas des aluminés ou des composites pendant 7h. Après le frittage, la densité apparente des échantillons est mesurée selon la méthode d'Arthur (fondée sur le principe d'Archimède). La densité en pourcentage de la densité théorique s'exprime alors par la formule suivante :

$$d = \frac{m_a}{m_a - m_e} * d_e \quad (2.4)$$

Avec d_e la densité de l'eau à la température de la mesure, m_a la masse de l'échantillon dans l'air et m_e la masse de l'échantillon dans l'eau.

Afin de s'assurer une qualité constante en termes d'échantillons, nous sommes très exigeants en ce qui concerne la densité relative des échantillons. Tous les échantillons qui ont été caractérisés structurellement et mécaniquement présentent des densités relatives supérieures à 99%.

2.1.6 Test de vieillissement

Habituellement les tests de vieillissement des céramiques à base de zircon sont réalisés en autoclave à des températures comprises entre 130 et 140°C à une pression de 2bar. Malheureusement, ne disposant pas de cet appareil au laboratoire, nous avons utilisé une bombe hydrothermale. D'un volume total de 20mL, 10mL d'eau sont placés dans l'enceinte avec les pastilles à tester. La bombe hydrothermale fermée de manière hermétique est alors placée dans un four à 140°C pendant 24h. La diffraction des rayons X est utilisée pour l'analyse des phases en présence (voir paragraphe 2.3.1).

§ 2.2 ETUDE MICROSTRUCTURALE

Afin d'étudier la microstructure des composés et composites frittés, les pastilles frittées ont été polies et ont subi une révélation thermique afin de mettre en évidence le relief entre grains et joints de grains. Les matériaux étant tous les deux isolants, une couche d'or de l'ordre de 20nm a été déposée sur les pastilles permettant d'obtenir des images stables tout en conservant un bon contraste. Le microscope électronique à balayage Leo Gemini 1530 a été utilisé pour l'observation des céramiques frittées. Une tension d'accélération de 10kV et une distance de travail d'environ 10mm ont permis d'obtenir les meilleures observations. Les tailles de grains ont été mesurées grâce à la méthode par interception.

2.2.1 Microstructures des composés

Le composé d'alumine fabriqué par le processus Nanoe a été fritté à des températures comprises entre 1350 et 1650°C par pas de 50°C pendant 7h. La densité apparente a été mesurée par la méthode d'Arthur et les microstructures observées au MEB. En observant les microstructures, nous voyons que même frittée à 1350°C l'alumine est relativement dense. Un certain

nombre de porosités résiduelles sont présentes mais sont de l'ordre de la taille de grain. À partir de 1450°C, les porosités deviennent plus rares et la taille de grain semble évoluer de manière significative.

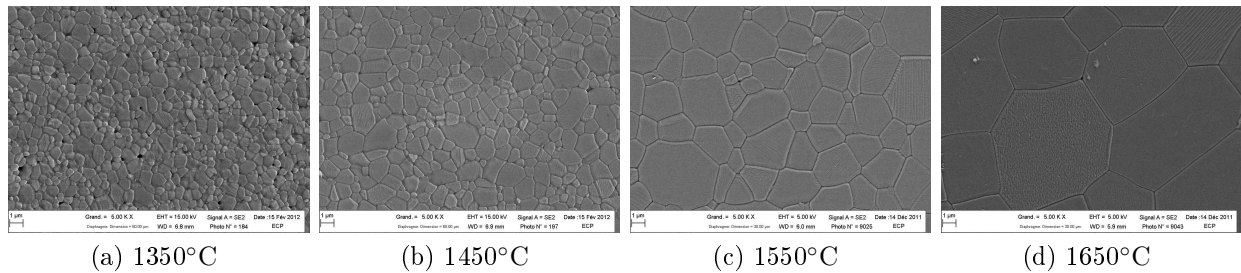


FIGURE 2.9 – Microstructures de l'alumine frittée à différentes températures

Effectivement, nous observons que la densité relative augmente entre 1350 et 1500°C puis reste stable entre 1500 et 1650°C (figure 2.10a). À l'inverse, la taille de grain augmente légèrement entre 1350 et 1500°C alors qu'elle s'accroît bien plus significativement à partir de 1500°C, soit à partir de la température où la densité relative est maximale (figure 2.10b). Ce résultat confirme bien que durant le frittage le phénomène de croissance de grain est dépendant du phénomène de densification. Tant que la densité n'est pas suffisamment élevée, la taille de grain évolue faiblement. Mais dès que la densité relative atteint 99%, l'évolution de la taille de grain est beaucoup plus marquée.

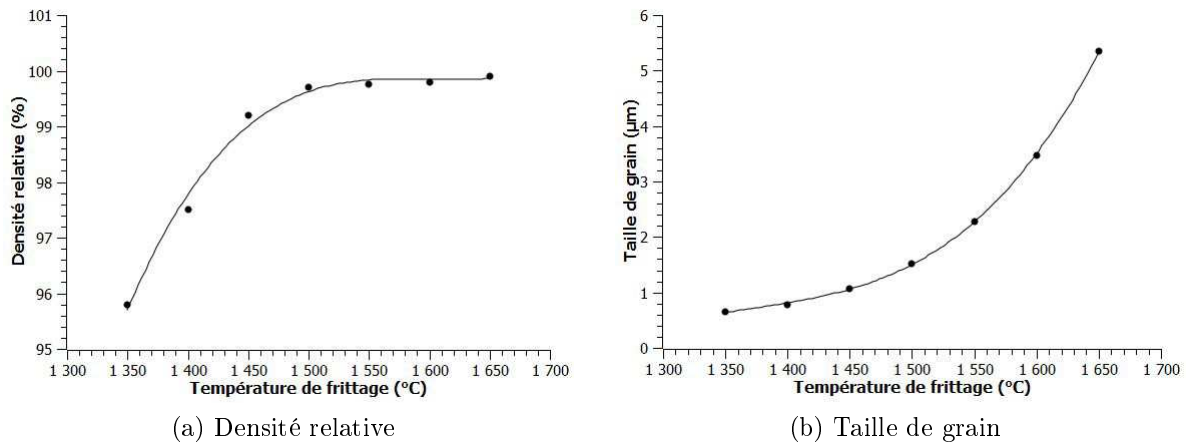


FIGURE 2.10 – Évolution des propriétés de l'alumine en fonction de la température de frittage

Les microstructures des zircons Z0Y, Z3Y et Z8Y frittées ont été observées au microscope électronique à balayage. Les tailles de grain sont respectivement de 2.3μm, 360nm et 460nm. Les tailles de grains des zircons dopés sont nettement inférieures à celle de la zircone pure. Le fait que la taille observée pour la Z8Y contenant plus de phase cubique soit plus élevée que celle de la Z3Y est en accord avec les données présentes dans la littérature. La zircone cubique présente des grains plus gros qu'une zircone tétragonale.

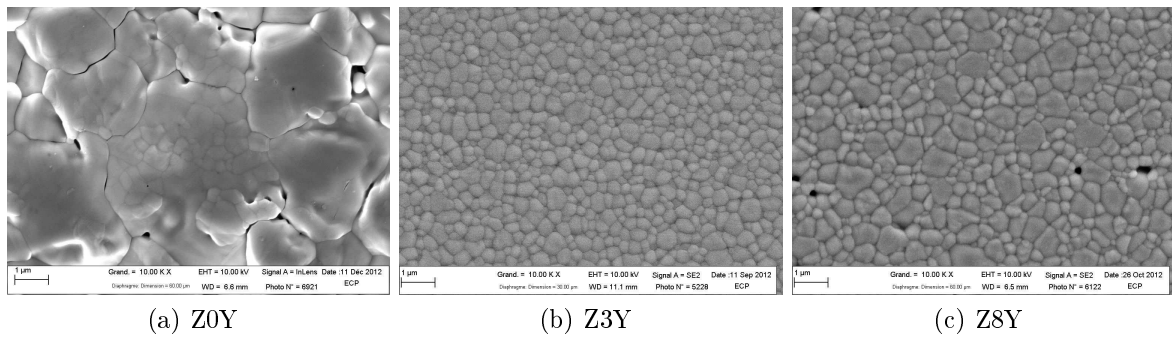


FIGURE 2.11 – Microstructures des zircons frittés

2.2.2 Microstructure des composites

a) Influence du taux de zircon

Les composites contenant de 2,5 à 50%*m* de zircon Z3Y présentent tous des microstructures homogènes (figure 2.13). Les défauts observés sont ponctuels et de l'ordre de la taille de grain. Aucun agglomérat de zircon ou d'alumine n'a été détecté dans les zones étudiées.

Dans la littérature, le taux de percolation d'un composite est défini comme le taux à partir duquel les grains de la phase secondaire forment un chemin à travers la matrice. C'est à dire que chaque grain de la phase secondaire a pour voisin au moins un autre grain de la seconde phase. D'après la littérature, le taux de percolation des composites alumine-zircon est de 21%*m*. Malheureusement, les observations au microscope à balayage que nous avons systématiquement réalisées sont seulement des études de surface et ne nous permettent pas de nous prononcer sur le taux de percolation. Nous pouvons tout de même observer que jusqu'à 30%*m* de zircon, les grains de zircon sont encore relativement bien isolés les uns des autres.

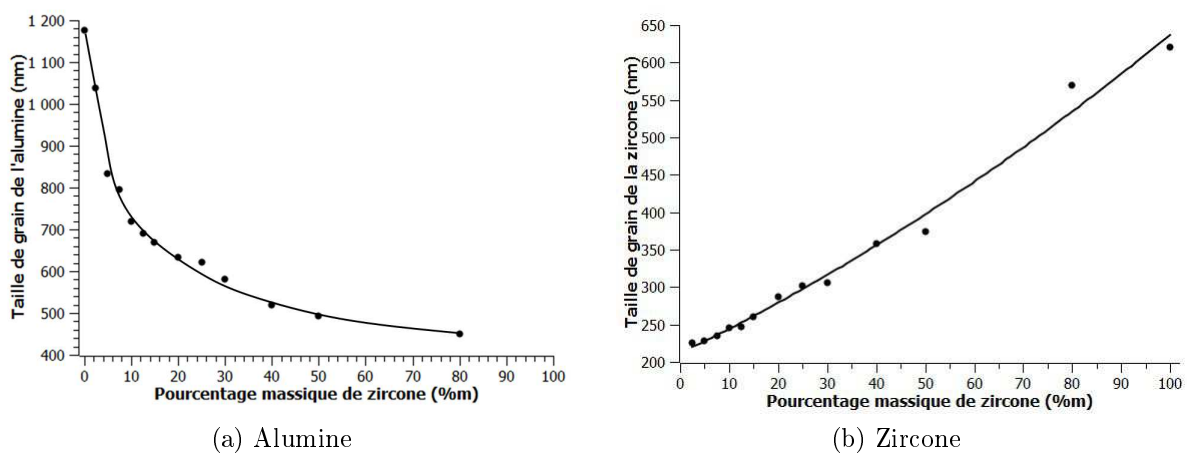


FIGURE 2.12 – Évolution de la taille de grain en fonction du taux de zircon dans les composites

Afin d'avoir des données entre 50 et 100%*m* de zircon, un composite A80Z3Y a aussi été produit pour en mesurer la taille de grain. Nous observons une diminution non-linéaire de la taille de grain de l'alumine avec le taux de zircon. Dans un premier temps, la taille de grain de l'alumine diminue significativement avec de faibles taux de zircon. Puis, la décroissance

ralentit avec des taux de zirconium plus importants (figure 2.12a). À l'inverse, la taille de grain de la zirconium augmente linéairement entre 2.5 et 100%_m de zirconium (figure 2.12b). Il faut noter que la taille de grain indiquée pour la zirconium en composé est celle d'un échantillon fritté à 1500°C afin de comparer toutes les compositions frittées à la même température. Nous pouvons donc voir que la zirconium et l'alumine ont tous les deux un effet inhibiteur de croissance pour l'autre matériau.

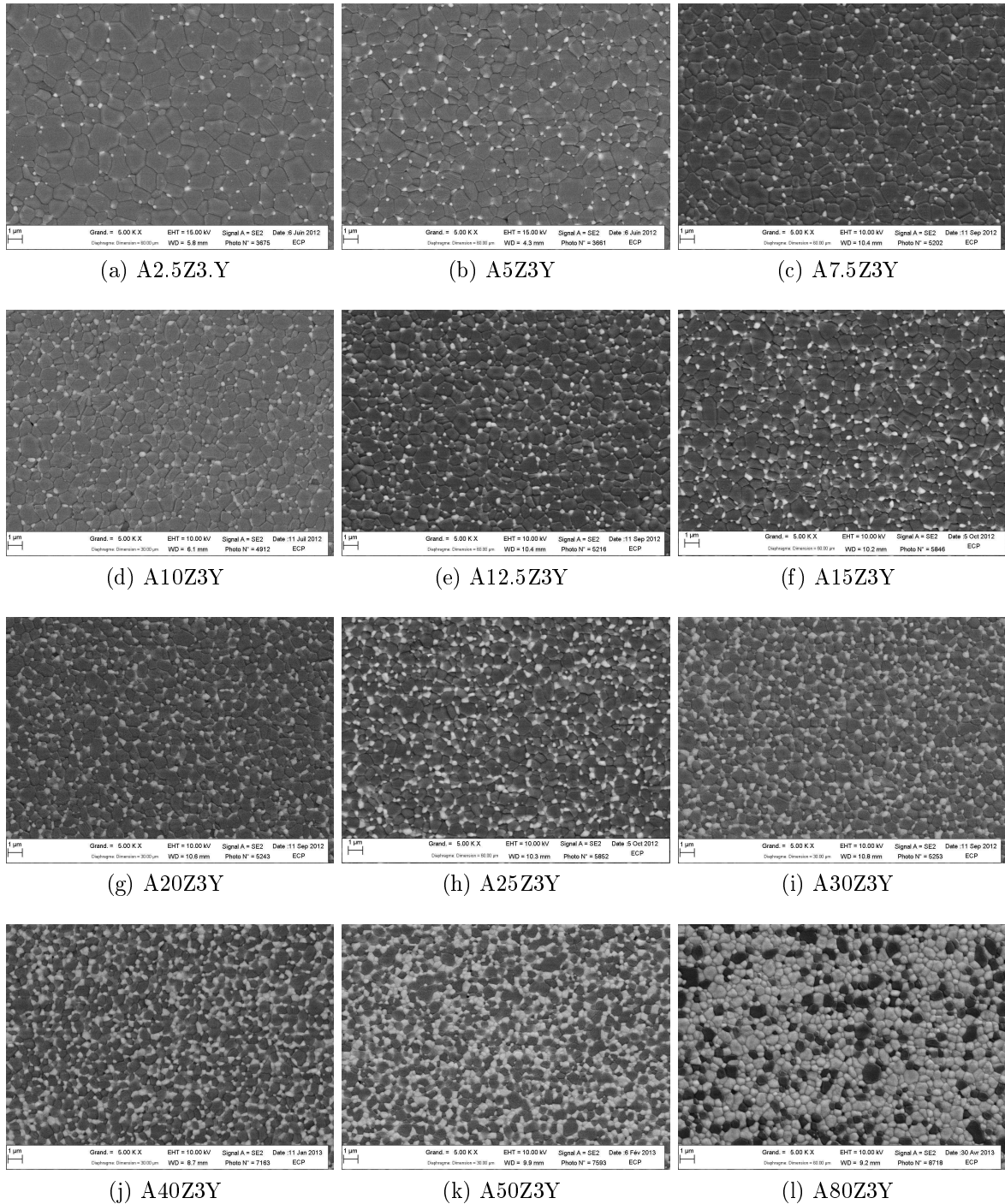


FIGURE 2.13 – Microstructures des composites suivant leurs compositions

b) Influence du taux d'oxyde d'yttrium

Les microstructures des composites contenant A10Z et A25Z avec différents taux de dopants ont aussi été observées au microscope électronique à balayage et les tailles de grain des deux phases ont été mesurées. Dans les deux cas, les tailles de grains des deux matériaux ne varient pas entre 0 et 3%mol d'oxyde d'yttrium (figure 2.14). Nous observons une légère augmentation des tailles de grain pour le composite A10Z8Y. Cette évolution est cohérente avec le résultat observé à propos de la zircone en composé : la zircone Z8Y présente une taille de grain supérieure à celle de la zircone Z3Y.

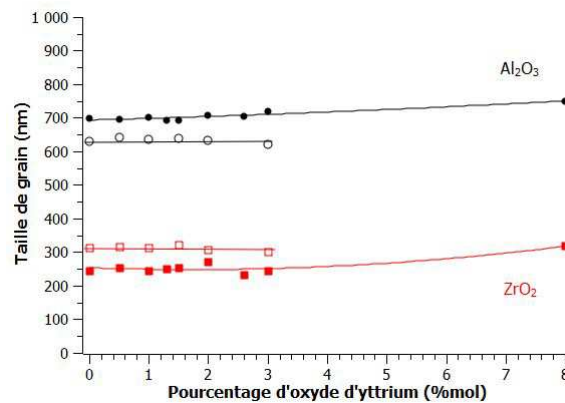


FIGURE 2.14 – Évolution des tailles de grain dans les composites A10Z et A25Z en fonction du taux d'oxyde d'yttrium dans les composites (respectivement symboles pleins et vides)

c) Influence de la température de frittage

Les compositions A10Z3Y et A25Z3Y ont été frittées à des températures comprises entre 1350 et 1650°C par pas de 50°C (figure 2.15). Dans les deux cas, la densité ainsi que la taille de grain ont été systématiquement mesurées pour chaque température de frittage.

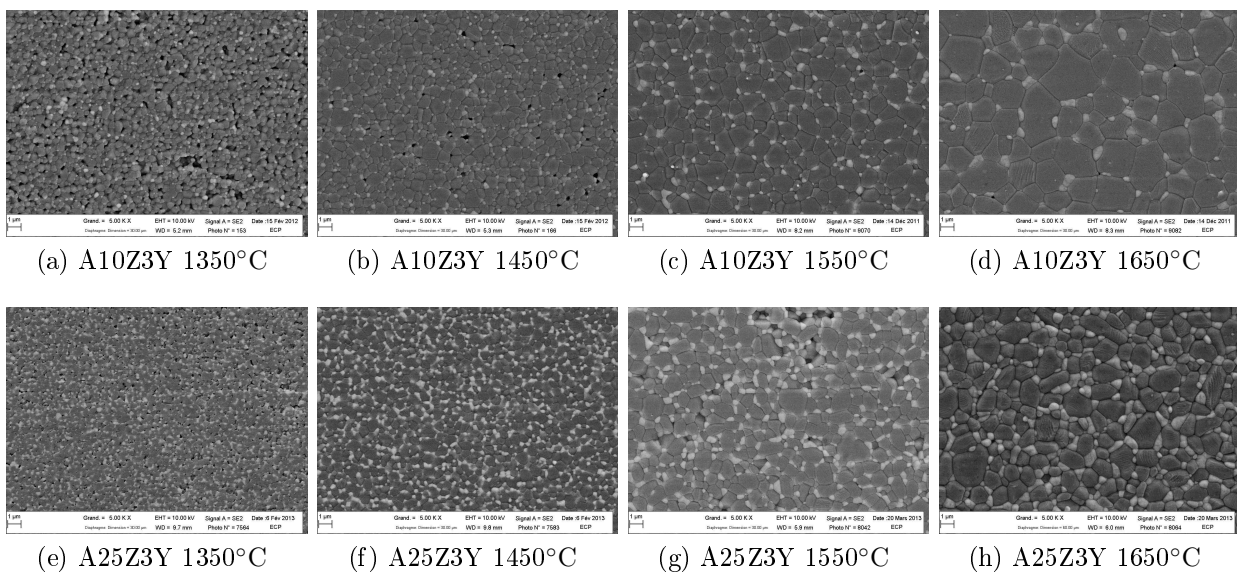


FIGURE 2.15 – Microstructures des composites frittés A10Z et A25Z à différentes températures

Les évolutions de la densité relative des composites sont similaires à celle de l'alumine (figure 2.16a). La densité maximale pour le composite A10Z3Y est logiquement atteinte à 1500°C comme pour l'alumine puisque que le taux de zircon est relativement faible. En revanche, la densité maximale pour le composite A25Z3Y est atteinte à 1450°C. Cela s'explique par le taux de zircon plus important et sa température de frittage plus basse que celle de l'alumine.

De la même manière, les tailles de grain de l'alumine dans les composites présentent des évolutions semblables à celle du composé mais les valeurs sont plus faibles (figure 2.16b). Cette différence de taille s'accroît avec la température. Ce résultat confirme ce qui a toujours été observé dans la littérature : la présence de zircon dans l'alumine limite la croissance des grains. Cela permet de conserver une taille de grain de l'alumine de l'ordre du micromètre dans le composite A25Z3Y fritté à 1650°C contre presque 6µm dans l'alumine. D'après ces résultats, il semble qu'un frittage à 1500°C permette d'obtenir le meilleur compromis entre densité et taille de grain des composites. Cette température devrait donc aussi permettre d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques, ce que nous confirmerons dans le chapitre 5.

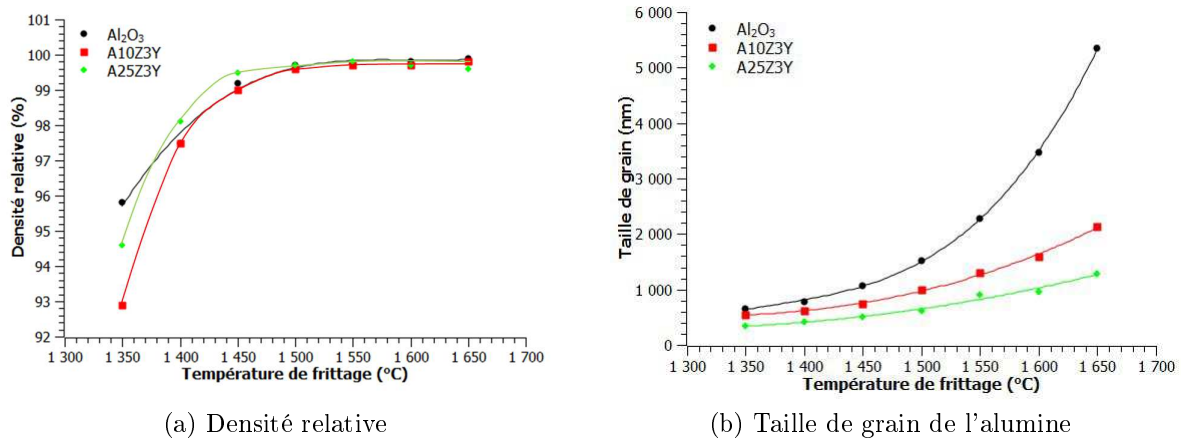


FIGURE 2.16 – Évolution des propriétés des composites en fonction de la température de frittage

2.2.3 Étude en volume des composites et cartographie chimique

Dans le but d'étudier la microstructure des composites non pas en surface mais en volume, la composition A25Z3Y a été caractérisée grâce à un microscope électronique à balayage Hélios 600 de FEI équipé de FIB (Focused Ion Beam). Ce microscope permet notamment l'étude des matériaux couche par couche et la reconstruction en 3D de la zone observée. Quarante couches de 15x10µm du composite A25Z3Y ont été découpées et observées avant d'être rassemblées pour former la reconstruction 3D représentée sur la figure 2.17. Grâce à la reconnaissance des phases, il est alors possible d'accéder à une analyse quantitative des différents matériaux présents dans le volume étudié.

Dans le composite A25Z3Y, trois matériaux différents peuvent être observés : l'alumine, la zircon et les porosités. Les résultats de l'analyse quantitative en volume sont reportés dans le tableau 2.1. Nous constatons que le volume étudié ne comporte que 0.02%vol de porosité. Cela confirme les résultats obtenus avec les mesures de densité apparente. Les taux d'alumine et de zircon sont cohérents avec les valeurs visées expérimentalement. Le composite est un peu moins riche en zircon que ce qui était souhaité. Nous avons donc modifié la composition initiale durant le processus, en l'occurrence d'un peu plus de 1% m ce qui reste raisonnable.

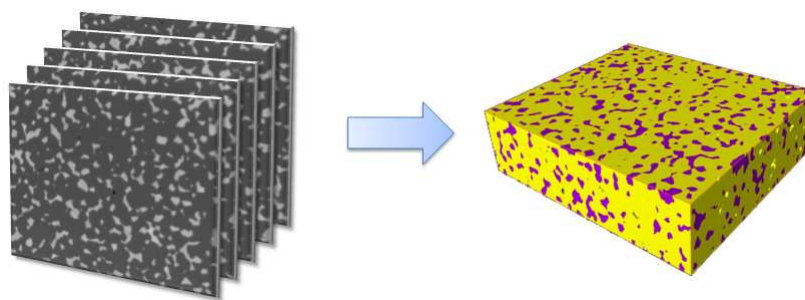


FIGURE 2.17 – Images de coupes et représentation en volume du composite A25Z3Y

Matériau	Pourcentage volumique (%vol)	Pourcentage massique (%m)
Al ₂ O ₃	83.16	76.39
ZrO ₂	16.82	23.61
Pores	0.02	-

Tableau 2.1 – Pourcentage de chaque matériau dans le composite A25Z3Y déterminé par analyse d'image

Durant ces observations, des cartographies EDS préliminaires ont été effectuées sur les éléments aluminium, zirconium et oxygène. Ces analyses qualitatives montrent que les grains de zircone sont moins riches en oxygène que les grains d'alumine. Cette observation est totalement cohérente avec l'effet du dopage par l'yttrium qui entraîne la création de lacune d'oxygène dans la zircone. Ces premières analyses chimiques, les données reportées dans la littérature (voir paragraphe 1.1.5), ainsi que les différents résultats obtenus d'un point de vue structural à propos de l'apparition de la phase cubique (voir chapitres 3 et 4), nous poussent à nous interroger sur l'homogénéité du dopage à l'yttrium dans les grains de zircone. Des analyses plus complètes ont donc été réalisées au laboratoire SPCTS par Pierre Carles. Les analyses ont été effectuées sur un microscope électronique à balayage en transmission JEOL 2100. Nous ne pouvons évidemment pas étudier en détail chacune des compositions élaborées durant ce travail de thèse, il nous a donc fallu choisir un nombre restreint d'échantillons à observer.

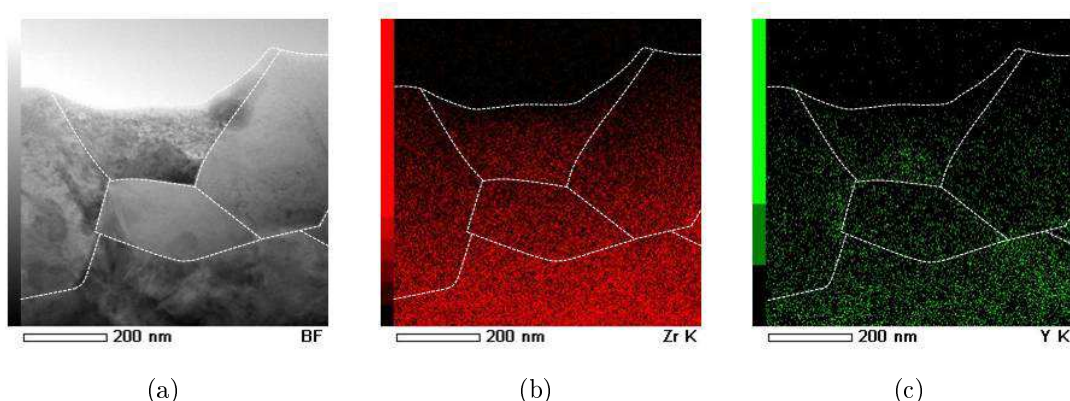


FIGURE 2.18 – Cartographies STEM de la zircone Z3Y frittée à 1450°C

En se basant sur les résultats obtenus dans les chapitres 3 et 4, nous avons choisi d'étudier le composé Z3Y et le composite A25Z3Y sous forme de poudre attritée et de céramiques frittées. Le phénomène de migration de l'yttrium est un phénomène décrit comme activé thermiquement dans la littérature, il n'y a donc pas vraiment de raison pour qu'il soit observé dans les poudres

qui ont subi des calcinations à des températures relativement faibles comparées à celles qui doivent activer le phénomène. Mais nous souhaitons tout de même tenter d'estimer l'état initial de la répartition du dopage dans les poudres. Expérimentalement, cela s'est avéré très compliqué à cause de l'état même des poudres. En effet, pour les cartographies il faut une surface plane et régulière. Or ce n'est évidemment pas le cas lorsque des poudres plus ou moins sphériques se présentent sous forme d'agglomérat. Les cartographies sur les poudres Z3Y et A25Z3Y n'ont donc pas été concluantes. En revanche, nous avons effectué des analyses chimiques locales par pointé dans des particules isolées. Quelque soit l'échantillon, les taux d'yttrium relevés dans les particules de zircone étaient tous plus ou moins proches et cohérents avec la valeur nominale du taux de dopant.

A l'inverse les cartographies réalisées sur les lames minces préparées à partir de nos deux échantillons frittés ont été nettement plus révélatrices. Dans le cas de la zircone Z3Y, nous pouvons voir sur la figure 2.18b qu'il y a un gradient de couleur dans l'image (le bas de la cartographie est plus rouge que la partie haute). Cette différence est due à la géométrie de la lame mince. En effet, la lame mince est plus fine sur les bords et conduit à un signal du zirconium moins fort dans le haut de la cartographie. Ce gradient se retrouve donc logiquement aussi sur la cartographie de l'yttrium (figure 2.18c). Mais hormis ce gradient qui était attendu, nous observons des zones plus riches en yttrium que d'autres. Les zones les plus riches en yttrium se situent principalement le long des joints de grains et ont des tailles très différentes selon les zones ou les directions. En effet, nous observons que ces zones enrichies en yttrium mesurent jusqu'à une centaine de nanomètres le long des joints de grains et une ou plusieurs dizaines de nanomètres vers l'intérieur des grains. Toutes ces observations sont cohérentes avec le phénomène de migration décrit par Matsui [72, 73] ainsi que les résultats qu'il a présentés pour des frittages à des température similaires.

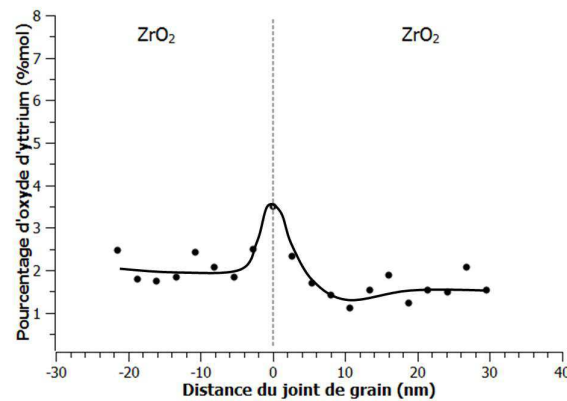


FIGURE 2.19 – Profil de concentration de l'oxyde d'yttrium autour d'un joint de grain dans le composé Z3Y

Afin de quantifier plus précisément cette ségrégation de l'yttrium, des analyses chimiques locales ont été effectuées. Les pointés ont été réalisés sur une longueur de 50nm autour d'un joint de grain. Nous obtenons alors un profil de concentration en oxyde d'yttrium au joint de grain et de chaque côté (figure 2.19). Sur ce profil, nous constatons la présence d'un maximum du taux d'oxyde d'yttrium à 3.5%mol au niveau du joint de grain. En s'éloignant du joint de grain, le pourcentage de dopant diminue sur 4nm avant d'atteindre une valeur de 2%mol qui reste constante dans le grain de gauche. Dans le grain situé à droite du joint de grain, le taux d'oxyde d'yttrium diminue sur 6nm environ mais cette fois pour atteindre une valeur constante

de 1.5%mol. Nous observons donc une ségrégation de l'yttrium au niveau des joints de grains sur une longueur d'environ 10nm dans la zircone Z3Y. Ces résultats sont encore une fois en accord avec ceux présentés par Matsui [72, 73].

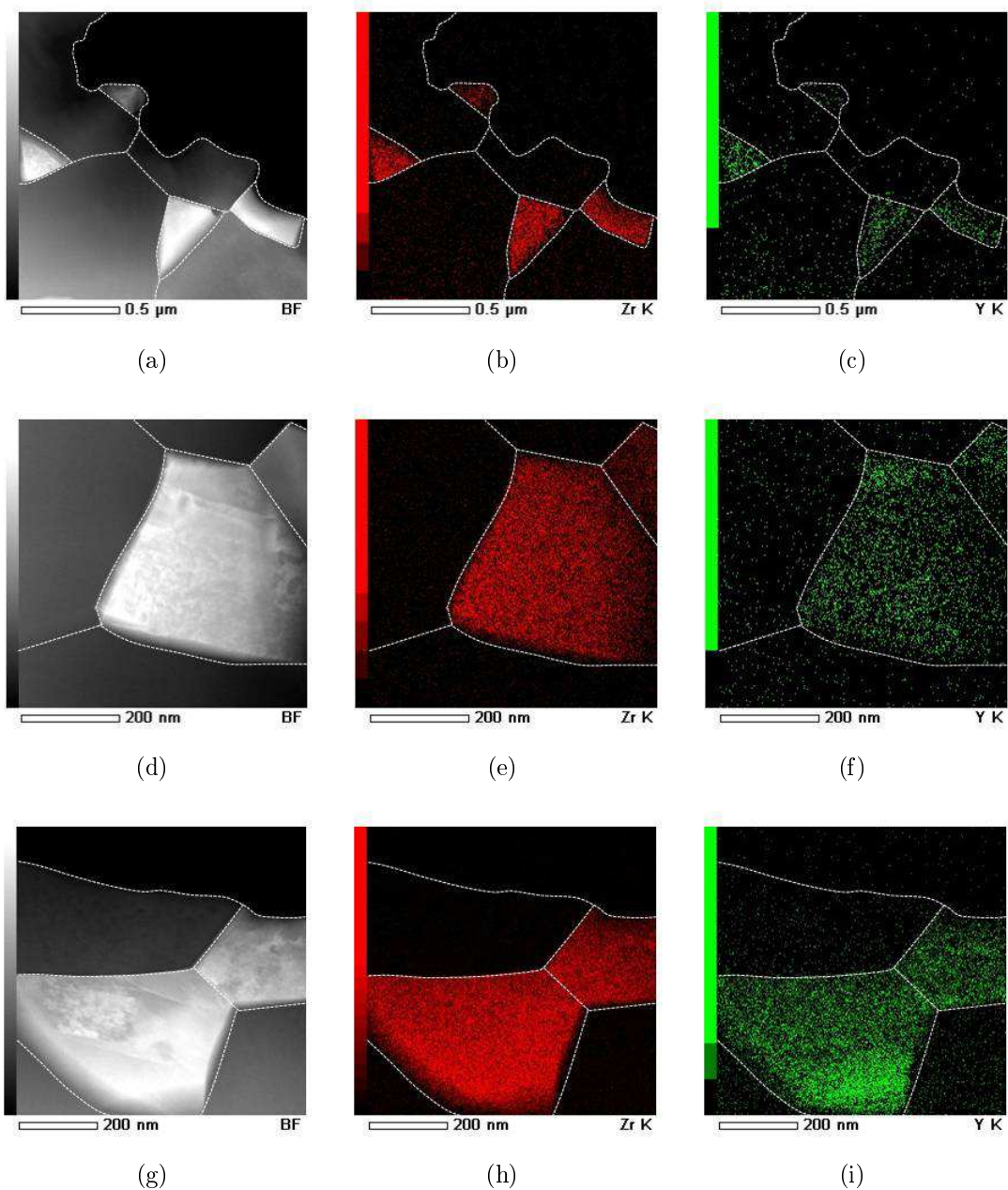


FIGURE 2.20 – Cartographies STEM du composite A25Z3Y fritté à 1500°C

En ce qui concerne le composite A25Z3Y, tout comme pour la zircone Z3Y, il faut tenir compte du signal reçu pour le zirconium afin d'estimer correctement celui de l'yttrium. Dans la première série de cartographie, nous avons voulu observer plusieurs grains de zircone à la fois mais dans le composite A25Z3Y, les grains sont relativement isolés ce qui nous a obligé à cartographier une zone assez vaste (figures 2.20a à 2.20c). De fait, le signal reçu pour l'yttrium est relativement faible. Néanmoins, des zones plus riches en yttrium se distinguent. Dans le but d'obtenir un signal plus précis, nous avons alors choisi de centrer les cartographies sur des grains de zircone. Notamment, sur des grains de zircone présentant des joints de grains communs à la fois avec de l'alumine et de la zircone afin d'effectuer une comparaison. Sur les figures 2.20f

et 2.20i, nous observons nettement une zone enrichie en yttrium le long d'un joint de grain $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. En revanche, aucune zone enrichie en yttrium ne se distingue le long des joints de grains $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$. De plus, nous constatons que les zones enrichies semblent un peu plus étendues dans les grains de zircon de composite.

Nous avons donc choisi de réaliser deux tracés d'analyse chimique dans le composite A25Z3Y plus longs que dans le composé Z3Y, respectivement 270 et 290nm. Dans le premier cas (figures 2.20g à 2.20i), la cartographie montrait une zone très intense le long du joint grain entre alumine et zircon. Nous avons effectué le tracé sur cette zone. Le profil obtenu sur la figure 2.21a est très intéressant. En effet, si nous regardons le profil autour du joint de grain, nous voyons qu'une faible quantité d'yttrium est présente du côté gauche, c'est à dire dans le grain d'alumine et que le taux d'yttrium continue d'augmenter après le joint de grain du côté droit, c'est à dire dans le grain de zircon. Ce résultat inattendu s'explique par un plan incliné présent entre les grains d'alumine et de zircon qui fausse légèrement l'analyse puisque la quantité de zircon analysée évolue dans le plan. Il est donc logique d'observer une augmentation du pourcentage de dopant sur la zone du plan incliné. Après cette augmentation, le taux d'oxyde d'yttrium est égal à environ 5%mol sur presque 50nm en partant du joint de grain. Au-delà, le pourcentage d'oxyde d'yttrium diminue jusqu'à une valeur d'environ 2%mol. La zone de ségrégation de l'yttrium dans ce grain du composite A25Z3Y est donc bien plus étendue que celle observée dans la zircon Z3Y.

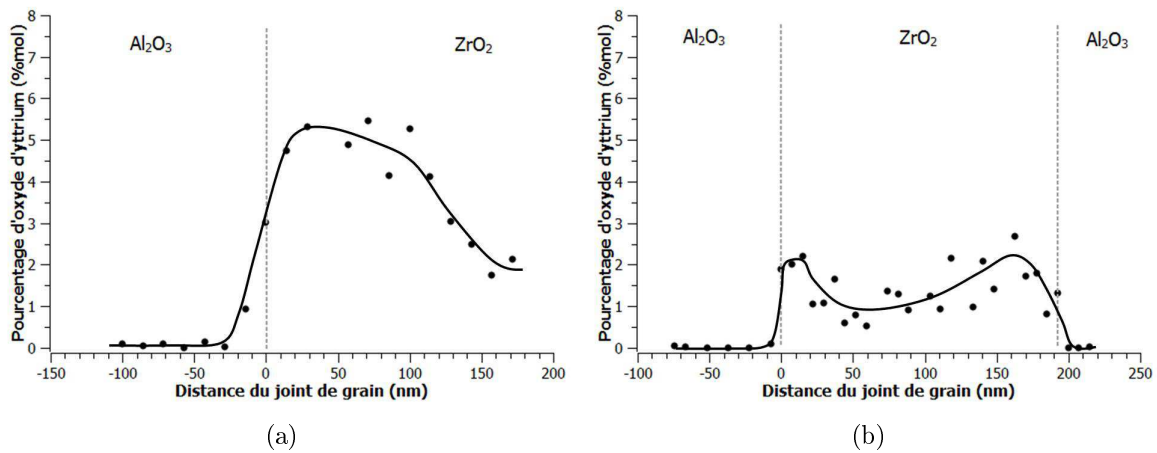


FIGURE 2.21 – Profils de concentration de l'oxyde d'yttrium à travers différents grains de zircon dans le composite A25Z3Y

À l'inverse, dans le second cas, nous avons choisi de traverser de part en part le grain de zircon présent en haut à droite de la figure 2.20g. Sur la cartographie, des variations de la quantité d'yttrium sont visibles mais pas aussi importantes que sur le grain étudié précédemment. Effectivement, sur le profil où les joints de grains se situent respectivement à 0 et un peu avant 200nm, nous observons entre 30 et 120nm environ une zone plus pauvre en yttrium encadrée de deux zones plus riches en yttrium près de chaque joints de grains. Les deux zones enrichies en yttrium ne sont pas de la même largeur et ne présentent pas exactement les mêmes pourcentages.

Ces différentes observations nous prouvent que la ségrégation de l'yttrium s'effectue préférentiellement autour des joints de grains. Les ségrégations d'yttrium sont plus marquées dans le composite A25Z3Y que dans le composé de Z3Y. Cela s'explique par la température de frittage

plus élevée de frittage du composite. Dans le composite, les ségrégations les plus importantes sont observées aux joints de grains $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Afin de conclure définitivement sur ce dernier point, il faudrait évidemment passer plus de temps sur l'observation de différentes compositions frittées à des températures plus ou moins élevées afin de comparer les résultats obtenus selon chaque interface. Mais nous pouvons tout de même noter que ce résultat est en accord avec l'étude présentée par Deville décrite au paragraphe 1.3.3. En effet, dans cette étude Deville et al. [25] observe une transformation partielle d'un grain de zircon et attribuent la résistance d'une partie du grain à la rigidité de la matrice d'alumine. Or, d'après nos résultats, nous pouvons supposer que la ségrégation de l'yttrium aux joints de grains $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ joue aussi un rôle. Si la ségrégation de l'yttrium se produit préférentiellement vers les interfaces $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, les interfaces $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ se trouvent appauvries en yttrium d'où une transformation de phase $t \rightarrow m$ plus facile.

§ 2.3 MÉTHODOLOGIE DES ÉTUDES STRUCTURALES

Les analyses structurales en diffraction des rayons X ont été réalisées sur une anode tournante Rigaku RA-HF18 équipée d'un diffractomètre de haute résolution de géométrie Bragg-Brentano, c'est à dire en réflexion. Cela correspond donc à une analyse de surface avec des rayons pénétrant l'échantillon de quelques microns dans le cas des matériaux étudiés durant ce travail. Les résultats ont été collectés entre 20 et 120° en 2θ à 295K pour la température ambiante. Dans le cas des mesures en températures, des diffractogrammes entre 20 et 120° ont été enregistrés jusqu'à 1500K. Afin de suivre les paramètres de maille de manière plus continue, nous avons suivi les pics (2-16)h et (300)h de l'alumine, les pics (112)t et (200)t de la phase tétragonale et les pics (-111)m et (111)m de la phase monoclinique par pas de 10 ou 50K selon les cas pendant la montée en température.

Les mesures de diffraction des neutrons ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin au sein du CEA Saclay sur un diffractomètre 3T2 avec une géométrie de type Guinier. À la différence de la diffraction des rayons X, la diffraction des neutrons permet d'accéder à une mesure en volume des paramètres structuraux grâce à leur bonne pénétration dans les solides. Les données ont été collectées entre 4.5 et 125° en 2θ à température ambiante.

Ces deux techniques d'analyse permettent donc de mettre en évidence certaines différences de comportement entre surface et volume. Particulièrement, en termes de pourcentage de phase : les composites A10Z0Y et A25Z0Y ont été caractérisés selon les deux méthodes qui donnent des pourcentages de phase différents. Dans le composite A10Z0Y, le pourcentage de phase monoclinique est nul en volume contre 3%_m en surface, alors que dans le composite A25Z0Y le pourcentage de phase monoclinique est de 72%_m en volume contre 65%_m en surface. La combinaison des deux types de diffraction peut donc permettre de rendre compte de la profondeur de transformation $t \rightarrow m$.

2.3.1 Affinement des diffractogrammes

a) Affinement Profil Matching

Dans la procédure de Profil Matching, le profil complet est analysé sans référence à un modèle structural précis. Seuls les paramètres de maille, les paramètres de profil et le groupe d'espace doivent être introduits afin de réaliser l'affinement. Le nombre de coups observés à chaque pas angulaire i du diagramme, c'est à dire l'intensité des pics de diffraction, est modélisé par

l'équation suivante :

$$y_{calc_i} = Y_{b_i} + \sum_{(k=k1)}^{k2} I_k \Omega_{k_i} \quad (2.5)$$

où Y_{b_i} représente le bruit de fond au pas i , $\Omega_{k_i} = \Omega(2\theta_k - 2\theta_i)$ est la fonction décrivant le profil expérimental, et I_k est l'intensité intégrée de la raie k contribuant au pas i .

Les positions des raies sont alors contraintes par les paramètres de maille et les intensités sont déduites du profil expérimental. Cette méthode d'affinement comme première approche permet d'atteindre plusieurs résultats. Cela permet de déterminer la fonction de profil décrivant au mieux les pics de diffraction, d'ajuster le bruit de fond, de corriger les erreurs systématiques (décalage de l'origine, asymétrie, etc..) ainsi que de vérifier le groupe de symétrie et d'affiner les paramètres de maille. Cette méthode de Profil Matching constitue donc une première étape nécessaire permettant ensuite de mener un affinement de structure, de type Rietveld par exemple, dans de bonnes conditions.

De plus, cette méthode a l'avantage de permettre l'affinement d'un profil pour seulement un ou deux pics de diffraction. Cela est utile lorsque nous suivons des pics précis en température. Notamment, cela permet de connaître le pourcentage de phase monoclinique dans la zirconne grâce à la formule de Garvie et Nicholson [36] :

$$\%_{mono} = \frac{I(-111)m + I(111)m}{I(-111)m + I(111)m + I(101)t} \quad (2.6)$$

Nous avons donc appliqué cette étape de Profil Matching sur les diffractogrammes complets afin de préparer les affinements structuraux ainsi que pour les pics de diffraction suivis en température lors des mesures afin de connaître les intensités des pics de diffraction et les paramètres de maille.

b) Affinement Rietveld

Après l'étape d'affinement en Profil Matching, l'analyse structurale des diffractogrammes a été effectuée par la méthode d'affinement Rietveld. Cette méthode de simulation a été proposée par H.M. Rietveld en 1969 et a l'avantage de ne pas considérer les intensités des pics de Bragg individuellement. Mais au contraire, elle permet d'ajuster de manière simultanée l'ensemble du diagramme en prenant en compte les caractéristiques instrumentales, les paramètres structuraux (paramètre de maille, positions atomiques) et les effets microstructuraux (taille de grain, micro-contraintes) pour l'échantillon. Dans le cadre de ce travail, le logiciel d'affinement utilisé est le logiciel Jana2006 développé par Petricek et al. [86].

Les différents types de fonctions utilisées pour décrire la forme des pics de diffraction sont reliés à la grandeur $x = \theta - \theta_h$. La différence de la position réelle avec la position attendue du pic de diffraction h . Jana2006 permet d'utiliser trois possibilités de profils. La fonction gaussienne est exprimée par l'expression suivante :

$$G(x) = a_G \exp -x^2/2b_G^2 \quad (2.7)$$

Avec les coefficients a_G et b_G qui s'expriment en fonction de la largeur à mi-hauteur (FWHM) nommée H_G :

$$a_G = \frac{2}{H_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (2.8) \quad b_G^2 = \frac{H_G^2}{8 \ln 2} \quad (2.9)$$

La fonction Lorentzienne s'exprime quant à elle par la formule suivante :

$$L(x) = \frac{a_L}{1 + \left(\frac{2x}{b_L}\right)^2} \quad (2.10)$$

De la même manière que pour la fonction Gaussienne, les coefficients a_L et b_L s'expriment en fonction de la largeur :

$$a_L = \frac{2}{\pi H_L} \quad (2.11) \quad b_L = H_L \quad (2.12)$$

Enfin, la fonction Pseudo-Voigt qui possède à la fois une partie Gaussienne et une partie Lorentzienne :

$$pV(x) = \eta L(X) + (1 - \eta)G(x) \quad (2.13)$$

La largeur à mi-hauteur est alors le résultat d'une combinaison des largeurs H_G et H_L calculées précédemment :

$$H = (H_G^5 + 2.69269H_G^4H_L + 2.42843H_G^3H_L^2 + 4.47163H_G^2H_L^3 + 0.07842H_GH_L^4 + H_L^5)^{1/5} \quad (2.14)$$

La valeur η représente le paramètre des mélanges de chaque fonction :

$$\eta = 1.36603 \cdot \frac{H_L}{H} - 0.47719 \cdot \left(\frac{H_L}{H}\right)^2 + 0.11116 \cdot \left(\frac{H_L}{H}\right)^3 \quad (2.15)$$

Afin d'estimer la qualité des affinements, Jana2006 propose différents facteurs d'accord : le facteur d'accord R_p :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_i y_i(obs)} \cdot 100 \quad (2.16)$$

Avec i chaque point du profil, $y_i(obs)$ et $y_i(calc)$ les intensités observées et calculées respectivement. Le facteur d'accord R pondéré :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum_i w_i y_i(obs)^2}} \cdot 100 \quad (2.17)$$

Où les pondérations sont calculées à partir des incertitudes sur les intensités du profil :

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2 y_i(obs)} \quad (2.18)$$

Le facteur d'accord expérimental R_{exp} s'exprime alors comme suit :

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i y_i(obs)^2}{n - p}}^{-1} \cdot 100 \quad (2.19)$$

Avec n le nombre de points dans le profil et p le nombre de paramètres affinés. En pratique $n \gg p$, R_{exp} correspond donc à une mesure de la qualité expérimentale du profil. Et enfin la qualité de l'affinement est donnée par la relation entre les facteurs d'accord pondéré R_{wp} et expérimental R_{exp} :

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.20)$$

Expérimentalement, nous constatons qu'un profil Lorentzien permet d'obtenir les meilleurs facteurs d'accords pour les poudres de composés et composites. À l'inverse, un profil pseudo-Voigt donne de meilleurs résultats pour les céramiques frittées. Les affinements structuraux Rietveld des échantillons étudiés durant ce travail ont tous pu être menés à bien, excepté certains cas précis. Dans certains échantillons présentant une phase pouvant être assimilée à la phase rhomboédrique de la zircone dont la structure n'est pas connue, le Profil Matching permet d'obtenir de meilleurs facteurs d'accords que les affinements Rietveld.

De plus, malgré l'efficacité des affinements Rietveld, il n'est pas toujours possible d'obtenir des résultats très précis, notamment pour les pourcentages de phase. Certaines difficultés d'affinements sont intrinsèques aux matériaux eux-mêmes. C'est le cas de la zircone pour laquelle il est très difficile d'estimer les pourcentages de phase tétragonale et cubique l'un par rapport à l'autre. En effet, la phase cubique présente un nombre restreint de raies de diffraction qui sont souvent situées aux mêmes angles de Bragg que celles de la phase tétragonale. Par ailleurs, la présence d'alumine en grande quantité dans les composites va aussi compliquer l'affinement des pourcentages de phase puisque les pics de diffraction de l'alumine sont très intenses comparés à ceux de la zircone. Donc, malgré la qualité des données collectées sur l'anode tournante, la précision obtenue pour les pourcentages de phase tétragonale et cubique n'est pas optimale.

2.3.2 Calcul des macro-contraintes

Nous pouvons quantifier les macro-contraintes moyennes subies par chaque phase du composite, à partir des déformations selon l'axe a et selon l'axe c. En effet, d'après Alexander et al. [1] la contrainte moyenne appliquée à chaque phase du composite peut être obtenue par l'équation suivante :

$$\epsilon = \frac{1}{3} * \sum_1^3 (a_{i,constraint} - a_{i,reference}) \quad (2.21)$$

Avec a/c_{ZTA} représentent les paramètres de maille dans le composite alors que a/c_{libre} représentent les paramètres de maille libres des différentes phases. On peut ensuite convertir les contraintes moyennes en tensions grâce à la loi de Hooke :

$$\sigma = \epsilon * \frac{E}{1 - 2\nu} \quad (2.22)$$

Avec E le module d'Young et ν le coefficient de Poisson des phases étudiées. Il faut noter que les composés en poudres ou frittés peuvent être pris comme référence libre. Les deux types de références sont reportés dans la littérature. Il est évident que les paramètres de maille des poudres sont ceux qui représentent le mieux des paramètres libres. Mais en ce qui concerne la zircone, les phases en présence ne sont pas les mêmes dans les poudres ou dans les composés et composites frittés. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de comparer les différentes compositions de poudre à poudre ou de fritté à fritté.

Cette méthode a aussi été appliquée pour déterminer les contraintes apparus lors du frittage des composés en prenant comme référence de paramètres libres, les paramètres de maille des poudres de composés.

2.3.3 Analyse de Williamson-Hall

a) Théorie de l'analyse de Williamson-Hall

Dans le cas d'un effet de taille pure, l'élargissement des pics peut être décrit par la loi de Scherrer :

$$\beta_{size} = \frac{\lambda}{L * \cos\theta} \quad (2.23)$$

Avec λ la longueur d'onde (ici 1.54051 Å), L la taille de cristallites et θ l'angle de diffraction. L'existence de contraintes inhomogènes conduit à un élargissement des pics β_{strain} :

$$\beta_{strain} = 4\epsilon \tan\theta \quad (2.24)$$

L'analyse de Williamson-Hall est basée sur l'hypothèse que l'élargissement expérimental est une somme de ces deux types d'élargissement.

$$\beta_{tot} = \beta_{size} + \beta_{strain} = 4\epsilon \tan\theta + \frac{\lambda}{L * \cos\theta} \quad (2.25)$$

soit :

$$\beta_{tot} * \cos\theta = 4\epsilon \sin\theta + \frac{\lambda}{L} \quad (2.26)$$

Tracer $\beta_{tot} * \cos\theta$ en fonction $\sin\theta$ permet alors de séparer les effets liés à la taille de cristallite et aux micro-contraintes. La pente de la courbe donne la valeur des micro-contraintes et l'ordonnée à l'origine permet de déterminer la taille de cristallite si celle-ci est nanométrique [105].

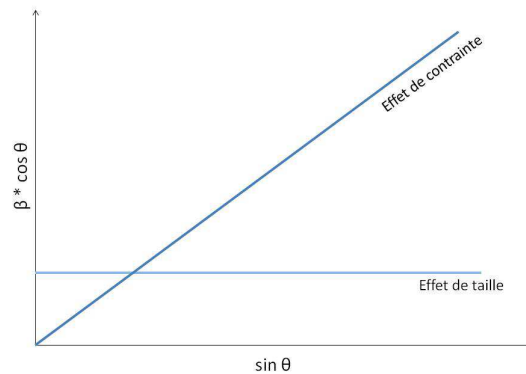


FIGURE 2.22 – Représentation schématisée des différentes contributions à l'analyse de Williamson-Hall

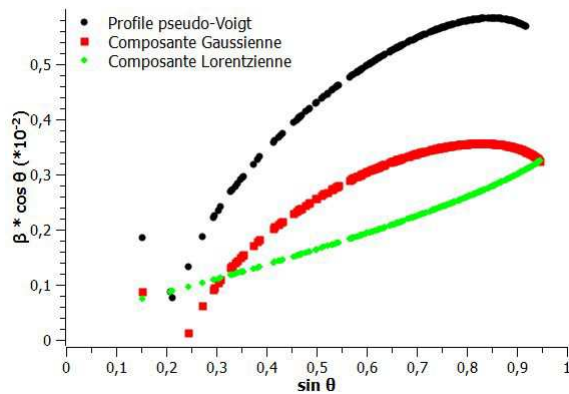
Depuis cette équation, d'autres modèles de courbes de Williamson-Hall ont été développés [104] pour pouvoir décrire différents phénomènes. Par exemple, une approche prenant en compte l'anisotropie des micro-contraintes selon les différentes familles de plans hkl a été mise au point. En ce qui concerne ce travail, le modèle initial supposant une isotropie des micro-contraintes a été utilisé puisque aucune anisotropie n'a été détectée.

A ma demande, le professeur V. Petricek, développeur du logiciel Jana2006, a mis au point une option permettant de réaliser cette analyse notamment en corrigeant la résolution instrumentale de l'appareil et en prenant en compte la largeur intégrale des pics plutôt que la largeur à mi-hauteur.

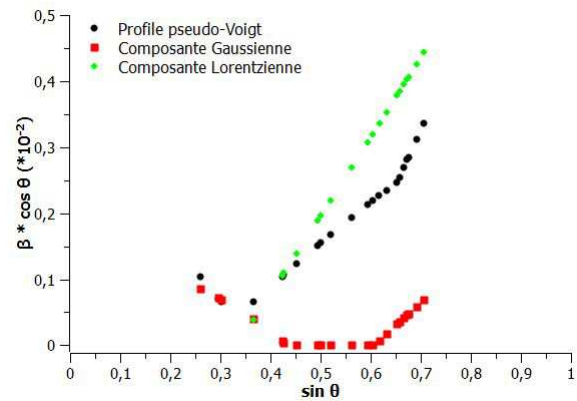
b) Limite de la théorie

En pratique, le fait que les profils utilisés pour les poudres ou les céramiques frittées ne soient pas les mêmes complique l'étude et la comparaison de certains résultats. En effet, le profil Lorentzien utilisé pour les poudres donne toujours des courbes de Williamson-Hall linéaires dont on peut extraire les valeurs de taille de cristallite et de micro-contraintes. En revanche, le profil pseudo-Voigt utilisé dans le cas des céramiques frittées est une somme des composantes Gaussienne et Lorentzienne pondérée par un facteur de mélange. Or les deux composantes ne sont pas toujours linéaires et le facteur de mélange peut varier avec l'angle de diffraction. Par conséquent, il est possible d'observer différentes contributions aux courbes de Williamson-Hall selon l'angle de diffraction et des évolutions non linéaires qui ne permettent pas d'accéder aux tailles de cristallites et aux micro-contraintes.

Parmi les cas où les courbes de Williamson-Hall sont non-linéaires, tous ne s'expliquent pas de la même manière. En effet, dans certains cas, la courbe de Williamson-Hall obtenue pour un profil pseudo-Voigt est un mélange d'une composante non-linéaire et d'une composante linéaire. Par exemple, dans la Z0Y à 300K, la composante Gaussienne n'est pas linéaire alors que la composante Lorentzienne l'est. Donc la courbe de Williamson-Hall totale a le même aspect que la courbe de composante Gaussienne et n'est pas linéaire (figure 2.23a). Mais une combinaison des deux composantes de la pseudo-Voigt selon l'angle de diffraction peut aussi être observée, comme dans le cas de la phase tétragonale de la zirconne Z3Y à 500K. Nous pouvons voir qu'aux faibles angles de diffraction la composante majoritaire est Gaussienne alors qu'aux forts angles de diffraction la composante Lorentzienne est majoritaire (figure 2.23b).



(a) Phase monoclinique de la zirconne Z0Y



(b) Phase tétragonale de la zirconne Z3Y vieillie

FIGURE 2.23 – Courbes de Williamson-Hall obtenues à partir du profil pseudo-Voigt, de la composante Gaussienne et de la composante Lorentzienne

La non-linéarité des courbes de Williamson-Hall signifie que nous avons atteint les limites de cette méthode. En effet, cette analyse est basée sur l'hypothèse que les deux seules causes d'élargissement à intervenir sont l'effet de taille et l'effet de contrainte. Il semble pourtant que dans notre travail, d'autres causes d'élargissement apparaissent. Nous pouvons penser par exemple que la présence de phase monoclinique est une des raisons qui peut expliquer ces résultats puisque celle-ci s'accompagne souvent de la création de dislocations et d'autres types de défauts. Dans la suite de ce travail, seuls les résultats linéaires dont les valeurs de taille de cristallites et de micro-contraintes ont pu être extraites avec certitude seront présentés.

Nous pouvons aussi noter que dans la grande majorité des cas, lorsque la courbe de Williamson-Hall obtenue pour le profil pseudo-Voigt n'est pas linéaire, la courbe de la composante Lorentzienne est, elle, linéaire. Mais, même si il est possible d'obtenir une valeur de pente pour cette courbe, le sens physique de cette mesure reste très problématique.

§ 2.4 CONCLUSIONS

Au cours de ce chapitre nous avons d'abord pu constater que les particules initiales de zirconium contenant de 0 à 3%mol d'oxyde d'yttrium sont sphériques et ont une taille moyenne de 30nm. Les particules d'alumine quant à elles sont de formes vermiculaires et ont une taille de 250nm environ. Les particules de zirconium sont toutes formées d'une seule cristallite, alors que dans l'alumine certaines particules sont constituées de plusieurs cristallites.

Ensuite, nous avons vu que le processus mis en place permet d'obtenir des composites avec des densités relatives supérieures à 99% et des microstructures fines et homogènes. Puisque l'objectif est d'obtenir la microstructure la plus fine possible tout en atteignant une densité maximale, les études croisées des densités relatives et des microstructures permettent de déterminer la température optimale de frittage selon les compositions en termes de densité et de taille de grain. À partir de 25%mol de zirconium, il serait envisageable de fritter les composites à 1450°C au lieu de 1500°C. Pourtant avant de conclure sur ce point, il faut d'une part prendre en compte les résultats des caractérisations mécaniques réalisées sur ces compositions frittées à différentes températures. D'autre part, afin de pouvoir étudier les influences de la composition sur les diverses propriétés structurales ou mécaniques, il est nécessaire de conserver ce paramètre constant dans les diverses expériences. Tous les frittages ont donc été effectués à 1500°C.

Par la suite, l'étude en surface de la microstructure en fonction de la composition a montré que la taille de grain des deux phases en présence est dépendante de la quantité de zirconium dans le composite. La taille de grain l'alumine diminue de manière non-linéaire alors que la taille de grain de la zirconium augmente linéairement avec le taux de zirconium (figure 2.24). En revanche, le dopage en oxyde d'yttrium n'influence quasiment pas les tailles de grain de l'alumine et de la zirconium. L'étude en volume de la microstructure du composite A25Z3Y, nous permet de confirmer l'homogénéité de la dispersion des inclusions de zirconium et la composition du composite grâce à l'analyse quantitative de phase.

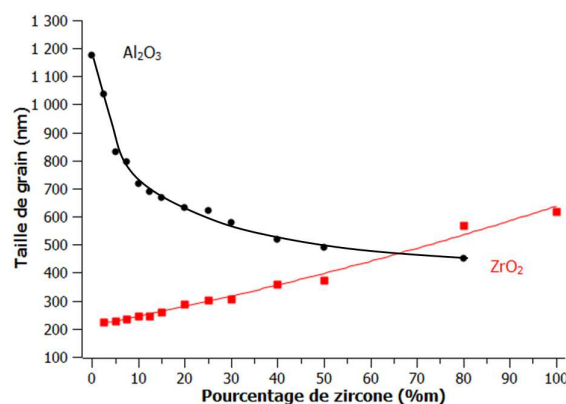


FIGURE 2.24 – Évolution de la taille de grain dans les composites alumine-zirconium

Enfin, les analyses chimiques réalisées sur la zirconium Z3Y et sur le composite A25Z3Y démontrent la ségrégation de l'yttrium durant le frittage. Nous observons une ségrégation plus

significative dans le composite que dans le composé. Cette différence peut s'expliquer de différentes manières. D'une part, le composite est fritté à une température plus élevée et d'autre part, il semble que la présence d'alumine ait une influence sur le phénomène puisque la ségrégation de l'yttrium se produit préférentiellement aux joints de grains $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Il faudrait étudier différentes compositions frittées à différentes températures de manière systématique pour pouvoir conclure sur l'influence de chaque phénomène.

- CHAPITRE 3 -

ÉTUDE DES ÉVOLUTIONS STRUCTURALES DES COMPOSÉS ALUMINE ET ZIRCONES YTTRIÉS

Ce chapitre sera consacré à l'étude des propriétés structurales des composés d'alumine et de zircons purs ou yttrifiés. Nous décrirons l'influence des différentes étapes du processus de fabrication telles que l'attrition ou le frittage, ainsi que l'influence du dopage des zircons. Pour cela les phases en présence, les paramètres de maille ainsi que les micro-contraintes seront systématiquement déterminés. Cela nous permettra de comprendre les effets des tailles de cristallites et du dopage à l'oxyde d'yttrium sur les paramètres structuraux de la zirconite ainsi que sur la stabilité des phases en présence. Un échantillon d'alumine a été étudié sous forme de poudre et de fritté à température ambiante. Le comportement de l'alumine frittée a aussi été suivi en température jusqu'à 1500K. Des échantillons de zirconite contenant de 0 à 8%mol d'oxyde d'yttrium ont tous été caractérisés sous forme de poudre à température ambiante. Les zircons Z0Y, Z3Y et Z8Y frittés ont aussi été étudiés entre 300 et 1500K. Les différents résultats concernant les positions atomiques ainsi que les longueurs de liaisons inter-atomiques des composés sont présentés dans l'annexe B.

§ 3.1 L'ALUMINE

3.1.1 La poudre brute d'alumine

a) Les phases en présence

Le diffractogramme de la poudre d'alumine brute synthétisée via le processus Nanoe montre une alumine cristallisée en phase α .

b) Les paramètres de mailles

Les paramètres de maille mesurés de l'alumine sous forme de poudre sont reportés dans le tableau 3.1 et sont en accord avec les valeurs relevées dans la littérature.

c) Les tailles de cristallites et les micro-contraintes

L'étude de Williamson-Hall indique une taille de cristallite autour de 130nm. Cette taille est plus faible que la taille moyenne de particules d'environ 250nm mesurée au microscope électronique à balayage lors de l'observation des poudres de départ. Mais comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2, les particules d'alumine attritée étaient parfois constituées de deux cristallites. Bien que les observations de telles particules soient restées ponctuelles, il est donc possible qu'une grande partie de la poudre d'alumine soit présente sous cette forme. Les micro-contraintes dans la poudre d'alumine sont quasi-nulles ($\epsilon = 0.0002\%$).

3.1.2 La poudre d'alumine attritée

Comme cela a été présenté au cours du chapitre 2, le processus de mise en forme des poudres de Nanoe comprend une étape de broyage à très haute énergie qui pourrait modifier l'état initial de la poudre d'alumine. Pour s'en assurer, la poudre d'alumine attritée a elle aussi été étudiée en diffraction. Les paramètres de maille, les micro-contraintes ainsi que les tailles de cristallites sont reportés dans le tableau 3.1. Contrairement à ce qu'on pouvait supposer, l'attrition ne semble avoir que très peu d'impact sur la poudre d'alumine. En effet, les paramètres de maille sont quasiment identiques, et bien qu'une légère augmentation des micro-contraintes soit observée par rapport à la poudre brute, elles restent quasi-nulles. Nous pouvons aussi noter que l'étape d'attrition a entraîné une légère diminution de la taille de cristallite de l'alumine d'après l'analyse de Williamson-Hall. Mais l'ordre de grandeur reste celui de la centaine de nanomètres. Cela est encore une fois cohérent avec les observations faites au chapitre 2.

	Alumine en poudre	Alumine attritée	Alumine frittée
Paramètres de maille (Å)	a = 4.7574 c = 12.9872	a = 4.7575 c = 12.9877	a = 4.7592 c = 12.9972
Volumes de maille (Å ³)	254.56	254.58	254.95
Tailles de cristallite (nm)	133	98	-
Micro-contraintes (%)	0.0002	0.0008	0.0009

Tableau 3.1 – Paramètres de maille et résultats de l'analyse de Williamson-Hall de l'alumine selon les étapes du processus

3.1.3 L'alumine frittée

L'alumine frittée tout comme la poudre est elle aussi en phase α et le reste quelles que soient les conditions d'étude en température puisque c'est la phase stable de l'alumine.

a) L'alumine frittée à température ambiante

i) Paramètres de maille

Les paramètres de maille de l'alumine frittée sont aussi reportés dans le tableau 3.1. Nous observons une augmentation significative du volume de maille de l'alumine en passant de la poudre au fritté. Des contraintes apparaissent donc durant le frittage, en l'occurrence des tensions qui sont égales à 380MPa. Les paramètres de maille du fritté sont en accord avec ceux relevés dans la littérature.

ii) Les micro-contraintes

Tout comme dans les poudres brute et attritée, l'alumine frittée ne présente pas de micro-contraintes significatives (tableau 3.1). L'alumine frittée n'est plus du tout nanométrique, l'analyse de Williamson-Hall ne permet donc pas d'accéder à la taille de cristallite.

b) L'alumine frittée en température

Dans le but d'étudier le comportement structural de l'alumine en température, des diffractogrammes entre 20 et 120° ont été enregistrés à 300, 500, 750, 1000, 1250 et 1500K durant la montée, et à 1000, 500 et 300K pendant la descente en température. Afin de suivre les paramètres de maille de manière plus continue, nous avons suivi les pics (2-16)h et (300)h de l'alumine tous les 50K.

i) Les paramètres de maille

Les paramètres et le volume de maille augmentent de manière monotone avec la température (figure 3.1). Ils suivent exactement les mêmes évolutions durant la montée et la descente en température. L'alumine a donc un comportement réversible en température.

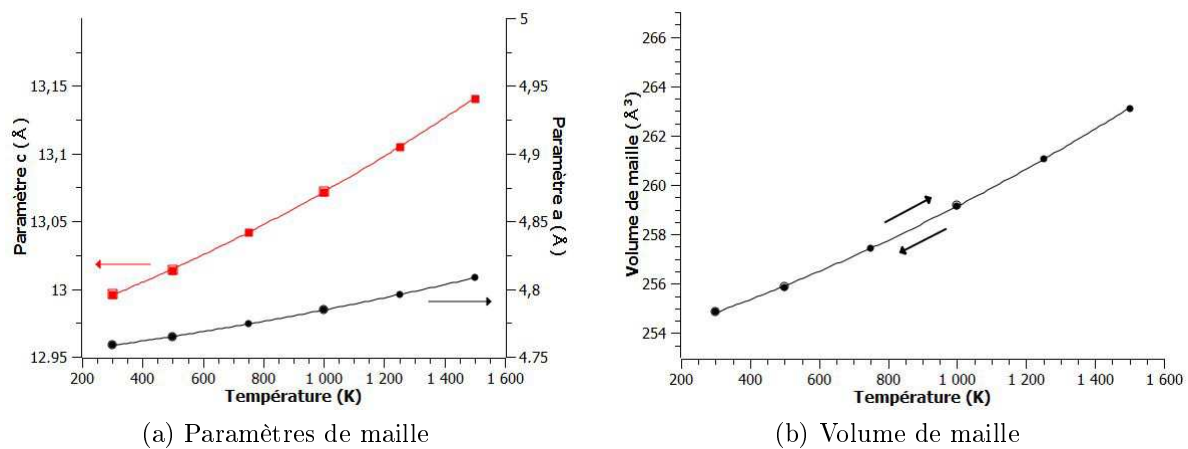


FIGURE 3.1 – Évolution des paramètres de maille de l'alumine en fonction de la température

ii) Les micro-contraintes

Les micro-contraintes présentes dans le composé d'alumine fritté ne sont pas significatives à température ambiante et le restent tout au long de la montée et de la descente en température. Elles n'ont pas été représentées ici.

§ 3.2 CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES DES ZIRCONES YTTRIÉES

3.2.1 Les nanopoudres de zircon

a) Les phases en présence

Les affinements Rietveld donnent accès aux pourcentages de phase en présence qui sont représentés sur la figure 3.2. Dans la zircon pure, un mélange de 6%*m* de phase tétragonale et 94%*m* de phase monoclinique est présent. Entre 0 et 3%*mol*, les taux de ces deux phases s'inversent complètement pour saturer ensuite jusqu'à 5%*mol* d'oxyde d'yttrium. Au-delà, la phase cubique apparaît au détriment de la phase tétragonale.

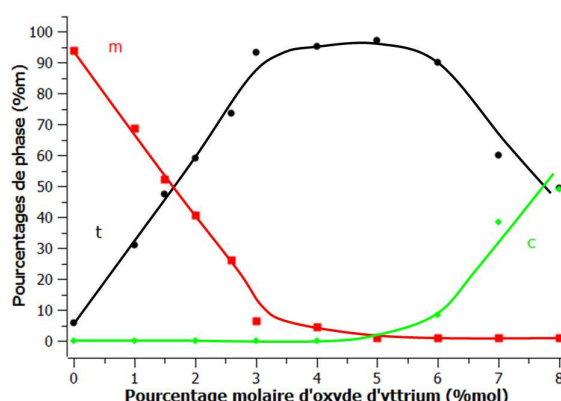


FIGURE 3.2 – Évolution des pourcentages de phases dans les poudres de zircon en fonction du taux d'oxyde d'yttrium

b) Les paramètres de maille

Les paramètres, les volumes de maille et la tétragonalité de chaque phase de la zircon ont été regroupés dans la figure 3.3. Le paramètre *a* de la phase tétragonale augmente et le paramètre *c* diminue entre 0 et 8%*mol* d'oxyde d'yttrium. Cela se traduit par une tétragonalité en diminution entre 0 et 8%*mol*, donc une stabilisation de la phase tétragonale qui se rapproche de la phase cubique. Nous pouvons tout de même noter que la tétragonalité n'évolue pas de manière linéaire : une rupture de pentes est présente entre 3 et 5%*mol* d'oxyde d'yttrium. Le volume de maille tétragonale augmente entre 0 et 8%*mol*. Cette augmentation est une évolution cohérente avec l'effet de la substitution du zirconium par l'yttrium.

Les paramètres et le volume de maille monoclinique augmentent de 0 à 3%*mol*. En ce qui concerne la phase cubique, les paramètres de maille augmentent eux aussi entre 6 et 8%*mol*. Il faut souligner le fait que les volumes de maille des phases tétragonale et cubique sont très

proches. Nous pouvons donc penser que la présence simultanée des deux phases ne devrait pas avoir beaucoup d'influence en termes de contraintes homogènes ou inhomogènes. Les valeurs de paramètres de maille observées expérimentalement pour les phases tétragonale, monoclinique et cubique sont en accord avec celles que l'on peut trouver dans la littérature au sujet des poudres selon le taux de stabilisant.

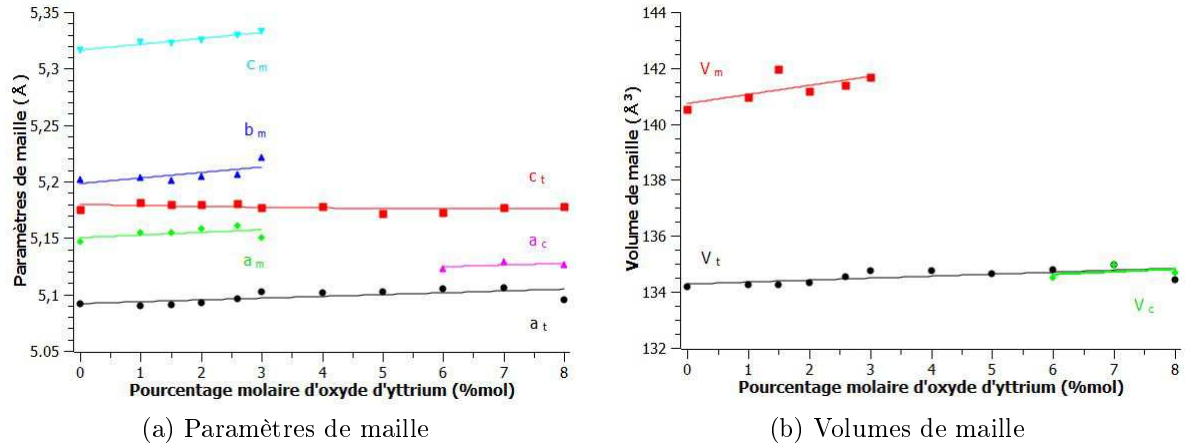


FIGURE 3.3 – Évolution des paramètres de maille de la zirconite en poudre en fonction du taux d'oxyde d'yttrium

c) Les tailles de cristallites et les micro-contraintes

Comme nous nous y attendions, les tailles de cristallites obtenues par diffraction sont en accord avec les tailles de particules mesurées par microscopie électronique à balayage ou en transmission puisque chaque particule est formée d'une cristallite. La taille de cristallite de la phase tétragonale est inférieure à 10nm dans les zircons Z0Y et Z0.5Y et augmente jusqu'à 20nm dans la zirconite Z1Y (figure 3.4a). Elle reste ensuite constante jusqu'à 4%mol d'oxyde d'yttrium puis diminue jusqu'à 8%mol pour atteindre 11nm. La taille de cristallite de la phase monoclinique diminue légèrement, passant de 26 à 19nm entre 0 et 3%mol d'oxyde d'yttrium. La taille de cristallite de la phase cubique diminue quant à elle de 12 à 8nm entre 6 et 8%mol d'oxyde d'yttrium.

Les micro-contraintes sont toutes globalement des tractions dans la gamme de dopage étudiée à l'exception notable de la phase tétragonale qui passe rapidement entre 0 et 1%mol d'oxyde d'yttrium d'une forte valeur de compression à une valeur de traction pratiquement constante

ensuite (figure 3.4b).

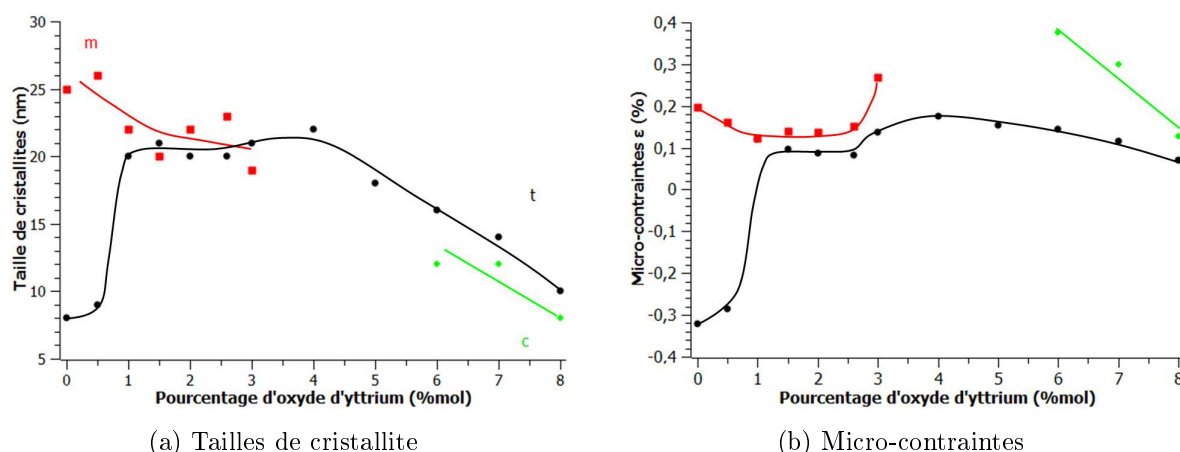


FIGURE 3.4 – Analyse de Williamson-Hall des nanopoudres de zircone en fonction du taux d'oxyde d'yttrium

d) Influence d'une calcination sur les poudres brutes

Afin d'étudier l'influence d'une calcination des poudres brutes de zircone sur les micro-contraintes et sur les phases en présence, notamment pour savoir si cela pourrait diminuer les micro-contraintes observées, les poudres brutes Z1.5Y et Z3Y ont subi différents traitements thermiques. Le premier, une calcination à 400°C pendant 10h et le second une calcination à 1000°C pendant 10h. Les résultats de la zircone Z1.5Y sont regroupés dans le tableau 3.2 et ceux de la zircone Z3Y dans le tableau 3.3.

		Z1.5Y poudre brute	Z1.5Y poudre calcinée à 400°C	Z1.5Y poudre calcinée à 1000°C
Pourcentages de phase (%m)	Tétragonale	67.4	64.4	54.6
	Monoclinique	32.6	35.6	45.5
Paramètres de maille (Å et Å ³)	Tétragonale	a = 5091	a = 5.091	a = 5.089
		c = 5.180	c = 5.181	c = 5.181
	Monoclinique	V = 134.2	V = 134.3	V = 134.2
		a = 5.155	a = 5.157	a = 5.149
b = 5.201	b = 5.207	b = 5.200		
c = 5.323	c = 5.322	c = 5.318		
V = 141.9	V = 141.1	V = 140.6		
Tailles de cristallite (nm)	Tétragonale	21	21	71
	Monoclinique	20	22	71
Micro-contraintes (%)	Tétragonale	0.09	0.08	0.10
	Monoclinique	0.13	0.06	0.19

Tableau 3.2 – Caractéristiques des poudres Z1.5Y selon le traitement thermique

Les poudres Z1.5Y brute et calcinée à 400°C sont très proches l'une de l'autre tant au niveau des pourcentages de phase que des paramètres de maille et de la taille de cristallites. Les micro-contraintes sur la phase tétragonale n'ont pas évolué. En revanche, les micro-contraintes subies par la phase monoclinique ont diminué de moitié avec la calcination.

Dans la poudre Z1.5Y calcinée à 1000°C, les tailles de cristallites ont nettement augmenté. Le pourcentage de phase monoclinique a augmenté d'environ 10%_m au détriment de la phase tétragonale. Les paramètres de maille de la phase monoclinique ont diminué alors que ceux de la phase tétragonale restent identiques. Les micro-contraintes sur les deux phases ont augmenté.

		Z3Y poudre brute	Z3Y poudre calcinée à 400°C	Z3Y poudre calcinée à 1000°C
Pourcentages de phase (% _m)	Tétragonale	93.4	93.7	97.7
	Monoclinique	6.6	6.3	2.3
Paramètres de maille (Å et Å ³)	Tétragonale	a=5.102 c = 5.177 V = 134.8	a=5.102 c = 5.176 V = 134.7	a=5.100 c = 5.178 V = 134.7
	Monoclinique	a = 5.150 b = 5.221 c = 5.333 V = 141.7	a = 5.151 b = 5.217 c = 5.322 V = 141.7	n.m.
Tailles de cristallite (nm)	Tétragonale	21	21	44
	Monoclinique	19	17	n.m.
Micro-contraintes (%)	Tétragonale	0.13	0.13	0.08
	Monoclinique	0.26	0.16	n.m.

Tableau 3.3 – Caractéristiques des poudres Z3Y selon le traitement thermique

Si nous comparons les poudres Z3Y brute et calcinée à 400°C, nous voyons cette fois encore que les tailles de cristallites, les pourcentages de phase, ainsi que les paramètres de maille n'ont quasiment pas évolué. Les micro-contraintes sur la phase tétragonale sont restées les mêmes alors que celles sur la phase monoclinique ont diminué. En revanche, dans la poudre Z3Y calcinée à 1000°C, le pourcentage de phase monoclinique a diminué jusqu'à 2%_m. Cela ne permet ni de déterminer les paramètres de maille avec précision, ni d'appliquer l'analyse de Williamson-Hall. Nous pouvons tout de même voir que les micro-contraintes sur la phase tétragonale ont diminué avec la calcination à 1000°C.

Afin de tester l'influence de la calcination sur la répartition de l'yttrium dans la zircone Z8Y, la poudre brute Z8Y a subi une calcination à 1000°C pendant 10h. L'hypothèse de départ était qu'une température de calcination plus élevée permettrait d'atteindre une meilleure homogénéité de l'yttrium dans la zircone et donc d'obtenir une zircone Z8Y qui serait complètement en phase cubique. Les résultats obtenus ne confirment pas totalement cette hypothèse. À la précision de la mesure, aucune évolution des pourcentages de phase ne se distingue. En revanche, les paramètres de maille de la phase tétragonale présentent une évolution intéressante. En effet, la calcination entraîne une diminution significative de la tétragonalité, qui passe de 1.0161 à 1.0094. Cette tendance de la tétragonalité à tendre vers 1 traduit la stabilisation de la phase tétragonale par rapport à la phase cubique.

3.2.2 Nanopoudres de zircone attritées

Afin d'étudier l'influence de l'attrition sur les poudres brutes de zircone, les zircons Z3Y et Z8Y ont subi le processus tout entier. Les résultats de la zircone Z3Y sont reportés dans le tableau 3.4. L'attrition entraîne un très net changement des pourcentages de phase présente. Le pourcentage de phase tétragonale a largement diminué au profit de la phase monoclinique

pour arriver à un mélange à environ 50/50. Nous observons aussi des variations des paramètres de maille. L'attrition ne modifie quasiment pas les micro-contraintes de la phase tétragonale dans la poudre de zircon Z3Y. En revanche, les micro-contraintes sur la phase monoclinique ont assez nettement diminué. Ce résultat est cohérent avec l'augmentation du pourcentage de phase monoclinique. Nous pouvons aussi noter que l'attrition a légèrement diminué la taille de cristallites des phases tétragonale et monoclinique. Mais celles-ci restent cohérentes avec les distributions de taille de particules observées durant le chapitre 2.

		Z3Y poudre brute	Z3Y poudre attritée
Pourcentages de phase (%m)	Tétragonale	93.4	48.1
	Monoclinique	6.6	51.9
Paramètres de maille (Å et Å ³)	Tétragonale	a = 5.102 c = 5.177 V = 134.8	a = 5.094 c = 5.167 c = 134.1
	Monoclinique	a = 5.150 b = 5.221 c = 5.333 V = 141.7	a = 5.161 b = 5.198 c = 5.321 V = 141.0
Tailles de cristallite (nm)	Tétragonale	21	14
	Monoclinique	19	16
Micro-contraintes (%)	Tétragonale	0.13	0.12
	Monoclinique	0.26	0.16

Tableau 3.4 – Caractéristiques des poudres Z3Y brute et attritée

L'attrition de la zircon Z8Y entraîne une forte augmentation des micro-contraintes sur les phases cubique et tétragonale (tableau 3.5) ainsi qu'une diminution de la taille de cristallites de la phase cubique. Expérimentalement, cela entraîne un élargissement des pics qui empêche d'obtenir un affinement Rietveld d'une grande précision. Il semble que les pourcentages de phase et les paramètres de maille ne soient pas modifiés de manière significative par l'attrition. La phase monoclinique est présente en très faible quantité. Ces paramètres n'ont donc pas été reportés dans le tableau 3.5.

		Z8Y poudre brute	Z8Y poudre attritée
Tailles de cristallite (nm)	Tétragonale	10	11
	Cubique	8	3
Micro-contraintes (%)	Tétragonale	0.06	0.38
	Cubique	0.13	-0.42

Tableau 3.5 – Caractéristiques des poudres Z8Y brute et attritée

3.2.3 Les zircons frittés

a) À température ambiante

i) Les phases en présence

Les différents résultats sont représentés schématiquement sur la figure 3.5. Dans l'échantillon Z0Y fritté, seule la phase monoclinique est présente, alors que dans la poudre 6%_m de phase

tétragonale étaient observés. Le fritté Z3Y présente un mélange de phase tétragonale et cubique. La phase cubique représente environ 15%*m*, valeur cohérente avec celles reportées dans la littérature puisque généralement une zircon Z3Y frittée à 1450°C contient entre 15 et 25%*m* de phase cubique. En comparaison la poudre Z3Y contient un mélange de phase monoclinique et tétragonale (respectivement 7 et 93%*m*). Nous avons donc formulé l'hypothèse que l'apparition de la phase cubique était due au phénomène de migration de l'yttrium tel que l'a décrit Matsui et al [72], ce que nous avons démontré expérimentalement au cours du chapitre 2. Effectivement, nous avons pu voir dans le paragraphe 2.2.3 que des zones enrichies en yttrium sont présentes dans la zircon Z3Y après frittage.

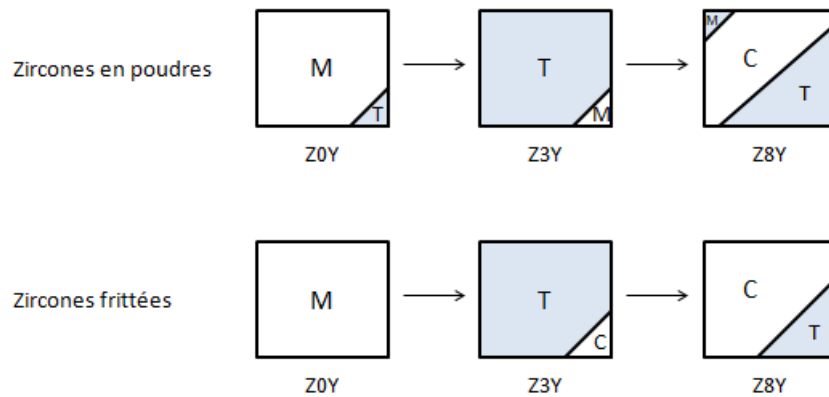


FIGURE 3.5 – Représentation schématique des phases présentes selon le taux d'oxyde d'yttrium dans les zircons en poudres et frittés

La zircon Z8Y frittée contient un mélange de phase cubique et tétragonale, respectivement 70 et 30%*m*. Le frittage a donc entraîné la disparition de la phase monoclinique qui était présente dans la poudre. Mais surtout, le pourcentage de phase cubique a augmenté au détriment de la phase tétragonale par rapport à la poudre. Le frittage permet donc d'atteindre un plus fort taux de phase cubique dans la zircon Z8Y, là encore grâce à la diffusion de l'yttrium.

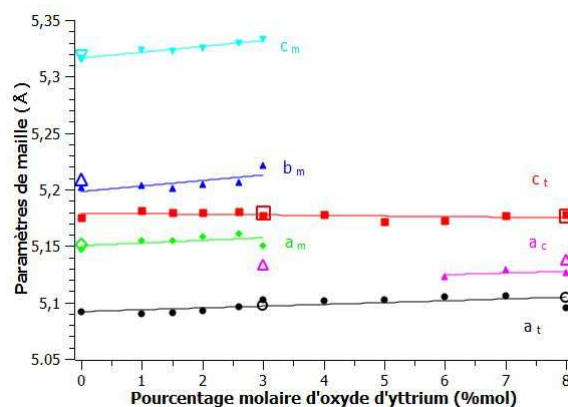


FIGURE 3.6 – Paramètres de maille des zircons en poudres et frittés en fonction du taux d'oxyde d'yttrium (symboles pleins : poudres ; symboles vides : céramiques)

ii) Les paramètres de maille

Les paramètres de maille des zircons Z0Y, Z3Y et Z8Y frittés ont été reportés sur la figure 3.6 en plus des paramètres de maille des poudres. Ils sont tous en accord avec les valeurs de la littérature. Les paramètres de maille de la phase monoclinique augmentent en passant de la

poudre au fritté Z0Y : des tensions de 440MPa se créent pendant le frittage. En comparant la phase tétragonale dans la poudre et dans la céramique Z3Y, nous voyons que le paramètre a a diminué alors que le paramètre c augmente légèrement conduisant à une augmentation de la tétragonalité et à une légère diminution du volume de maille. Les contraintes compressives apparues durant le frittage sont égales à 280MPa. La différence de tétragonalité indique un changement dans la stabilité de la phase tétragonale, en l'occurrence une déstabilisation, puisque la tétragonalité a augmenté. Les paramètres de maille de la phase cubique augmentent en passant de la poudre à la céramique Z8Y. La phase cubique dans la zircone Z8Y frittée subit des tensions très élevées de plus de 1200MPa par rapport à la poudre. La phase tétragonale présente quant à elle dans la zircone Z8Y frittée est soumise à des tensions de 430MPa.

iii) Les micro-contraintes

Les micro-contraintes sont reportées dans le tableau 3.6. Les micro-tensions dans la céramique sont légèrement plus faibles que dans la poudre Z3Y. Elles restent néanmoins du même ordre de grandeur. À l'inverse dans la zircone Z8Y frittée, les micro-tensions ont augmenté sur les deux phases présentes par rapport à la poudre. Pour rappel, les tailles de cristallites n'ont pas été déterminées pour les céramiques frittées puisque les cristallites sont devenues micrométriques.

Matériau	Phase	Poudres	Céramiques
Z0Y	Monoclinique	0.19%	n.m.
Z3Y	Tétragonale	0.13%	0.11%
Z8Y	Tétragonale	0.06%	0.31%
	Cubique	0.13%	0.26%

Tableau 3.6 – Micro-contraintes dans les zircons en poudres et frittées

b) Comportement en température des zircons

Afin d'étudier les comportements en température des zircons frittés, des diffractogrammes entre 20 et 120° ont été enregistrés entre 300 et 1500K durant la montée et la descente en température. Afin de suivre les paramètres de maille de manière plus continue, nous avons suivi les pics (112)_t, (200)_t, (-111)_m et (111)_m par pas de 10 ou 50K selon les cas pendant la montée en température.

i) Les phases en présence

Les différentes évolutions des pourcentages de phase sont représentées sur la figure 3.7. Durant l'évolution en température de la zircone Z0Y, la transition m→t de la zircone pure est observée. Environ 1%_m de phase tétragonale est apparu à 1390K. Ce pourcentage reste très faible jusqu'à 1430K, puis augmente nettement jusqu'à 100%_m de phase tétragonale à 1480K. Cette observation est cohérente avec le diagramme de Scott où transition m→t se produit à 1443K.

Dans la zircone Z3Y, environ 6%_m de phase tétragonale se sont transformés en phase monoclinique à 500 et 750K. À 800K, la phase monoclinique s'est retransformée en phase tétragonale. Au-delà de cette température, le pourcentage de phase tétragonale reste constant jusqu'à 1500K. Pendant la descente en température, la transformation t→m ne se produit pas. Le taux de phase tétragonale reste donc constant pendant le retour à l'ambiante. À la précision de la mesure, le pourcentage de phase cubique ne varie ni en montée ni en descente en température. L'apparition de phase monoclinique durant la montée en température signifie que l'échantillon

est soumis en quelque sorte à un test de vieillissement pendant la mesure. Cette observation est assez logique : la mesure en température se fait dans l'enceinte d'un four où la présence de vapeur d'eau ne peut être évitée. Or, nous savons que les conditions favorables au vieillissement sont la présence de vapeur d'eau et une température entre 470 et 570K (températures entre lesquelles les cinétiques du vieillissement sont les plus élevées). Les conditions sont donc réunies durant la mesure pour l'apparition de phase monoclinique. En passant à haute température, la phase monoclinique créée pendant cette phase de vieillissement est éliminée par transition de phase. En revanche, la vapeur d'eau présente en début de mesure a elle aussi été éliminée par la montée en température. Les conditions favorables à l'apparition du vieillissement ne sont donc plus réunies lors du retour à température ambiante et il ne se produit pas.

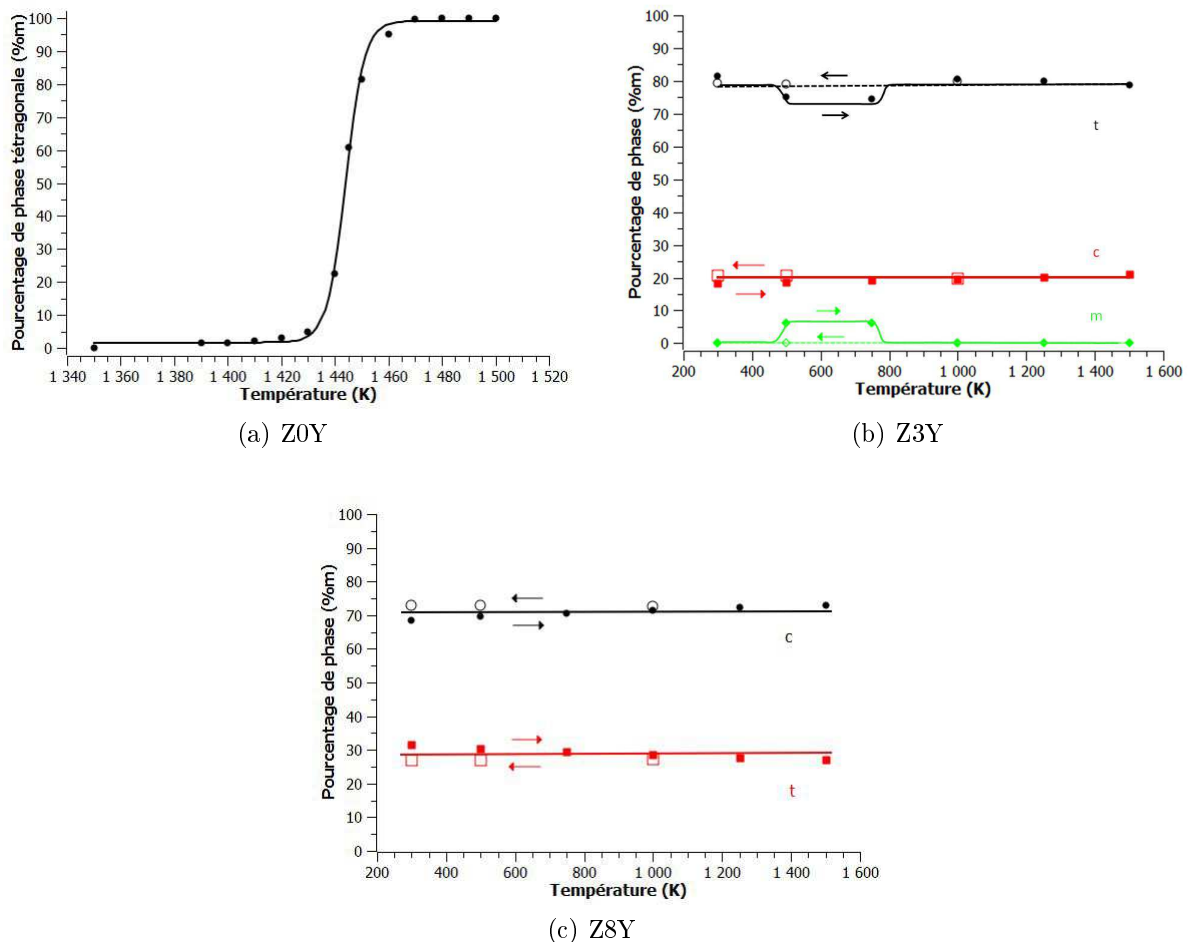


FIGURE 3.7 – Évolution des pourcentages de phase dans la zircone frittée en fonction de la température

Dans la zircone Z8Y, à la précision de la mesure, les pourcentages de phase restent constants avec la température. À noter que dans cette composition au taux de dopant très élevé, la phase monoclinique n'apparaît pas. La zircone Z8Y ne devrait donc pas être sensible au vieillissement.

ii) Les paramètres de maille

Les évolutions des volumes de maille avec la température sont représentées sur la figure 3.8. Avec la température croissante, les paramètres a , b et c ainsi que le volume de maille de la phase monoclinique augmentent quasi linéairement avec la température dans la zircone Z0Y frittée. Les volumes de maille monoclinique et tétragonale sont différents d'environ 4%.

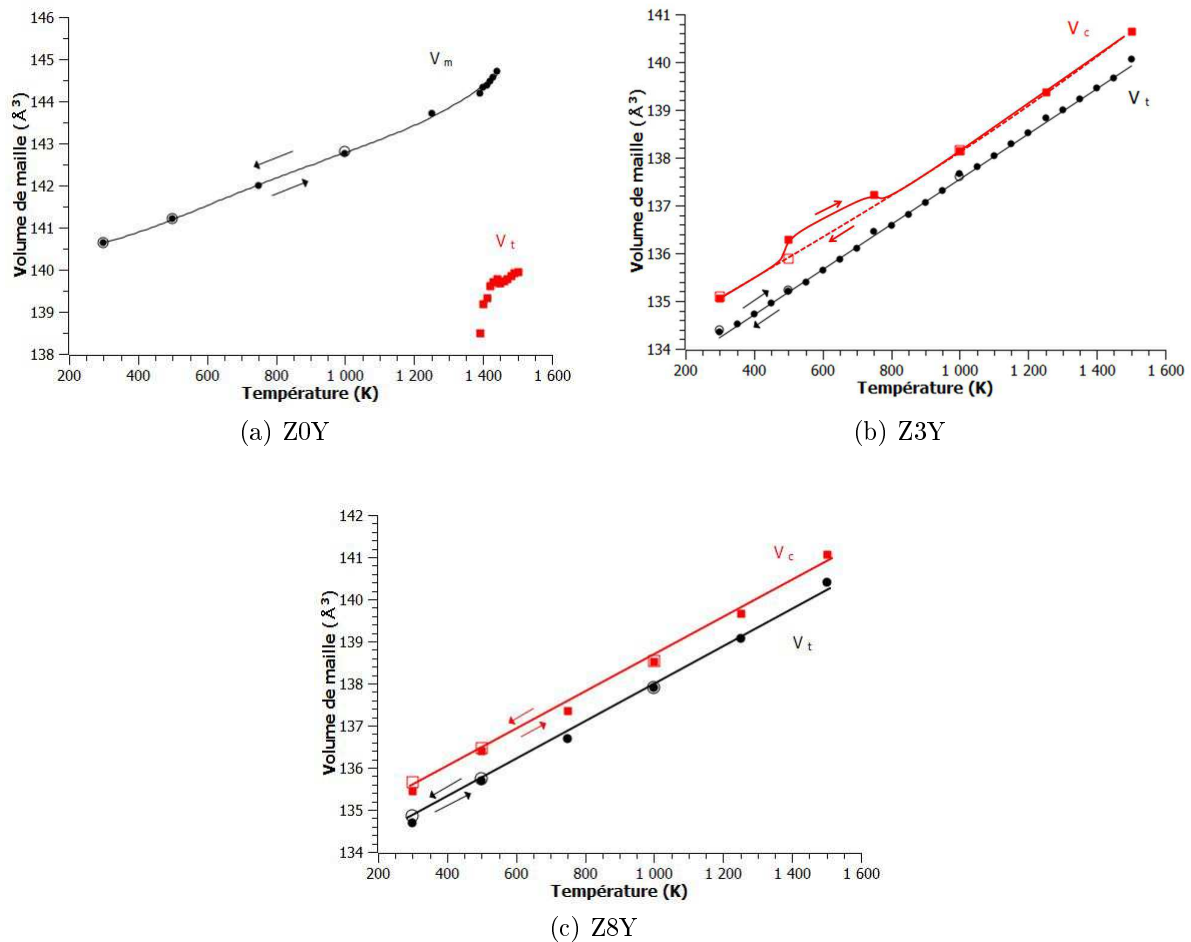


FIGURE 3.8 – Évolution des volumes de maille des zircons frittés en fonction de la température

Dans la zircon Z3Y frittée, les paramètres de maille de la phase tétragonale augmentent linéairement avec la température, tout comme le volume de maille et la tétragonalité. Ces évolutions sont réversibles en température. À l'inverse, l'évolution du volume de maille de la phase cubique de la Z3Y frittée présente une augmentation anormale du volume de maille entre 500 et 750K, c'est à dire lorsque la phase monoclinique est présente. Cette anomalie n'est pas observée en descente en température puisque la phase monoclinique n'apparaît pas durant la descente en température. La présence de phase monoclinique entraîne donc une augmentation du volume de maille de la phase cubique mais pas de celui de la phase tétragonale. Ce point sera discuté au paragraphe 3.4.2.

En ce qui concerne la zircon Z8Y, les évolutions des volumes de maille des phases cubique et tétragonale sont quasi linéaires et réversibles avec la température.

iii) Les micro-contraintes

Dans la zircon Z3Y, les micro-contraintes sur la phase tétragonale restent comprises entre 4 et $5 \cdot 10^{-3}$ durant la montée et la descente en température, excepté au voisinage de l'apparition de la phase monoclinique (figure 3.9a).

Les micro-contraintes présentes dans la zircon Z8Y, toutes phases confondues, sont plus élevées que dans la zircon Z3Y (figure 3.9b). De plus, le passage en température du composé fritté a un effet irréversible sur les micro-contraintes dans le composé fritté Z8Y. Dans le cas de la phase tétragonale, les contraintes sont élevées à température ambiante et diminuent jusqu'à

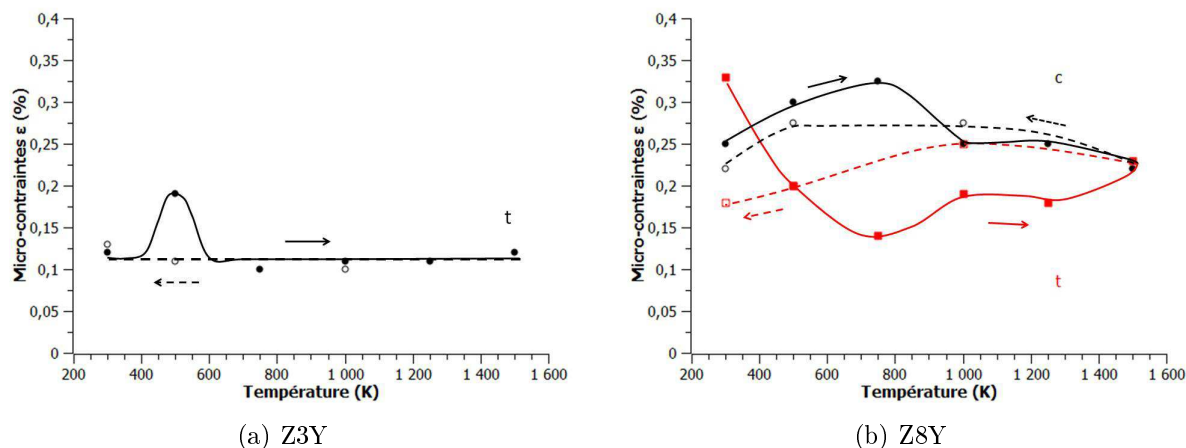


FIGURE 3.9 – Évolution des micro-contraintes dans les zircons frittés en fonction de la température

750K. Ensuite, elles augmentent légèrement jusqu'à 1500K. Pendant la descente en température, les micro-contraintes augmentent légèrement entre 1500 et 1000K, avant de diminuer jusqu'à la température ambiante. Nous voyons donc que dans un premier temps les contraintes pendant la descente sont supérieures à celles de la montée en température et que dans un second temps elles deviennent inférieures à celles-ci. Le passage en température a donc pour effet de relaxer les micro-contraintes subies par la phase tétragonale de la zircone Z8Y. En ce qui concerne la phase cubique, l'évolution des micro-contraintes durant la montée en température est inverse à celle de la phase tétragonale. En effet, les contraintes commencent par augmenter jusqu'à 750K puis diminuent jusqu'à 1500K. Elles augmentent entre 1500 et 1000K puis diminuent jusqu'à l'ambiante. Contrairement à la phase tétragonale, les micro-contraintes sur la phase cubique ne sont donc pas modifiées par le passage en température. Ce comportement est surprenant puisque qu'aucun vieillissement n'est observé dans ce composé et à priori rien ne permet d'en expliquer l'origine.

3.2.4 Vieillissement de la zircone Z3Y

a) Les phases en présence

Un échantillon de zircone Z3Y qui a été vieilli pendant 24h présente un mélange de phase tétragonale, cubique et monoclinique. De plus, nous observons une dissymétrie marquée du pic à 30° des phases tétragonale et cubique (figure 3.10a). Cela pourrait être attribué à la présence de phase rhomboédrique apparaissant lors du vieillissement ou du polissage de la zircone. Lorsque cette phase rhomboédrique est introduite dans les affinements avec les paramètres de maille reportés dans la littérature, la position du pic est cohérente avec la dissymétrie. Pourtant, si nous nous référons aux diffractogrammes de la phase rhomboédrique présents dans la littérature, d'autres pics de diffraction devraient contribuer au diffractogramme de notre composé. Or, ce n'est pas ce que nous observons expérimentalement. L'hypothétique phase rhomboédrique n'a donc pas été prise en compte lors des affinements (figure 3.10b) qui ont été effectués en Profil Matching.

Après 24h de vieillissement, la zircone Z3Y contient à l'ambiante environ 40%*m* de phase monoclinique, 45%*m* de phase tétragonale et 15%*m* de phase cubique. Comme dans la zircone Z3Y non vieillie, un vieillissement supplémentaire se produit durant la mesure en température.

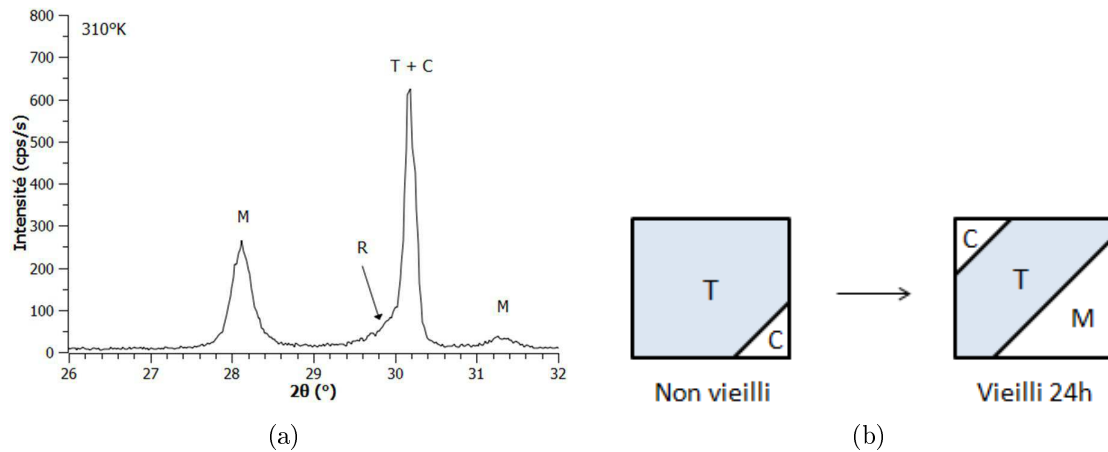


FIGURE 3.10 – Diffractogramme à 310K de la zircone Z3Y vieillie 24h et b) représentation schématique des phases en présence dans le fritté de Z3Y non vieilli et vieilli

À 540K, 40%*m* supplémentaires de phase tétragonale se transforment en phase monoclinique (figure 3.11). Les pourcentages restent alors stables jusqu'à 660K environ. Ensuite, le pourcentage de phase monoclinique diminue rapidement en se transformant en phase tétragonale, jusqu'à devenir nul à 880K. Au delà, le pourcentage de phase tétragonale reste constant avec la température. Durant toute l'expérience, le taux de phase cubique n'évolue pas et reste égal à 15%*m*. Les températures d'apparition et de disparition de la phase monoclinique sont cohérentes avec celles observées pour l'échantillon Z3Y fritté non vieilli. Un diffractogramme à température ambiante a été collecté quelques jours après le retour à température ambiante et montre un mélange de phase tétragonale et cubique dans les mêmes proportions qu'à 1500K. Le passage à 1500K a donc totalement éliminé la phase monoclinique créée pendant le test de vieillissement ainsi que celle apparue lors de la mesure en température. Cette évolution est peut-être due à la descente en température qui s'est faite plus rapidement que d'habitude. Il est tout de même remarquable de retrouver une zircone dans le même état qu'avant vieillissement malgré les défauts qui ont pu être créés alors que 80%*m* de la zircone ont été transformés en phase monoclinique.

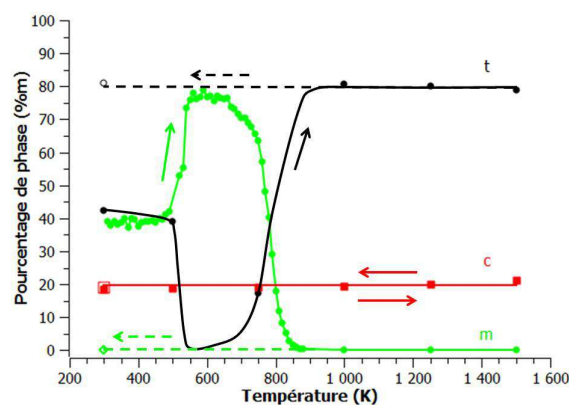


FIGURE 3.11 – Évolution des pourcentages de phase en fonction de la température

b) Les paramètres de maille

L'évolution des paramètres et des volumes de maille tétragonale de la zircone Z3Y vieillie en température montre une augmentation monotone avec la température. Nous notons tout

de même une dispersion des paramètres de maille et donc une dispersion des valeurs de la tétragonalité dans la plage de température où la phase monoclinique est la phase majoritaire dans la zircone (de 500 à 800K ; figure 3.12b). Contrairement à la zircone Z3Y non vieillie où seuls les paramètres de la phase cubique sont impactés par la présence de phase monoclinique, dans cet échantillon vieilli les paramètres de la phase tétragonale sont eux aussi influencés par sa présence. Cette différence s'explique par le pourcentage de phase monoclinique qui est bien plus élevé dans la zircone Z3Y vieillie que dans la zircone non vieillie, respectivement 80 et 10%_m au maximum.

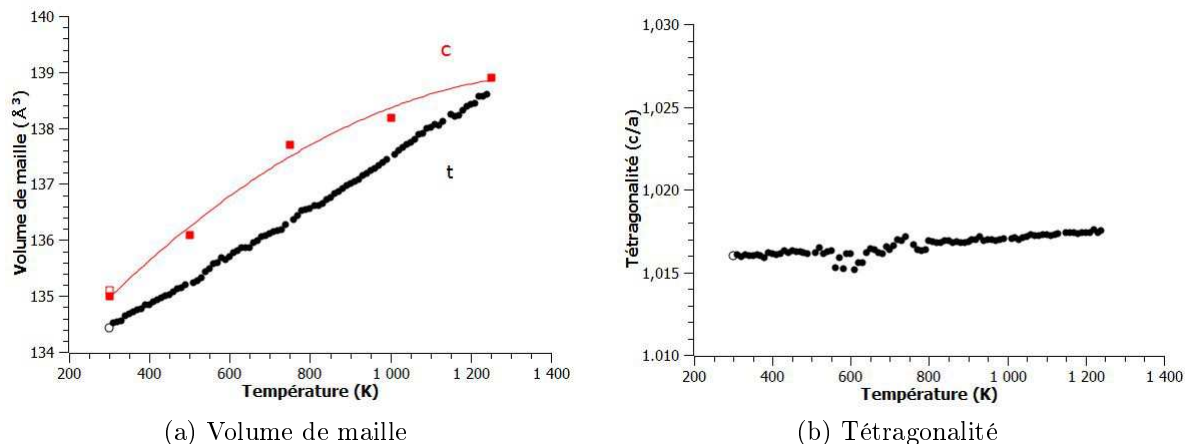


FIGURE 3.12 – Évolutions des paramètres de maille de la zircone Z3Y vieillie en fonction de la température

Les paramètres de la phase cubique ont été calculés pour les six températures où des diffractogrammes complets ont été enregistrés. Le paramètre et le volume de maille augmentent de manière non linéaire avec la température (figure 3.12a), là encore à cause des contraintes créées par la présence de la phase monoclinique. Malgré les changements importants de phase en présence avec la création puis l'élimination de la phase monoclinique, le passage en température ne modifie pas de manière significative les paramètres de maille à température ambiante des phases tétragonale et cubique avant vieillissement.

c) Les micro-contraintes

Nous voyons sur la figure 3.13 que les micro-contraintes subies par la phase tétragonale sont inférieures à celles des autres phases et ne semblent pas évoluer bien que les mesures n'aient pas été faites lorsque la phase monoclinique apparaît. De plus, après le retour à l'ambiante les micro-contraintes sont proches de celles avant la mesure en température. Les micro-contraintes sur la phase cubique diminuent globalement avec la température avec une valeur nettement plus faible à 500K associée à l'augmentation du pourcentage de phase monoclinique à cette température. La seule valeur obtenue pour la phase monoclinique à 750K est relativement faible.

§ 3.3 RÉSUMÉS DES RÉSULTATS

Dans ce paragraphe, tous les résultats présentés au long de ce chapitre sont regroupés. Nous rappellerons les évolutions marquantes des paramètres étudiés en fonction des différentes étapes du processus.

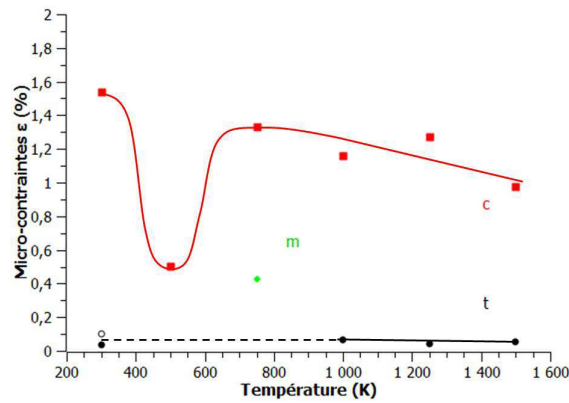


FIGURE 3.13 – Évolution des micro-contraintes dans la zircone Z3Y vieillie en fonction de la température

3.3.1 Les phases en présence

La figure 3.14 regroupe tous les résultats obtenus à propos des phases en présence dans la zircone selon le taux d'oxyde d'yttrium et les étapes du processus.

- Les calcinations des poudres brutes ont un effet relativement faible sur les poudres brutes. Dans le cas des zircons Z3Y et Z8Y, la calcination à 1000°C entraîne une très légère diminution du pourcentage de phase monoclinique. Pourtant en ce qui concerne la zircone Z1.5Y calcinée à 1000°C, nous observons que le taux de phase monoclinique a augmenté de 10%_m environ. Cette différence d'évolution est liée à l'augmentation de la taille de cristallite avec la calcination. Les 10%_m de phase monoclinique apparus correspondent à des cristallites tétraogonales dont la taille a dépassé la taille critique. Ce résultat n'est observé que dans la poudre Z1.5Y puisque le taux de dopant n'est pas suffisant pour stabiliser la phase tétraogonale à de telles tailles de cristallites.
- L'étape d'attrition influence fortement les phases en présence dans la zircone Z3Y. En effet, le taux de phase monoclinique est passé de moins de 10 à 50%_m environ. Malgré la taille nanométrique et le dopage présent dans la zircone, les chocs qui se produisent pendant l'attrition apportent suffisamment d'énergie pour déclencher la transformation t→m. En revanche, la zircone Z8Y étant suffisamment stabilisée, l'attrition n'a pas d'influence sur les phases en présence.
- Le frittage entraîne lui aussi des changements des phases en présence :
 - Dans le cas de la zircone Z0Y, la phase tétraogonale a disparu pour laisser seule la phase monoclinique
 - Dans la zircone Z3Y, la phase monoclinique a disparu avec le frittage et la phase cubique est apparue
 - Dans la zircone Z8Y, la phase monoclinique a disparu et le taux de phase cubique a augmenté
- Le vieillissement de 24h de la zircone Z3Y entraîne la transformation de 40%_m de phase tétraogonale en phase monoclinique.
- Durant les évolutions en température, nous observons la transition m→t dans la zircone Z0Y. La zircone Z3Y est la seule à subir un vieillissement durant la mesure en température.

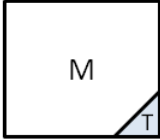
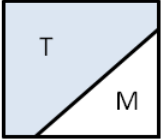
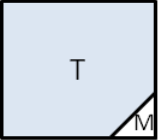
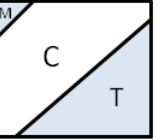
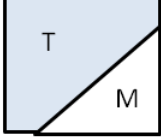
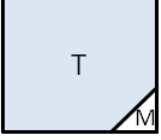
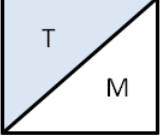
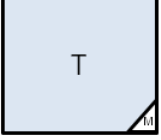
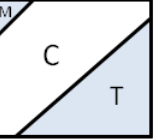
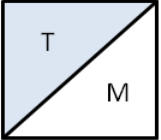
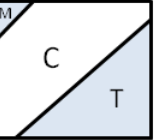

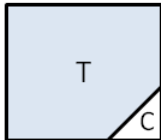
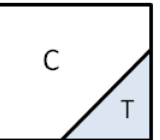
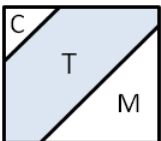
	Z0Y	Z1.5Y	Z3Y	Z8Y
Poudres brutes				
Poudres brutes calcinée à 400°C				
Poudres brutes calcinée à 1000°C				
Poudre attritée				
Zircone frittée				
Zircone frittée vieillie 24h				

FIGURE 3.14 – Phases en présence dans la zircone selon le dopage et l'étape du processus

Hormis ce changement dû au vieillissement, les pourcentages de phase tétragonale et cubique ne varient pas aux températures étudiées.

3.3.2 Les paramètres de maille

- Les poudres d'alumine brute et attritée présentent les mêmes paramètres de maille. Le frittage s'accompagne de la création de tensions de 380MPa qui causent une augmentation des paramètres de maille. L'évolution en température jusqu'à 1500K est classique et ne présente pas d'anomalie.
- Dans les poudres de zircone, les paramètres de maille de toutes les phases augmentent avec le taux d'oxyde d'yttrium. Plus précisément, en ce qui concerne la phase tétragonale le paramètre a augmente et c diminue, conduisant à une diminution de la tétragonalité, donc à une stabilisation de la phase tétragonale.
- Le frittage entraîne l'apparition de tensions sur la phase monoclinique de la zircone Z0Y et sur les phases cubique et tétragonale de la zircone Z8Y, respectivement 440MPa, 1200MPa

et 430MPa, alors que dans la zircone Z3Y, le frittage crée une compression de 280MPa sur la phase tétragonale. Il se distingue une tendance sur l'évolution des paramètres de maille et des macro-contraintes dans les mélanges de phase. En effet, si l'on considère une phase en particulier, il semble que plus sa proportion augmente au sein d'un mélange, plus ses macro-contraintes tendent à diminuer.

- Les évolutions en température des paramètres de maille des phases tétragonale et cubique permettent de mettre en évidence les anomalies entraînées par la présence de la phase monoclinique. En effet, nous avons pu voir que de faibles pourcentages de phase monoclinique créent des macro-contraintes seulement sur la phase cubique, alors que si le taux de phase monoclinique est assez important, les deux phases sont impactées par les macro-contraintes créées par la transformation $t \rightarrow m$.

3.3.3 Les micro-contraintes

- Dans la poudre comme dans l'alumine frittée, à température ambiante ou en température, aucune micro-contrainte significative n'est présente dans le composé.
- Les micro-contraintes présentes dans les poudres ou les frittées de zircone sont du même ordre de grandeur. De plus, en général les micro-contraintes les plus élevées sont obtenues pour des phases minoritaires. Autre observation, la présence de phase monoclinique semble entraîner de plus fortes micro-contraintes sur la phase cubique que sur la phase tétragonale.

§ 3.4 DISCUSSIONS

Nous discuterons dans ce paragraphe des deux paramètres déterminants pour la stabilité de la phase tétragonale dans les composés : la taille de particule ou de grain ainsi que le dopage en oxyde d'yttrium.

3.4.1 Stabilisation par effet de taille

Nous avons vu dans le chapitre 1 que la taille des particules de zircone est un facteur déterminant pour la stabilité de la phase tétragonale : en-dessous d'une taille d'environ 25nm la transformation spontanée $t \rightarrow m$ ne se produit plus. Dans nos échantillons de zircone Z0Y, nous avons observé que les particules sont formées d'une seule cristallite, et mesuré par deux techniques différentes une taille comprise entre 25nm (Williamson-Hall) et 30nm (MEB). Corrélativement, nous observons un échantillon massivement monoclinique (94%).

Cette taille critique change avec le dopage et il a été démontré qu'elle est d'autant plus haute que le taux de stabilisant est élevé. Nous avons effectivement observé que la taille de cristallite associée à la phase tétragonale stabilisée augmente pour les faibles pourcentages d'oxyde d'yttrium (figure 3.4a). Parallèlement la taille associée à la phase monoclinique diminue puisque la taille de grain globale ne varie pas. Lorsque le dopage est suffisamment fort pour stabiliser la phase cubique, on observe alors une rediminution de la taille associée à la phase tétragonale, la phase cubique devenant de plus en plus importante en volume (figure 3.2).

Il a aussi été démontré que le frittage augmente la taille critique qui passe à une valeur comprise entre 200 et 300nm pour la zircone pure. Le frittage que nous avons effectué entraîne

une nette augmentation de la taille de grain qui devient égale à $2.3\mu\text{m}$. Corrélativement, nous observons une disparition de la phase tétragonale au cours du frittage : l'échantillon devient monoclinique. Dans la zircone Z3Y, le frittage a conduit à une taille de grain plus faible, égale à 400nm . Nous constatons alors que la phase monoclinique n'est plus du tout présente, ceci en accord avec la littérature qui donne une taille critique de valeur supérieure.

3.4.2 Stabilisation par dopage

D'après le diagramme de Scott (figure 1.2), une zircone Z8Y devrait être complètement en phase cubique. Pourtant ce n'est pas ce que nous observons expérimentalement puisque 50%_m de la zircone Z8Y est en phase tétragonale. La calcination à 1000°C de la poudre brute n'a pas eu totalement l'effet escompté d'homogénéisation de l'yttrium. Cependant, la phase tétragonale observée présente une tétragonalité plus faible et est donc plus proche de la phase cubique. Il y a donc bien eu une certaine homogénéisation de l'yttrium mais pas suffisante pour modifier le taux des phases en présence.

En revanche, le frittage que nous avons effectué entraîne une augmentation du pourcentage de phase cubique au détriment de la phase tétragonale dans la zircone Z8Y et l'apparition de la phase cubique dans la zircone Z3Y. Une température élevée (1500°C) permet dans ce cas d'activer la diffusion de l'yttrium et de favoriser la présence de la phase cubique. Nous avons confirmé ce résultat par des mesures d'analyse chimique en STEM présentées au chapitre 2 (figures 2.20 et 2.21).

Cette diffusion de l'yttrium a plusieurs conséquences : outre l'augmentation du taux de phase cubique, elle modifie les propriétés de la phase tétragonale présente. En effet, nous avons vu que lorsque l'yttrium migre vers l'extérieur des grains pour y former la phase cubique, le cœur du grain en phase tétragonale se trouve appauvri en yttrium. Ceci explique les variations de paramètres de maille observées, notamment l'augmentation de la tétragonalité qui traduit la déstabilisation de la phase. Cette déstabilisation aura une influence sur le vieillissement de la zircone. En effet, il a largement été démontré dans la littérature que la phase cubique dans une zircone majoritairement tétragonale joue le rôle de noyau de vieillissement. Cela parce que la phase tétragonale voisine est moins riche en yttrium donc moins stable. Ce rôle de noyau de vieillissement de la phase cubique est probablement à l'origine du fait que la présence de phase monoclinique a des conséquences plus importantes sur les paramètres de maille de la phase cubique que sur ceux de la phase tétragonale. En effet, il faut que le taux de phase monoclinique soit très élevé pour que son influence sur les paramètres de la phase tétragonale soit observée. En revanche, les paramètres de la phase cubique sont impactés par les contraintes créées par la présence de 10%_m de phase monoclinique.

§ 3.5 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales des composés à chaque étape du processus de production ainsi que leur comportement en température. Concernant l'alumine, seul le frittage entraîne un changement significatif, à savoir sur la taille de cristallite et sur les paramètres de maille. Les autres propriétés de l'alumine restent inchangées selon les étapes du processus de fabrication. Concernant la zircone, la caractérisation complète de nos échantillons en termes de structure, microstructure et de contraintes nous a permis notamment de mesurer la stabilité des phases en présence et leur évolution à toutes les étapes de la synthèse. L'attrition a une forte influence sur les phases de la zircone, les chocs produits pendant le broyage entraîne la

transformation $t \rightarrow m$. L'étape du frittage entraîne aussi des changements de phase significatifs. Ces évolutions ont été interprétées à partir des données de la littérature concernant la taille critique et le rôle joué par le dopage d'oxyde d'yttrium. En particulier, nous pouvons noter des changements importants observés suivant que la distribution en yttrium est homogène ou non dans les grains.

- CHAPITRE 4 -

ÉTUDE DES ÉVOLUTIONS STRUCTURALES DES COMPOSITES ALUMINE-ZIRCONÉ

Ce chapitre sera consacré à l'étude des propriétés structurales des composites alumine-zirconé. Tout comme pour l'étude des composés, l'influence de chaque étape du processus de fabrication sera étudiée. Nous suivrons aussi l'influence du taux de zirconé et du taux de dopant dans les composites en poudres et frittés. L'évolution structurale des composites en température sera aussi étudiée. Pour finir, les résultats obtenus pour les composites seront comparés à ceux des composés afin de comprendre les différences de paramètres structuraux et de stabilité de la phase tétragonale dans les composites. Les différents résultats concernant les positions atomiques ainsi que les longueurs de liaisons inter-atomiques des composites sont présentés dans l'annexe C.

Des composites contenant de 2.5 à 50%*m* de zircon Z3Y ont été caractérisés à température ambiante sous forme de poudres et de céramiques frittées, tout comme les deux séries A10Z et A25Z contenant différents taux d'oxyde d'yttrium. Les paramètres structuraux des composites frittés A20Z3Y et A10Z1.5Y ont été déterminés en température entre 300 et 1500K.

§ 4.1 LES POWDRES DE COMPOSITES

4.1.1 Influence du taux de zircon Z3Y dans les composites

a) Les phases en présence

Les poudres de composites ont subi le processus complet de mise en forme de Nanoe, notamment l'étape d'attrition qui, comme nous l'avons vu pour les composés, peut fortement influencer les phases en présence. En effet, dans le chapitre 3 nous avons vu que la zircon Z3Y en poudre qui est majoritairement en phase tétragonale à l'état brut devient monoclinique à 50% environ avec l'effet du broyage. Dans les composites contenant de la zircon Z3Y, nous pourrions donc nous attendre à conserver ces proportions de phase tétragonale et monoclinique quelque soit le composite. Pourtant, les résultats montrent un autre phénomène. Plus le pourcentage de zircon dans le composite augmente, plus le taux de phase tétragonale augmente au détriment de la phase monoclinique (figure 4.1). Cette évolution inattendue sera discutée au paragraphe 4.4.1.

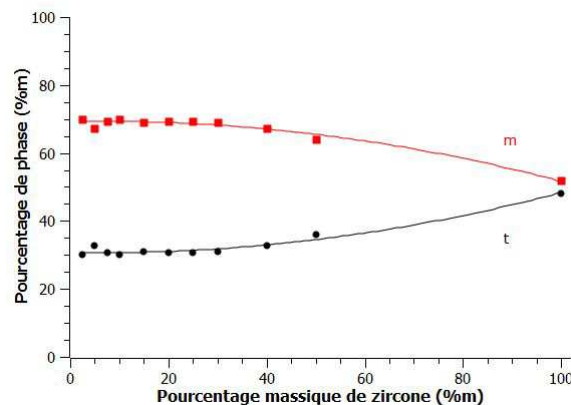


FIGURE 4.1 – Évolution des pourcentages de phase en fonction du taux de zircon Z3Y dans les composites en poudres

b) Les paramètres de maille

Les différents volumes de maille en fonction du taux de zircon dans les poudres sont rassemblés sur la figure 4.2. Les paramètres de maille de l'alumine dans les poudres de composites ne varient quasiment pas avec le taux de zircon. Les volumes de maille des phases tétragonale et monoclinique n'évoluent pas entre 2.5 et 50%*m* de zircon et sont plus faibles dans la poudre zircon Z3Y.

c) Les macro-contraintes

Les poudres d'alumine et de zircon Z3Y brutes ont été utilisées comme références pour calculer les macro-contraintes dans les poudres de composites (figure 4.3), afin d'étudier l'influence

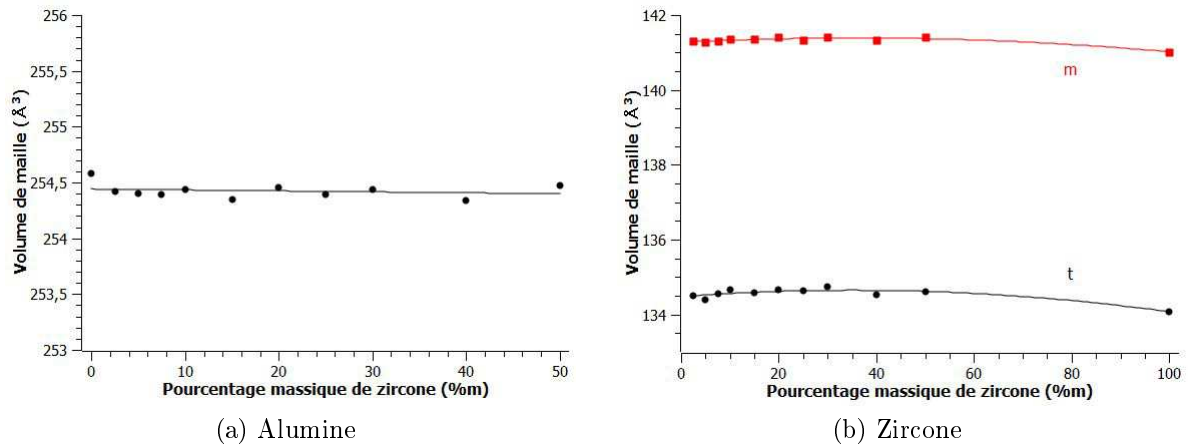


FIGURE 4.2 – Évolution des volumes de maille en fonction du taux de zirconium dans les poudres de composites

de l'attrition sur les poudres. De manière générale, nous constatons que l'attrition entraîne la création de contraintes compressives dans toutes les phases et quelque soit la composition des poudres.

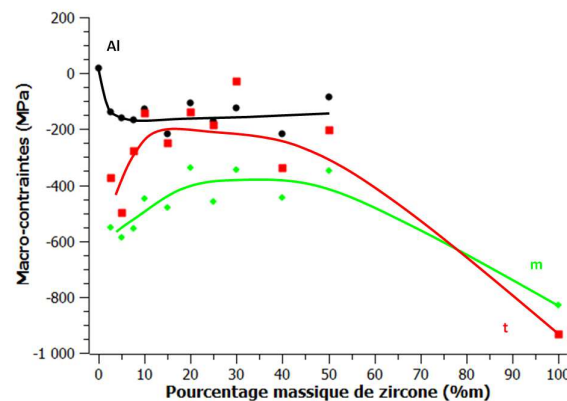


FIGURE 4.3 – Évolution des macro-contraintes dans les poudres de composites attritées en fonction du taux de zirconium

d) Les tailles de cristallites et les micro-contraintes

Les tailles de cristallites et les micro-contraintes sont regroupées respectivement sur les figures 4.4a et 4.4b. La taille de cristallite de l'alumine est égale à 90nm environ entre 0 et 30%*m* de zirconium. Par la suite, elle diminue jusqu'à 60nm à 50%*m* de zirconium. Les tailles de cristallites des phases monoclinique et tétragonale augmentent linéairement avec le taux de zirconium jusqu'à atteindre une valeur similaire. Les tailles de cristallites obtenues par l'analyse de Williamson-Hall sont plus faibles que celles obtenues durant l'observation au microscope électronique en transmission. Il semble donc que l'analyse de Williamson-Hall sur les poudres de composites sous-estime les tailles moyennes de cristallites.

Les micro-contraintes sur l'alumine deviennent légèrement compressives avec le taux de zirconium mais restent nettement inférieures à celles subies par les différentes phases de la zirconium. Les contraintes sur la phase monoclinique passent de la compression à la tension et augmentent légèrement avec le taux de zirconium. La phase tétragonale subit de fortes micro-contraintes

compressives aux faibles taux de zircon. Ces contraintes diminuent alors avec le taux de zircon jusqu'à 50%*m* environ. Par la suite, les micro-contraintes deviennent positives et semblent augmenter jusqu'à la poudre de zircon Z3Y attritée.

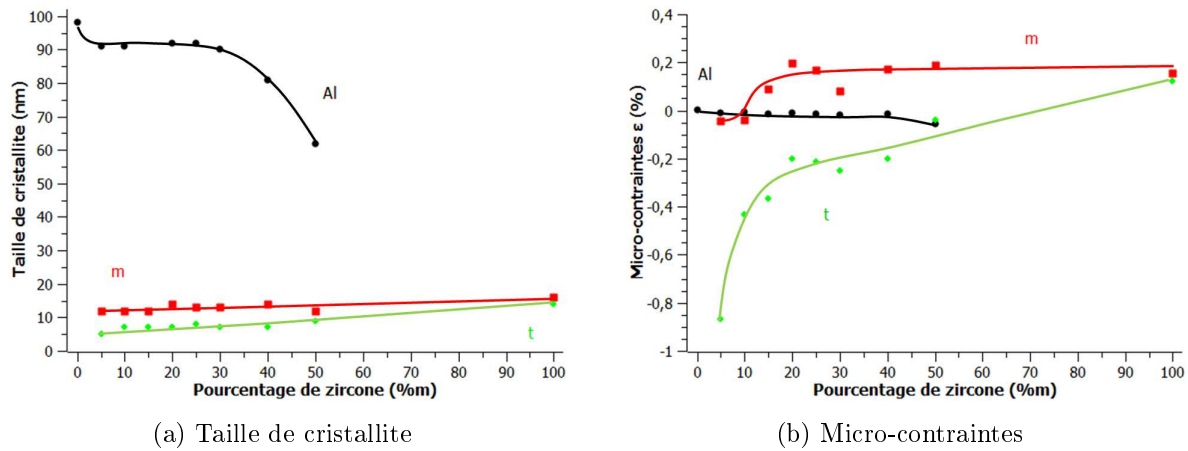


FIGURE 4.4 – Résultats des analyses de Williamson-Hall des poudres de composites en fonction du taux de zircon

4.1.2 Influence du taux d'oxyde d'yttrium dans les poudres A10Z_{xx}Y et A25Z_{xx}Y

a) Les phases en présence

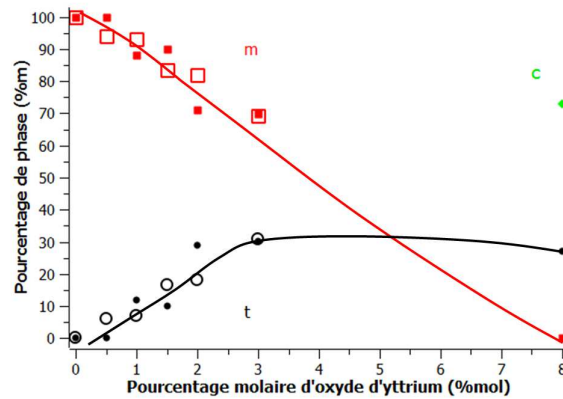
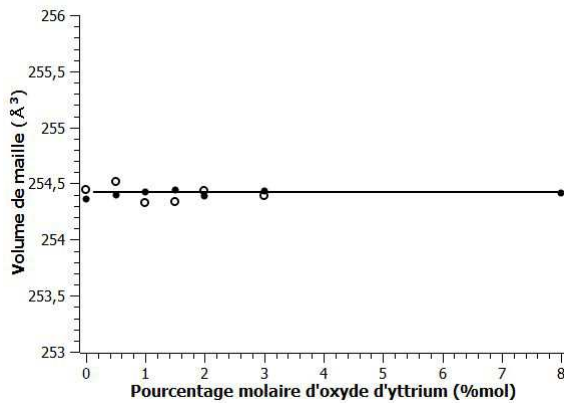


FIGURE 4.5 – Évolution des pourcentages de phase en fonction du taux d'oxyde d'yttrium dans les poudres de composites (symboles pleins : A10Z ; symboles vides : A25Z)

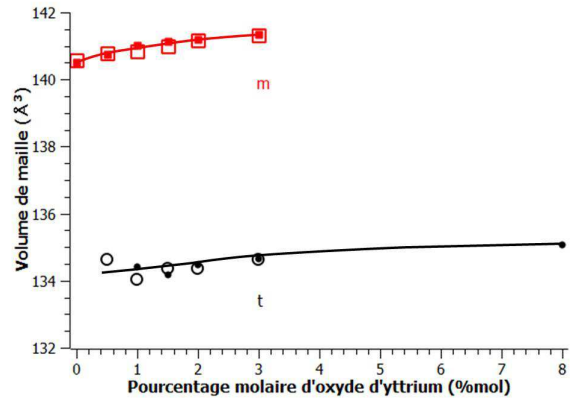
Dans les composites, l'attrition entraîne la transformation $t \rightarrow m$ quelque que soit le taux de dopant. Nous constatons donc une augmentation de pourcentage de phase monoclinique comparé aux poudres brutes de zircon (figure 4.5). Dans les composites contenant de la zircon Z0Y, seule la phase monoclinique est présente. La phase tétragonale apparaît autour de 0.5%*mol* d'oxyde d'yttrium, et son pourcentage augmente jusqu'à 3%*mol* puis semble rester constant jusqu'à 8%*mol*. Le pourcentage de phase monoclinique diminue jusqu'à 3%*mol* et, à la précision de la mesure, semble s'annuler à 8%*mol* d'oxyde d'yttrium alors qu'un très faible pourcentage de phase monoclinique est présent dans la poudre Z8Y brute et attritée.

b) Les paramètres de maille

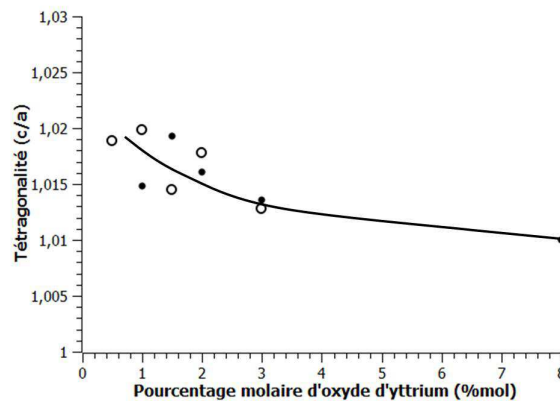
Dans les poudres de composites, comme nous pouvions nous y attendre, les paramètres de maille de l'alumine ne varient pas avec le taux d'oxyde d'yttrium, alors que ceux de la zirconie évoluent (figure 4.6). Nous observons les mêmes évolutions des paramètres de maille des phases tétragonale et monoclinique que dans les poudres de zirconie. Cela correspond à l'évolution logique en fonction du dopage à l'yttrium. Notamment la diminution de la tétragonalité, qui n'a pas été représentée ici, correspond à un rapprochement vers la phase cubique donc à une stabilisation de la phase tétragonale.



(a) Volume de maille de l'alumine



(b) Volume de maille de la zirconie



(c) Tétragonalité de la zirconie

FIGURE 4.6 – Évolution des paramètres de maille en fonction du taux d'oxyde d'yttrium dans les poudres de composites (symboles pleins : A10Z ; symboles vides : A25Z)

c) Les macro-contraintes

La poudre d'alumine attritée a été utilisée comme référence pour calculer les macro-contraintes créées par la présence de zirconie dans les poudres de composites. La constance des macro-contraintes de l'alumine reflète celle des paramètres de maille dans les poudres de composites. Elles ne sont donc pas représentées ici. Concernant les contraintes résiduelles de la zirconie, seule la poudre Z3Y a été attritée et peut servir de référence. Nous avons vu dans le paragraphe que l'attrition de la zirconie Z3Y avec l'alumine entraîne l'apparition de tension sur les phases monoclinique et tétragonale.

d) Les tailles de cristallites et les micro-contraintes

Dans les deux cas des poudres A10Z et A25Z, la taille de cristallites de l'alumine augmente avec le taux d'oxyde d'yttrium (figure 4.7a). Ce résultat est surprenant. En effet, tous les autres paramètres structuraux de l'alumine ne varient pas avec le taux de dopant. De plus, dans le cas des poudres A25Z aux faibles taux de dopants, la taille de cristallite de l'alumine est bien plus faible que ce que l'on pouvait attendre aux vus des observations aux microscopes électroniques. Les tailles de cristallites des phases monoclinique et tétragonale évoluent légèrement avec le taux d'oxyde d'yttrium. Elles restent comprises entre 5 et 15nm. La taille de cristallite de la phase cubique présente dans la poudre A10Z8Y est seulement de 3nm tout comme dans la poudre de Z8Y attritée. Il semble donc que cette fois encore, l'analyse de Williamson-Hall sous-estime de manière significative les tailles de cristallites des poudres de composites attritées.

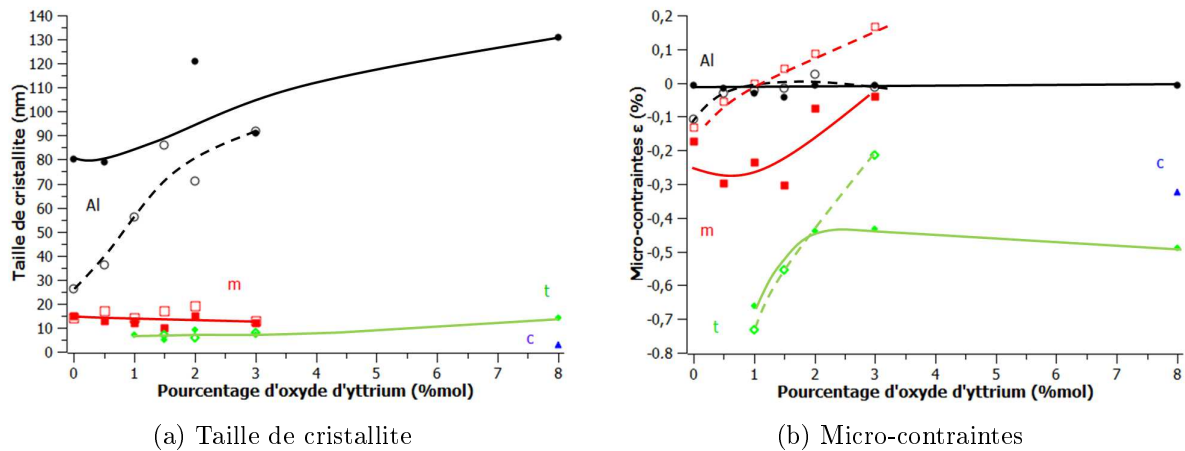


FIGURE 4.7 – Résultats des analyses de Williamson-Hall des composites A10Z (symboles pleins) et A25Z (symboles vides) en poudre

Dans les deux composites, les micro-contraintes sur l'alumine restent quasi nulles avec le taux d'oxyde d'yttrium comme nous pouvions nous y attendre (figure 4.7b). Concernant la zirconie, les micro-contraintes compressives sur la phase tétragonale sont plus importantes que sur les autres phases. Elles diminuent nettement entre 1 et 2%mol d'oxyde d'yttrium puis augmentent très légèrement jusqu'à 8%mol d'oxyde d'yttrium dans le cas des poudres A10Z. Alors que dans les poudres A25Z, elles diminuent entre 1 et 3%mol d'oxyde d'yttrium. En ce qui concerne la phase monoclinique, les micro-contraintes sont compressives et diminuent jusqu'à 3%mol d'oxyde d'yttrium dans le cas des poudres A10Z. Tandis que dans les poudres A25Z, les micro-contraintes qui sont compressives aux faibles taux de dopant passent en traction autour de 1%mol d'oxyde d'yttrium et augmentent jusqu'à 3%mol d'oxyde d'yttrium. Nous constatons une fois de plus que lorsqu'une phase est minoritaire, elle subit des micro-contraintes plus importantes.

§ 4.2 LES COMPOSITES FRITTÉS

Pour rappel, les composites contenant de 2.5 à 50%*m* de zirconie ainsi que les deux séries A10Z et A25Z avec des taux de dopant allant de 0 à 8%*mol* ont été frittés à 1500°C pendant 7h avec des rampes de 100°C/h. Les échantillons ont été étudiés en diffraction après frittage sans préparation particulière.

4.2.1 À température ambiante

a) Influence du taux de zircon Z3Y dans les composites

i) Les phases en présence

Dans les composites frittés contenant de la zircon Z3Y, un mélange tétragonale et cubique est présent tout comme dans le composé Z3Y fritté. Malheureusement, comme expliqué dans le chapitre 2, étant donné la précision de la mesure, il nous est difficile de conclure quant aux tendances des pourcentages de phase. Nous pouvons cependant assurer que le taux de phase cubique est compris entre 15 et 30%_m de la zircon (figure 4.8).

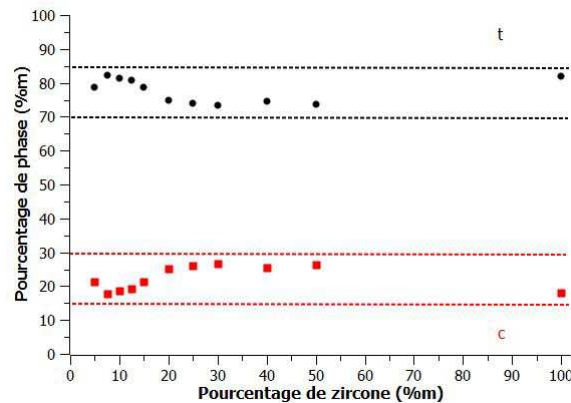


FIGURE 4.8 – Évolution des pourcentages de phase dans les composites frittés en fonction du taux de zircon

ii) Les paramètres de maille

Les paramètres et le volume de maille de l'alumine diminuent linéairement avec le taux de zircon dans les composites (figure 4.9a). Dans la zircon, les paramètres de maille et le volume de maille de la phase tétragonale diminuent eux aussi linéairement jusqu'au composé Z3Y (figure 4.9b). La tétragonalité qui diminue traduit le rapprochement de la phase tétragonale vers la phase cubique, donc la stabilisation de la phase tétragonale avec un taux de zircon croissant (figure 4.9c). Cela signifie que la matrice d'alumine déforme la phase tétragonale et donc, la déstabilise d'un point de vue structural. Les paramètres de la phase cubique diminuent eux aussi de manière linéaire jusqu'à 50%_m de zircon.

iii) Les macro-contraintes

Les macro-contraintes de toutes les phases sont représentées sur la figure 4.10. L'alumine dans les composites est en compression par rapport à l'alumine dans le composé. Cette compression augmente linéairement avec le pourcentage de zircon dans le composite. Concernant la zircon, les phases tétragonale et cubique subissent des tensions qui diminuent avec le taux de zircon. La matrice d'alumine induit des tensions légèrement plus faibles sur la phase cubique que sur la phase tétragonale. L'évolution des macro-contraintes sur la phase tétragonale est totalement linéaire, alors que celle de la phase cubique l'est seulement jusqu'à 50%_m de zircon.

iv) Les micro-contraintes

Les micro-contraintes sur l'alumine augmentent avec le taux de zircon tout comme dans les poudres de composites (figure 4.11). En revanche, dans les poudres, nous avons vu figure 4.7b

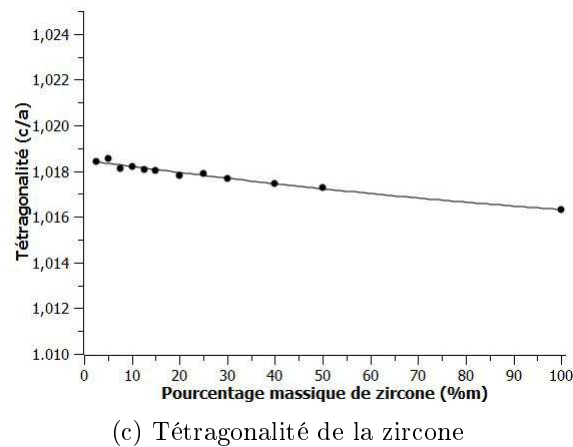
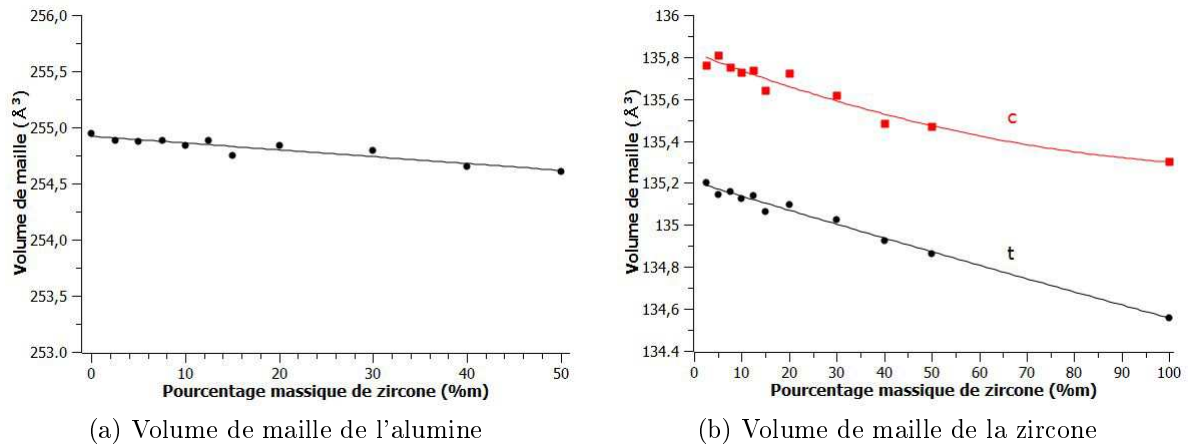


FIGURE 4.9 – Évolution des paramètres de maille des composites frittés en fonction du taux de zircone

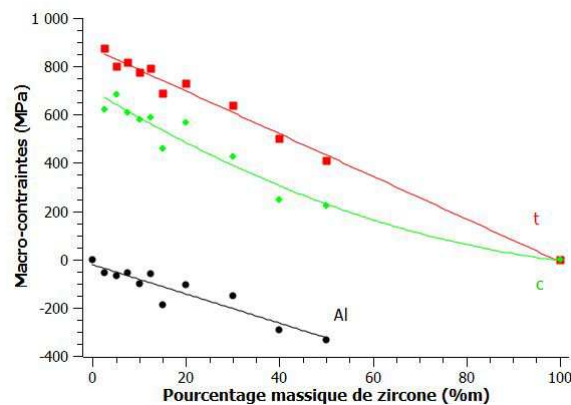


FIGURE 4.10 – Évolution des macro-contraintes dans les composites frittés en fonction du taux de zircone

que l'alumine subit des micro-compressions alors que dans les composites frittés, elle subit des micro-tensions. Concernant la phase tétragonale de la zircone, les micro-contraintes augmentent entre 2,5 et 50%*m* puis semblent diminuer jusqu'au composé Z3Y. Les contraintes sur la phase cubique semblent augmenter légèrement avec le taux de zircone.

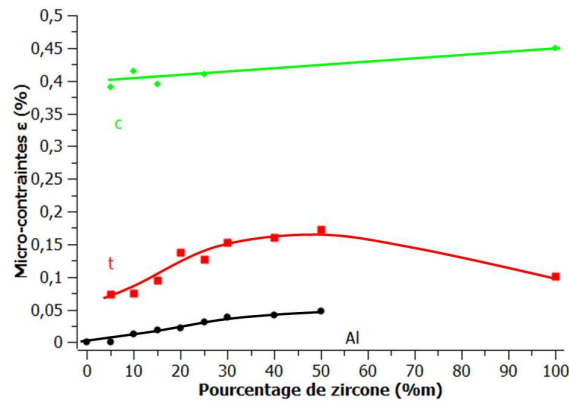


FIGURE 4.11 – Évolution des micro-contraintes dans les composites frittés en fonction du taux de zircon

b) Influence du taux d'oxyde d'yttrium dans les composites A10ZxxY et A25ZxxY frittés

i) Les phases en présence

L'évolution des phases en présence en fonction du taux d'oxyde d'yttrium est reportée sur la figure 4.12. Dans la série A10Z, de 0 à 1,3%mol d'oxyde d'yttrium, un mélange de phase tétraгонаle et monoclinique de la zircon est présent. Mais la phase tétraгонаle est très nettement majoritaire (plus de 97%*m*). Entre 1 et 2%mol d'oxyde d'yttrium, seule la phase tétraгонаle est présente dans le composite A10Z. Au-delà, la phase cubique apparaît et son pourcentage augmente jusqu'à 8%mol au détriment de la phase tétraгонаle.

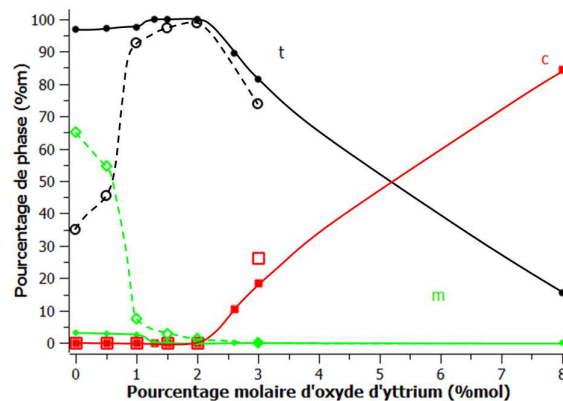


FIGURE 4.12 – Évolution des pourcentages de phase en fonction du taux d'oxyde d'yttrium dans les composites A10Z et A25Z frittés (symboles pleins : A10Z ; symboles vides : A25Z)

Dans la série A25Z, les pourcentages de phase sont très différents. En effet, à 0 et 0,5%mol d'oxyde d'yttrium, la phase monoclinique est majoritaire par rapport à la phase tétraгонаle. Ensuite, à 1%mol, le taux de phase tétraгонаle augmente brusquement à plus de 90%*m* et continue d'augmenter jusqu'à 2%mol de dopant où il subsiste un très faible pourcentage de phase monoclinique. Dans le composite A25Z3Y, un mélange de phase tétraгонаle et cubique est présent comme dans tous les composites contenant de la zircon Z3Y. Nous pouvons noter que dans les composites A25Z0Y et A25Z0,5Y qui présentent des taux élevés de phase monoclinique, une dissymétrie du pic situé à 30° similaire à celle évoquée dans le chapitre 3 à propos de la

zircon Z3Y vieillie est observée. Cependant, de la même manière que pour la zircon vieillie la phase rhomboédrique ne semble pas en être l'origine.

ii) Les paramètres de maille

Les volumes de maille et la tétragonalité de la zircon sont représentés sur la figure 4.13. Les paramètres de maille de l'alumine n'évoluent pas avec le taux d'oxyde d'yttrium dans les composites frittés tout comme dans les poudres de composites.

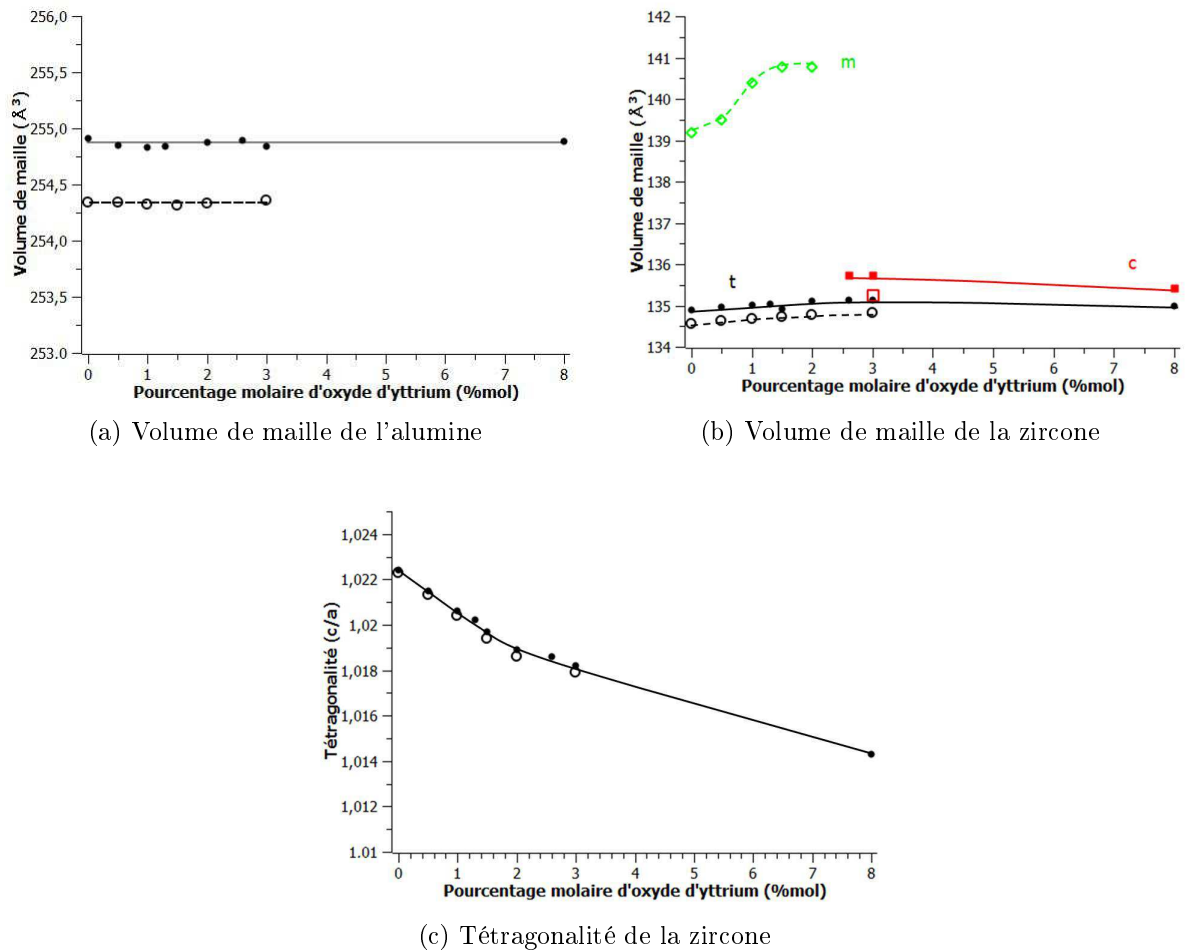


FIGURE 4.13 – Évolution des paramètres de maille des composites frittés en fonction du taux d'oxyde d'yttrium (symboles pleins : A10Z ; symboles vides : A25Z)

Comme dans les poudres, le paramètre a de la phase tétragonale augmente alors que le paramètre c diminue. Le volume de maille tétragonale augmente entre 0 et 3%mol d'oxyde d'yttrium puis diminue jusqu'à 8%mol. La tétragonalité diminue de 0 à 8%mol de dopant. La phase cubique qui est présente entre 2.6 et 8%mol d'yttrium dans les composites A10Z voit ses paramètres diminuer avec le taux d'yttrium. Étant donné le très faible taux de phase monoclinique présent dans les composites de la série A10Z et donc la grande incertitude sur les paramètres de maille, ces derniers n'ont pas été ajoutés à la figure 4.13b. Le volume de maille monoclinique augmente avec le taux d'oxyde d'yttrium dans les composites A25Z.

iii) Les macro-contraintes

Le composé d'alumine fritté a été utilisé comme référence pour le calcul des contraintes. Les macro-contraintes de l'alumine restent constantes avec le taux d'oxyde d'yttrium tout comme dans les poudres de composites. Elles n'ont donc pas été représentées ici. Les paramètres de la zircone Z0Y frittée ont été pris pour références dans le cas de la phase monoclinique. Les contraintes compressives appliquées à la phase monoclinique dans le composite A25Z sont très nettement supérieures aux autres macro-contraintes (-2000MPa). Lorsque la phase monoclinique constitue la phase majoritaire, elle subit des contraintes très élevées qui diminuent en même temps que son pourcentage de phase. En ce qui concerne les phases tétragonale et cubique, cette fois encore seul le composé Z3Y fritté a pu être pris comme référence. La phase tétragonale est en tension dans les deux séries alors que la phase cubique est en tension dans le composite A10Z3Y et en compression dans le composite A25Z3Y.

iv) Les micro-contraintes

Comme dit précédemment, lorsqu'une phase en présence représente moins de 5%_m, il est impossible d'appliquer la méthode de Williamson-Hall. De fait, dans le cas des composites A10Z la phase monoclinique n'a pu être caractérisée en termes de micro-contraintes. Toutes les micro-contraintes mesurées sont réunies sur la figure 4.14. Dans les composites A10Z, les micro-contraintes subies par l'alumine sont constantes avec le taux d'oxyde d'yttrium. Quant aux micro-contraintes sur la phase tétragonale, elles varient très peu entre 0 et 3%_{mol} et augmentent à 8%_{mol} d'oxyde d'yttrium.

Dans les composites A25Z, le taux très important de phase monoclinique a une influence significative sur les micro-contraintes de l'alumine et de la phase tétragonale. En effet, les micro-contraintes sur ces deux phases sont plus élevées aux faibles taux de dopants, lorsque la phase monoclinique est majoritaire. Ensuite, elles diminuent à 1%_{mol} d'oxyde d'yttrium quand le taux de phase monoclinique a nettement diminué et restent quasiment constantes au-delà. À l'inverse, les micro-contraintes sur la phase monoclinique augmentent à 1%_{mol} d'oxyde d'yttrium lorsque son pourcentage diminue. Les micro-contraintes sur la phase cubique sont les mêmes dans les composites A10Z3Y et A25Z3Y.

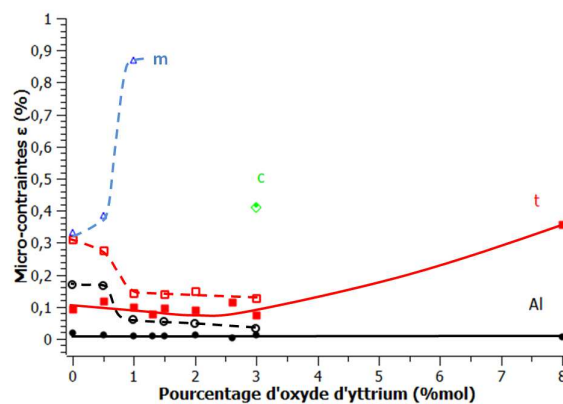


FIGURE 4.14 – Évolution des micro-contraintes dans les composites frittés en fonction du taux d'oxyde d'yttrium (A10Z : symboles pleins ; A25Z : symboles vides)

4.2.2 En température

a) Les phases en présence

La composition A20Z3Y a été suivie en température de 300 à 1500K. L'évolution des pourcentages de phase est décrite dans la figure 4.15. À la précision de mesure près, les pourcentages de phase tétragonale et cubique n'évoluent pas. Il faut noter que la phase monoclinique n'apparaît pas durant la mesure en température. Cette composition ne devrait donc pas être sensible au vieillissement.

Le composite A10Z1.5Y a aussi été étudié en température entre 300 et 1500K. Dans cette composition, à température ambiante la zirconne est totalement en phase tétragonale. Aucune apparition de phase monoclinique n'est détectée durant la montée en température. Le pourcentage de phase tétragonale reste donc égal à 100% pendant toute la mesure.

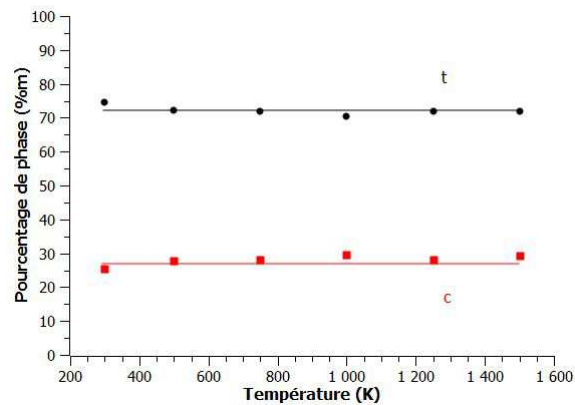


FIGURE 4.15 – Évolution des pourcentages de phase de la zirconne dans le composite A20Z3Y fritté en fonction de la température

b) Les paramètres de maille

Dans les composites A20Z3Y et A10Z1.5Y, tous les paramètres et les volumes de maille augmentent de manière monotone avec la température et n'ont donc pas été représentés ici.

c) Les macro-contraintes

Afin de calculer les macro-contraintes présentes dans les composites A20Z3Y et A10Z1.5Y en fonction de la température, les paramètres de maille des composés alumine et zirconne Z3Y à chaque température étudiées ont été pris en références. Les évolutions en température des macro-contraintes de toutes les phases du composite A20Z3Y sont réunies sur la figure 4.16a. L'alumine, qui est en compression à température ambiante, passe en tension dès le début de la montée en température. Ces tensions augmentent de manière régulière avec la température. Les évolutions des contraintes sur les phases tétragonale et cubique ne sont pas régulières comme celle de l'alumine. Dès le début nous observons deux évolutions bien différentes pour chaque phase. Les tensions sur la phase tétragonale augmentent légèrement entre 300 et 500K, puis diminuent quasiment de moitié jusqu'à 1000K et pour finir augmentent à nouveau. Alors que les tensions sur la phase cubique diminuent de plus de moitié entre 300 et 500K puis augmentent de manière plus ou moins régulière jusqu'à dépasser les contraintes présentes à température ambiante.

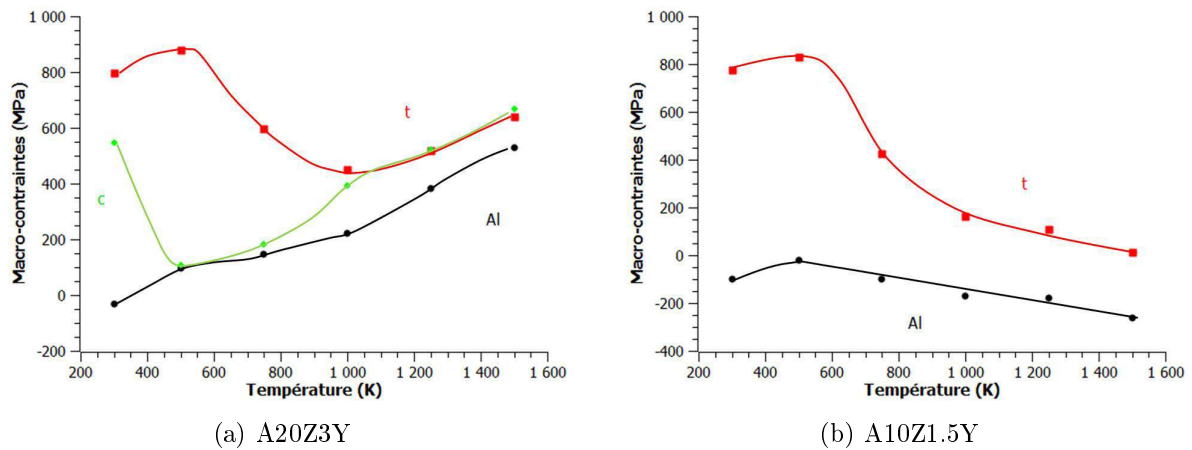


FIGURE 4.16 – Évolution des macro-contraintes dans les composites frittés en fonction de la température

Dans le composite A10Z1.5Y, entre 300 et 500K, la compression sur l'alumine diminue et la tension sur la zirconie augmente (figure 4.16b). Ensuite, la compression sur l'alumine augmente de manière régulière jusqu'à 1500K. Alors que les tensions sur la phase tétragonale diminuent significativement entre 500 et 1000K puis de manière plus faible jusqu'à 1500K. Nous pouvons noter qu'à 1500K, les contraintes sur la phase tétragonale deviennent vraiment très faibles, voire presque nulles.

d) Les micro-contraintes

Les micro-contraintes sur les phases tétragonale et cubique diminuent avec la température dans le composite A20Z3Y (figure 4.17a). Les micro-contraintes sur l'alumine sont cette fois encore bien plus faibles que celles subies par les différentes phases de la zirconie. Elles restent inférieures à 1.10^{-3} sur toute la gamme de température étudiée. Pourtant, nous observons bien des variations : entre 300 et 750K l'alumine subit des micro-tensions mais au-delà, elle est soumise à des micro-compressions.

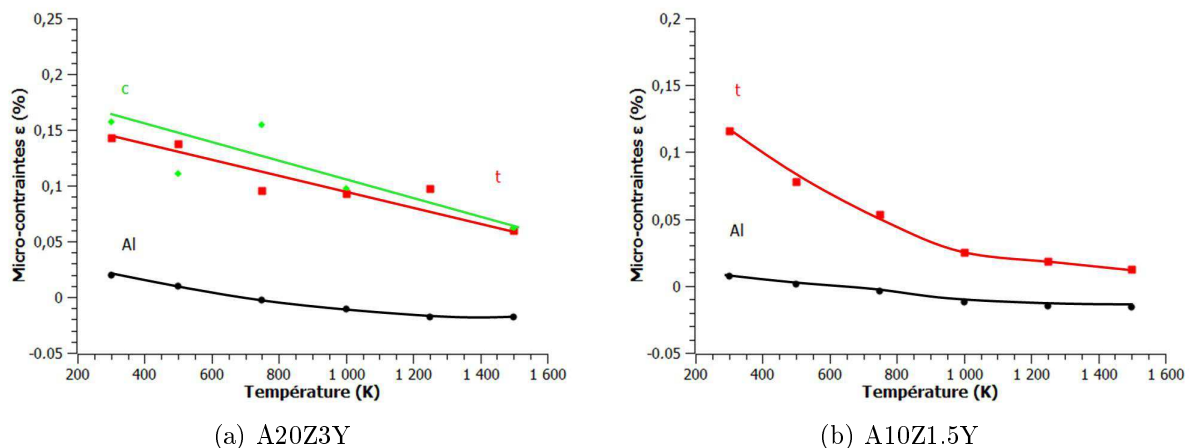


FIGURE 4.17 – Évolution des micro-contraintes dans les composites frittés en fonction de la température

Les micro-contraintes sur la phase tétragonale diminuent avec la température dans le composite A10Z1.5Y. Les micro-contraintes subies par l'alumine sont toujours très faibles et nous

observons la même évolution que pour le composite A20Z3Y. L'alumine est soumise à des micro-tensions à température ambiante, qui deviennent des micro-compressions aux environs de 500K et augmentent jusqu'à 1500K.

4.2.3 Vieillissement des composites

a) Influence du taux de zircone Z3Y

Les composites contenant de la zircone Z3Y ont tous subi un test de vieillissement de 24h à 140°C. Le pourcentage de phase monoclinique apparue lors du vieillissement de chaque composition est représenté sur la figure 4.18. Aucune trace de vieillissement n'est observée jusqu'à 30%_m de zircone dans les composites. À 40%_m de zircone, le pourcentage de phase monoclinique créé par le vieillissement est seulement de 1%_m. Dans le composite A50Z3Y, la phase monoclinique représente moins de 20%_m de la zircone présente contre plus de 50%_m dans le composé de zircone Z3Y.

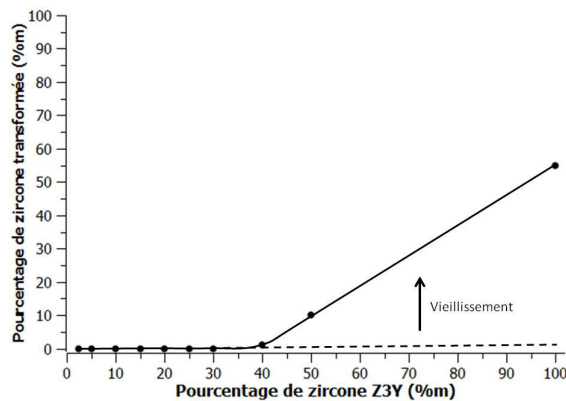


FIGURE 4.18 – Évolution du pourcentage de phase monoclinique créée après 24h de vieillissement en fonction du taux de zircone dans les composites frittés

Afin de confirmer cette tendance, des tests de vieillissement plus longs ont été réalisés sur certaines compositions. Le composite A15Z3Y a été vieilli pendant 32 et 100h et dans les deux cas aucun vieillissement n'a été détecté. De la même manière, le composite A50Z3Y a quant à lui été vieilli pendant 48h et le taux de phase monoclinique n'a pas augmenté comparé au test de 24h.

b) Influence du taux d'oxyde d'yttrium dans les composites A10Z_{xx}Y et A25Z_{xx}Y

Les deux séries de composites avec différents taux d'oxyde d'yttrium ont eux aussi subi un test de vieillissement de 24h à 140°C. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, à 10%_m de zircone Z3Y, aucun vieillissement n'est observé. Il en est de même pour les composites A10Z contenant moins d'oxyde d'yttrium. Les résultats n'ont donc pas été représentés. Cela montre que, dans cette composition, la phase tétragonale même sans dopant est assez stable dans la matrice d'alumine pour résister au vieillissement, notamment grâce à la taille de grain très faible.

Certaines compositions de la série A25Z contiennent de la phase monoclinique avant vieillissement. Afin de mettre en évidence les variations engendrées par le test, les pourcentages de

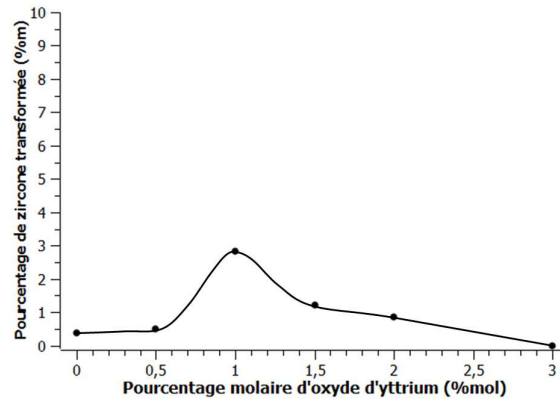


FIGURE 4.19 – Évolution du pourcentage de phase monoclinique créée après 24h de vieillissement en fonction du d'oxyde d'yttrium dans les composites frittés

zircone transformée durant le vieillissement ont été reportés sur la figure 4.19. Dans tous les cas, les pourcentages de phase monoclinique apparus sont très faibles. Le pourcentage de phase transformée augmente très légèrement entre 0 et 0,5%mol, puis présente un maximum à 1%mol avant de diminuer jusqu'à 3%mol d'yttrium où aucun vieillissement ne se produit.

§ 4.3 RÉSUMÉ DES RÉSULTATS

Les résultats obtenus au cours de ce chapitre à propos des phases en présence à température ambiante selon le taux de dopants sont regroupés dans la figure 4.20 avec les principaux résultats obtenus dans le chapitre 3 concernant les composés de zircone.

4.3.1 Phases en présence

a) Influence du taux de zircone Z3Y dans les composites

- Dans les poudres de composites contenant de la zircone Z3Y, les phases tétragonale et monoclinique sont présentes comme dans la poudre Z3Y attritée. L'augmentation étonnante du pourcentage de phase tétragonale avec le taux de zircone dans les poudres sera discutée au paragraphe 4.4.1.
- Le frittage de ces poudres entraîne la disparition de la phase monoclinique au profit de la phase tétragonale ainsi que l'apparition de la phase cubique. Étant donné la précision de la mesure, nous ne pouvons dire si les pourcentages de phase tétragonale et cubique varient ou non en fonction du taux de Z3Y.
- Aucun vieillissement n'est observé dans les composites frittés avant 40%*m* de Z3Y (figure 4.18). À partir de ce pourcentage, le taux de phase transformée lors du vieillissement semble évoluer linéairement jusqu'à la zircone en composé.
- L'évolution en température montre que les pourcentages de phase tétragonale et cubique du composite A20Z3Y restent constants à la précision de mesure près.

b) Influence du taux d'oxyde d'yttrium dans les composites A10Z et A25Z

- Dans les poudres de composites A10Z et A25Z contenant différents taux d'oxyde d'yttrium, les phases en présence évoluent. Dans le cas des zircons purs, seule la phase monoclinique est présente. À partir de 0.5%mol de dopant, la phase tétragonale apparaît et son pourcentage augmente jusqu'à 3%mol. À partir de ce taux, le pourcentage de phase tétragonale ne semble quasiment plus évoluer.
- Le frittage entraîne de nettes modifications des pourcentages de phase. Alors que pour la série A10Z, la phase tétragonale est largement majoritaire entre 0 et 3%mol d'oxyde d'yttrium, les zircons des composites frittés A25Z0Y et A25Z0.5Y sont monocliniques à plus de 50%mol. Ensuite dans les deux cas, le taux de phase tétragonale augmente jusqu'à 3%mol où la phase cubique apparaît.
- Aucun vieillissement n'est détecté pour les composites A10Z frittés. En revanche, de faibles quantités de phase monoclinique sont apparues pour les composites A25Z frittés contenant de 0 à 2%mol d'oxyde d'yttrium, avec un maximum à 1%mol.
- Le suivi en température du composite A10Z1.5Y montre que le pourcentage de phase tétragonale reste égal à 100% tout au long de la mesure.

4.3.2 Les paramètres de maille**a) Influence du taux de zircone Z3Y dans les composites**

- Les paramètres de maille des poudres de composites évoluent faiblement avec le taux de zircone Z3Y.
- Le frittage entraîne aussi la création de macro-contraintes dans les composites frittés à cause de la différence de coefficients de dilatation thermique des composés. L'alumine est en compression alors que les phases tétragonale et cubique de la zircone sont en tension dans les composites frittés. Ces tensions sur la phase tétragonale ont pour effet sa déstabilisation puisque la tétragonalité augmente avec le taux de zircone. La compression sur l'alumine augmente avec le taux de zircone.
- L'évolution en température est similaire à celle observée pour les composés, les paramètres de maille augmentent de manière monotone. En revanche, avec la température, les évolutions des macro-contraintes dans le composite présentent des variations qui seront discutées dans le paragraphe 4.4.2.

b) Influence du taux d'oxyde d'yttrium dans les composites A10Z et A25Z

- Dans les poudres de composites, l'alumine n'est pas impactée par le changement de taux d'oxyde d'yttrium. Les évolutions des différents paramètres de la zircone sont les mêmes que celles observées dans les poudres de zircone et sont cohérentes avec l'évolution du taux de dopant.
- Le frittage entraîne des changements de paramètres de maille de l'alumine, mais ceux-ci restent invariants avec le taux d'oxyde d'yttrium. Les paramètres de maille de la phase

	Z0Y	Z1.5Y	Z3Y	Z8Y
Poudres de zircon brut				
Poudres de zircon attritées				
Poudres de composites attritées				
Zircons frittés				
Composites A10Z frittés				
Composites A25Z frittés				

FIGURE 4.20 – Représentation schématique de l'évolution des phases de la zircon présentes dans les zircons en poudres et frittés et dans les composites en poudres et frittés selon le taux d'oxyde d'yttrium

tétraгонаle suivent l'évolution décrite pour les composés frittés, c'est à dire une augmentation du paramètre a et une diminution du paramètre c . Ceci conduit à une diminution de la tétraogonalité.

- Les évolutions en température des paramètres de maille sont totalement linéaires. Les macro-contraintes sur l'alumine évoluent de manière monotone en température. En revanche, les macro-contraintes sur la phase tétraonale n'évoluent pas de manière linéaire et ce point sera discuté dans le paragraphe 4.4.2.

4.3.3 Les micro-contraintes

- L'alumine dans les composites en poudres et frittés subit des micro-contraintes plus importantes que dans le composé d'alumine en poudre ou fritté. Mais ces dernières restent tout de même inférieures à celles appliquées aux phases de la zircon. La présence de zircon entraîne des micro-contraintes dans les poudres et les composites frittés, respectivement

des micro-compressions et des micro-tensions qui augmentent avec le taux de zircon. Les micro-contraintes sur l'alumine des composites A10Z1.5Y et A20Z3Y suivent les mêmes évolutions : les micro-tensions présentes à température ambiante diminuent jusqu'à passer en micro-compressions entre 400 et 500K puis augmentent avec la température.

- Les trois phases de la zircon subissent des micro-contraintes du même ordre de grandeur dans les composites en poudres ou frittés. De manière générale, les micro-contraintes les plus élevées sont obtenues pour les phases minoritaires. De plus, la présence de phase monoclinique dans les frittés entraîne de fortes micro-contraintes sur les autres phases y compris l'alumine. Les micro-contraintes des phases tétragonale et cubique diminuent avec la température dans les composites A10Z1.5Y et A20Z3Y.

§ 4.4 DISCUSSIONS

Dans ce paragraphe, nous discuterons des paramètres influençant la stabilité de la phase tétragonale de la zircon dans les composites, de l'effet du composite sur les paramètres de maille de chaque matériau ainsi que de la résistance au vieillissement des composites.

4.4.1 Les phases en présence dans les composites

Au cours de l'attrition des poudres de composites contenant de la zircon Z3Y, nous avons observé un changement des phases en présence (augmentation du pourcentage de phase tétragonale au détriment de la phase monoclinique). Ce résultat peut paraître a priori paradoxal car à cette étape du processus, l'alumine et la zircon sont à l'état de poudres distinctes. Cependant il faut tenir compte du fait que les suspensions (barbotines) sont plus pâteuses pour les forts taux de zircon. Le broyage est donc moins efficace quand le taux de zircon est important. Cela a pour conséquence une transformation t→m moins importante dans le composé Z3Y.

À l'opposé, le frittage conduit à une extension du domaine de stabilité de la phase tétragonale ceci par inhibition de la croissance des grains de zircon par l'alumine, qui permet à celle-ci de rester en dessous de la taille critique. En effet, alors que nous observons une zircon Z0Y frittée complètement en phase monoclinique avec une taille de grain associée de 2.3µm, les composites A10Z et A25Z présentent respectivement 3 et 64%_m de phase monoclinique avec des tailles de grain de 310 et 250nm. Nous pouvons en déduire que la taille critique de transformation spontanée de la zircon pure est comprise entre 250 et 310nm (figure 4.21).

4.4.2 Les paramètres de maille et les macro-contraintes

La substitution du zirconium par l'yttrium entraîne des évolutions similaires des paramètres de maille de la zircon dans les composés et les composites bien que les valeurs de paramètres soient différentes. Notamment, la tétragonalité de la phase tétragonale est plus élevée dans les composites que dans le composé Z3Y. Les tensions appliquées par la matrice d'alumine déstabilisent donc la phase tétragonale (figure 4.22).

Les évolutions en température des macro-contraintes des composites A20Z3Y et A10Z1.5Y sont différentes. Dans le composite A10Z1.5Y, les contraintes sur l'alumine restent en compression et augmentent avec la température. Alors que dans le composite A20Z3Y, l'alumine qui était en compression à température ambiante, évolue vers de fortes tensions avec la température. Les tailles de grain étant sensiblement les mêmes dans les deux composites, cette différence

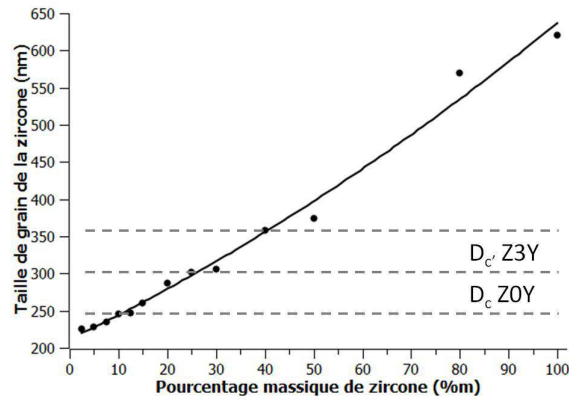


FIGURE 4.21 – Mise en évidence des tailles critiques à la transformation spontanée et au vieillissement

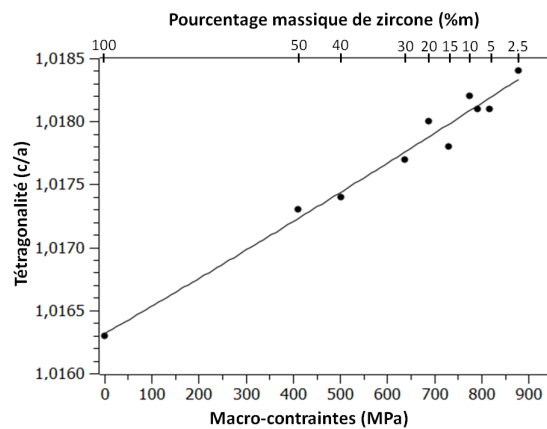


FIGURE 4.22 – Évolution de la tétragonalité en fonction des macro-contraintes et du pourcentage de zirconium dans les composites

est à mettre sur le compte de la présence de phase cubique dans le composite A20Z3Y, phase qui est absente dans le composite A10Z1.5Y.

Concernant la zircone, nous observons des changements d'évolutions à haute température. Les tensions dans le composite A20Z3Y augmentent alors qu'elles diminuent dans le composite A10Z1.5Y. Cette différence de comportement a probablement la même explication que précédemment. En effet, l'augmentation des macro-contraintes à haute température dans le composite A20Z3Y peut être due aux différences de propriétés thermiques des phases tétragonale et cubique, sans que cela n'entraîne de changement assez significatif sur les pourcentages de phase pour que nous puissions les détecter.

4.4.3 Vieillissement des composites

Nous observons que le vieillissement (figure 4.18) des composites commence à partir de 40%*m* de zircone Z3Y alors que des valeurs de 20 ou 30%*m* sont plutôt reportées dans la littérature. Ce résultat est dû à la faible taille de grain observée dans les composites Nanoe combinée à la rigidité de la matrice d'alumine. Cela nous permet de déduire que la taille critique au vieillissement de la zircone Z3Y dans les composites se situe entre 310 et 360nm (figure 4.21).

Ces facteurs de stabilité sont aussi suffisants pour empêcher tout vieillissement dans les composites A10Z, même en l'absence de stabilisant. En revanche, dans un composite plus riche en zirconie comme les composites A25Z, nous observons un vieillissement lorsque le taux d'oxyde d'yttrium est inférieur à 3%mol : l'effet stabilisant par la taille n'est plus suffisant et une faible quantité de phase monoclinique apparaît, avec un maximum pour 1%mol. La courbe d'évolution des pourcentages de phase en fonction du taux d'oxyde d'yttrium (figure 4.12) montre en effet que c'est autour de cette concentration qu'il y a un changement très rapide : la phase tétragonale est proche de l'instabilité et se retransforme faiblement avec le vieillissement.

Les mécanismes de vieillissement décrits dans le chapitre 1 sont basés sur l'existence de lacunes d'oxygène dans la structure de la zirconie, qui sont créées par la substitution du zirconium par l'yttrium. Nous pourrions donc nous attendre à ce que les composites non dopés ne soient pas sensibles au vieillissement mais ce n'est pas ce que nous observons. Par exemple, le composite A25Z0Y montre un faible vieillissement. Nous pourrions bien sûr invoquer l'existence de lacunes même dans un composé non-stabilisé, créées par le traitement thermique, ou bien l'effet précédemment décrit (figure 4.12). Nous pouvons aussi penser que durant le cycle de vieillissement des relaxations de contraintes puissent avoir lieu, libérant quelques zones de taille proche voire supérieure à la taille critique de vieillissement.

§ 4.5 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales des composites à chaque étape du processus tout comme celles des composés. Les effets de l'attrition et du frittage sont antagonistes : le premier stabilisant la phase monoclinique alors que le second stabilise la phase tétragonale, ce qui est obtenu au final du processus. L'introduction de zirconie dans la matrice d'alumine change donc le comportement observé dans les composés de zirconie : l'inhibition de croissance qui se produit alliée à la rigidité de la matrice d'alumine permet la stabilisation de la phase tétragonale, ceci jusqu'aux plus faibles taux de zirconie (2.5% ; figure 4.8). En revanche, nous avons observé que l'existence de contraintes résiduelles qui se créent dans les composites déstabilisent la phase tétragonale.

Au final, nous obtenons un résultat intéressant concernant le vieillissement de ces composites : la microstructure très fine que nous avons obtenue permet d'aboutir à une meilleure résistance au vieillissement des composites pour des taux de zirconie plus élevés que ceux qui sont reportés habituellement dans la littérature.

- CHAPITRE 5 -

ETUDE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES COMPOSITES ALUMINE-ZIRCONÉ

Ce chapitre sera consacré à l'étude des propriétés mécaniques des composites en fonction de la température de frittage, de la composition en zirconé et de la composition en yttrium. La dureté Vickers, le seuil de propagation des fissures et la résistance en flexion ont été systématiquement déterminés pour chaque nuance des composites. Afin de compléter ces résultats mécaniques, l'analyse statistique de Weibull sera appliquée pour les ruptures en flexion afin de déterminer la fiabilité des matériaux. Nous avons aussi réalisé des mesures de dureté et de module d'Young par nano-indentations sur quelques compositions afin de pouvoir comparer ces résultats à ceux de la dureté Vickers.

§ 5.1 DURETÉ VICKERS

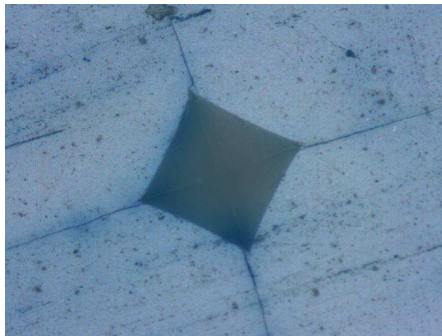
Les indentations ont été réalisées à l'aide d'un indenteur Wolpert Testwell au laboratoire MSSMat sur des pastilles polies et relaxées thermiquement à 1200°C. Il est doté d'une gamme de charge allant de 1kg à 100kg. Pour ce type de dureté, le pénétrateur est une pyramide en diamant à base carrée et d'angle au sommet des faces opposées égal à 136°. L'empreinte obtenue est donc une pyramide en creux. Six indentations ont été réalisées pour chaque composition. La dureté Vickers est définie par la formule suivante [2] :

$$HV = 1.8544 * \frac{P}{d^2} \quad (5.1)$$

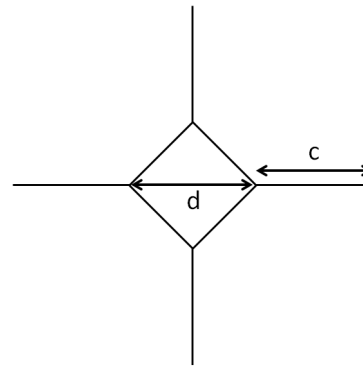
Avec :

P : la charge utilisée pour l'indentation en Newton, ici la charge choisie est de 10kg soit 98.1N

d : la diagonale de l'empreinte d'indentation en mètre (figure 5.1)



(a) Cliché d'une indentation Vickers



(b) Schéma de la mesure de dureté Vickers

FIGURE 5.1 – Dureté Vickers

5.1.1 Influence de la température de frittage

Comme pour l'étude microstructurale, certaines compositions ont été étudiées en fonction de la température de frittage. Le composé alumine et les composites A10Z3Y et A25Z3Y ont été frittés entre 1350 et 1650°C par pas de 50°C. La comparaison des évolutions de la dureté de chaque échantillon permet d'observer différents phénomènes (figure 5.2). Pour commencer, nous observons une augmentation de toutes les duretés entre 1350 et 1500°C. Ces évolutions sont en accord avec la densification des céramiques qui atteignent leur densité maximale à 1500°C. Nous voyons aussi que la dureté de l'alumine est supérieure à celles des composites pour les températures de frittage allant de 1350 à 1450°C. Ceci est logique car l'alumine est plus dure que la zircon ou les composites, même dans le cas de faibles densités comme à 1350 et 1400°C (figure 2.16a). À 1500°C la différence est moins marquée et pour des températures supérieures la dureté de l'alumine décroît plus rapidement que celle des composites. Ce résultat peut s'expliquer par la différence de taille de grain entre l'alumine en composé ou en composite. En effet, dans l'étude microstructurale la taille de grain a été déterminée : l'alumine en composé présente une taille de grain bien plus grande que dans les composites et cet effet s'accroît avec la température. Nous pouvons donc penser que malgré les 10 ou 25% de zircon ajoutés qui devraient diminuer la dureté, l'effet d'inhibiteur de croissance de la zircon sur l'alumine est plus important et est à l'origine de la meilleure dureté des composites.

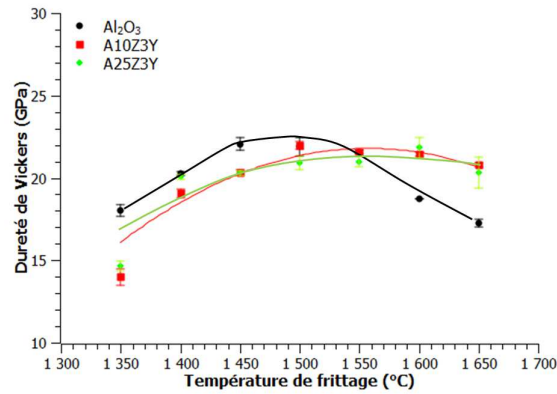


FIGURE 5.2 – Évolution de la dureté en fonction de la température de frittage

Ensuite, si nous comparons l'évolution des duretés de chaque composite, on s'aperçoit que la différence est assez faible. Ceci peut s'expliquer par le taux de zirconie relativement proche des deux compositions et là encore par l'influence de la taille de grain de l'alumine. La taille de grain de l'alumine qui est plus faible dans le composite A25Z3Y que dans le composite A10Z3Y compense l'augmentation du pourcentage de zirconie dans le composite.

5.1.2 Influence de la composition

La dureté Vickers a été déterminée pour chaque composite ainsi que pour l'alumine et la zirconie Z3Y. Nous observons une diminution quasi linéaire de la dureté de l'alumine vers la zirconie (figure 5.3a). Ce résultat est cohérent avec le fait que la dureté de la zirconie est connue pour être plus faible que celle de l'alumine. L'évolution suit donc la loi des mélanges de phase.

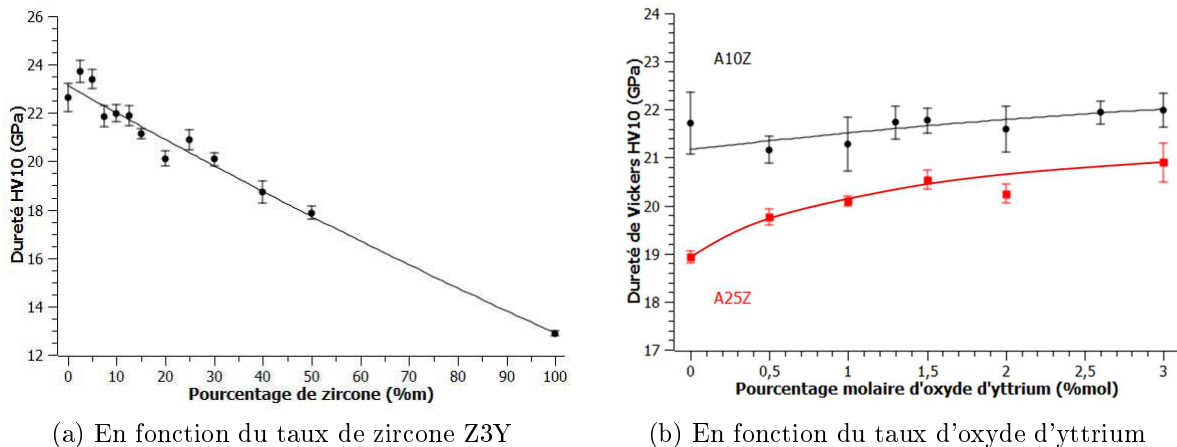


FIGURE 5.3 – Évolution de la dureté des composites en fonction de leurs compositions

Les duretés des composites A10Z et A25Z en fonction du taux d'oxyde d'yttrium sont regroupées dans la figure 5.3b. Nous constatons une augmentation de la dureté avec le taux d'oxyde d'yttrium dans les deux cas.

§ 5.2 SEUIL DE PROPAGATION DES FISSURES K_{I0}

5.2.1 Rappels théoriques

a) Propagation rapide des fissures

Les matériaux fragiles sont particulièrement sensibles aux fortes concentrations de contraintes, notamment dans la région de défauts préexistants. Lorsqu'une contrainte de tension σ est appliquée, on définit un facteur d'intensité de contrainte K_I :

$$K_I = \sigma Y \sqrt{a} \quad (5.2)$$

Avec a la longueur de fissure en surface et Y un facteur géométrique corrélé à la géométrie du défaut. Les fissures rapides apparaissent quand K_I atteint une valeur seuil, la ténacité K_{IC} . La résistance aux fractures pour un matériau fragile est donnée par :

$$\sigma_R = \frac{K_{IC}}{Y \sqrt{a}} \quad (5.3)$$

On voit donc que la résistance aux fractures dépend de la ténacité et de la taille du défaut. On peut donc travailler selon 2 approches pour améliorer cette propriété : soit en utilisant un effet composite pour améliorer la ténacité, soit en optimisant encore les procédés pour diminuer la taille et le nombre de défauts.

b) Propagation lente des fissures : Propagation sous critique

Il a été établi depuis longtemps que même sous le seuil K_{IC} des fissures peuvent parfois apparaître dans les céramiques. On parle souvent de propagation sous-critique des fissures du fait que ce phénomène se produise en dessous du seuil critique du facteur d'intensité. La propagation sous critique des fissures dépend des charges appliquées aussi bien que des caractéristiques environnementales (présence d'eau). Dans des conditions critiques, il est possible que la fissure s'étende jusqu'à atteindre une longueur critique, la céramique cède alors par des fissures rapides.

C'est un phénomène souvent associé à des mécanismes de corrosion dus aux effets ajoutés de fortes contraintes appliquées et des réactions de l'eau avec le matériau. Pour étudier la propagation sous-critique des fissures, on considère la vitesse de propagation des fissures V en fonction du facteur d'intensité de contrainte K_I . Expérimentalement, la propagation sous-critique des fissures s'effectue en 3 étapes (figure 5.4). Durant la première étape, la propagation dépend fortement des conditions externes (contraintes appliquées, température, concentrations chimiques) et des cinétiques de réaction entre les espèces présentes dans l'environnement externe et la fissure. Dans la seconde étape, le mécanisme prédominant est le transport des espèces le long de la fissure, puisque la réaction menant à la création d'une nouvelle surface est plus rapide que le transport des molécules d'eau. Dans la dernière partie de la propagation sous-critique des fissures, la vitesse de propagation est très élevée. L'évolution de la fissure est indépendante de l'environnement, elle se produit même sous vide.

Il est important de souligner la présence de la zone souvent appelée région 0 avant un seuil K_{I0} . Cette zone correspond à une condition d'équilibre avec une vitesse de propagation nulle. C'est une propriété primordiale pour les céramiques biomédicales qui détermine une marge d'opération sûre. Plus le seuil K_{I0} est élevé, plus le matériau est fiable. Il promet donc une plus longue durée de vie.

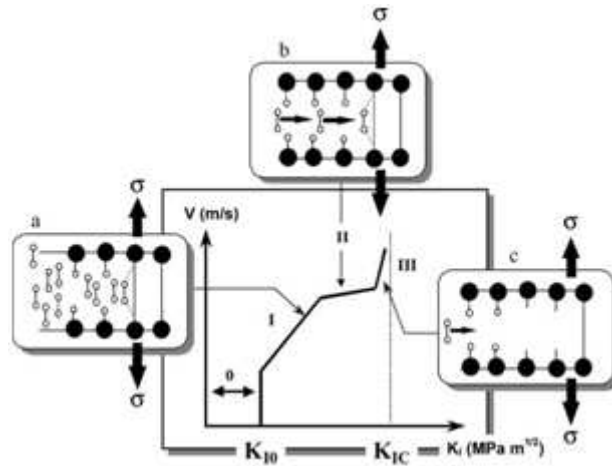


FIGURE 5.4 – Diagramme $V-K_I$: Représentation schématique des trois étapes observées durant la propagation sous-critique des fissures [22]

5.2.2 Mesures expérimentales

Les ténacités ont été déterminées par indentation de Vickers grâce à la formule d'Anstis [2] :

$$K_{IC} = 0.016 * \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} * \frac{P}{c^{2/3}} \quad (5.4)$$

Avec :

c : la longueur de la fissure en mètre (figure 5.1)

H : la dureté Vickers en GPa

P : la charge utilisée pour l'indentation en Newton, ici la charge choisie est de 10kg soit 98.1N

E : le module d'Young du matériau déterminé par la loi des mélanges considérant une valeur de 400GPa pour l'alumine et 200GPa pour la zircon

$E = f(\text{Al}_2\text{O}_3) * E(\text{Al}_2\text{O}_3) + f(\text{ZrO}_2) * E(\text{ZrO}_2)$

f : la fraction volumique de chaque matériau

La formule proposée par Anstis permet d'obtenir la ténacité des céramiques qui ne présentent aucune propagation sous-critique des fissures après indentation. Cependant, celle-ci ne permet pas de déterminer la ténacité K_{IC} si une telle propagation sous-critique s'opère dans le matériau. C'est notamment le cas des céramiques à base de zircon. Pour accéder à la ténacité K_{IC} , il faudrait alors mesurer la longueur des fissures immédiatement après le déchargement, ce qui n'est pas possible en pratique. Le résultat de la mesure dépend donc du temps entre l'indentation et la mesure. L'équipe du laboratoire Mateis préconise alors de réaliser la mesure des fissures après un temps assez important (3h pour une zircon Z3Y) afin que les fissures soient stabilisées après la propagation lente [38]. Si ce protocole est respecté, la formule d'Anstis donne alors accès à une estimation du seuil de propagation des fissures K_{I0} et cela est tout aussi intéressant puisque c'est ce paramètre qui caractérise le risque de rupture différé des céramiques. Dans le cadre de ce travail, les mesures ont été faites plusieurs jours après l'indentation.

5.2.3 Influence de la température de frittage

Nous remarquons tout de suite que les seuils de propagation des fissures du composite A25Z3Y sont plus élevés que ceux du composite A10Z3Y (figure 5.5), eux-mêmes supérieurs à ceux de l'alumine sur toute la gamme de température de frittage étudiée. Les évolutions des seuils de

propagations des fissures des trois échantillons sont similaires. Dans tous les cas, on observe une diminution plus ou moins marquée du seuil avec la température de frittage. Cela peut s'expliquer par la variation à la fois de la densité et de la taille de grain avec celle-ci. En effet, aux faibles températures de frittage, une quantité significative de porosité est présente conduisant à un seuil de propagation des fissures élevé. À partir de 1500°C, tous les échantillons ont atteint une densité maximale et la taille de grain augmente plus rapidement. La combinaison de ces deux phénomènes rend impossible l'existence d'un optimum pour cette propriété.

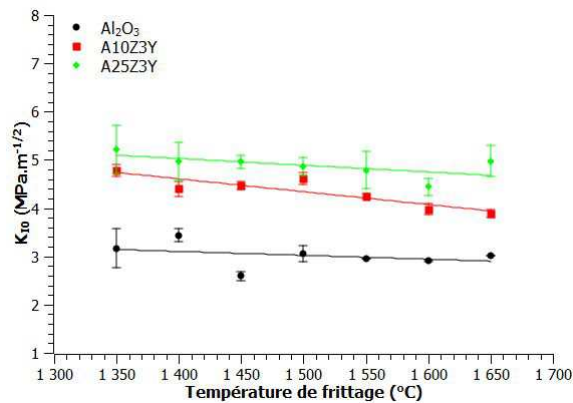
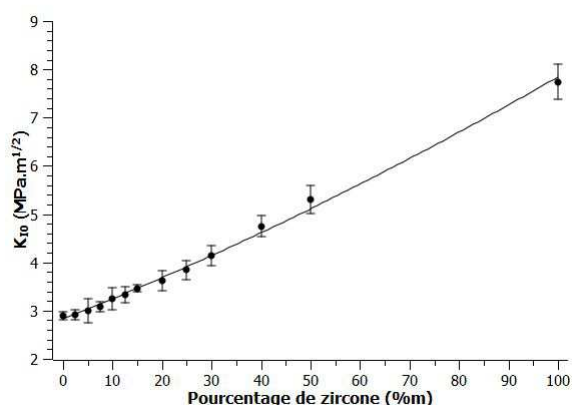


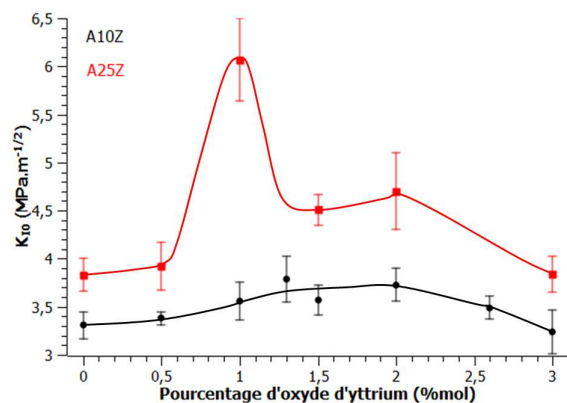
FIGURE 5.5 – Évolution du seuil de propagation des fissures en fonction de la température de frittage

5.2.4 Influence de la composition

Tout comme la dureté, le seuil de propagation des fissures K_{I0} a été déterminée pour chaque échantillon en fonction du taux de zircon. Nous observons une augmentation linéaire de la ténacité. Cette évolution est logique puisque la zircon présente une meilleure ténacité que l'alumine et elle suit elle-aussi la loi des mélanges de phase (figure 5.6a).



(a) En fonction du taux de zircon Z3Y



(b) En fonction du taux d'oxyde d'yttrium

FIGURE 5.6 – Évolution du seuil de propagation des fissures en fonction de la composition des composites

Le seuil de propagation des fissures des composites A10Z est quasiment constant avec un taux d'oxyde d'yttrium croissant (figure 5.6b). En revanche, le seuil de propagation des fissures des

composites A25Z présente une évolution plus marquée en fonction du taux d'oxyde d'yttrium. Le taux de zirconium plus élevé dans ces échantillons est encore à l'origine de cette différence entre les deux composites. Les meilleures valeurs sont obtenues entre 1 et 2%mol d'oxyde d'yttrium. Mais la valeur obtenue à 1%mol de dopant est nettement supérieure à toutes les autres. Ce point sera discuté dans le paragraphe 5.5.

§ 5.3 RÉSISTANCE EN FLEXION

Les essais de flexion 3 points (figure 5.7) ont été réalisés à l'aide d'une machine d'essai Instron 4505 au laboratoire MSSMat d'une capacité de 100kN. La résistance en flexion σ en MPa est exprimée par l'équation suivante présente dans la norme ISO 14704 :

$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (5.5)$$

Avec :

F : la charge de rupture en Newton

L : distance entre appui en millimètre

b : la largeur du barreau en millimètre

h : la hauteur du barreau en millimètre

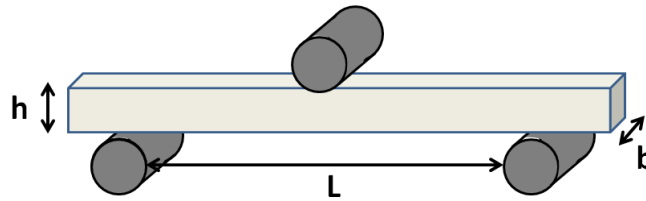


FIGURE 5.7 – Représentation schématique du test de flexion en 3 points

Théoriquement, pour respecter la norme ISO 14704 qui décrit le protocole à suivre pour les tests de résistance en flexion, nous aurions dû couper les angles et polir chaque face des barreaux en s'assurant du parallélisme entre chacune d'elle. Malgré cela, étant donné le nombre de barreaux à faire pour caractériser chaque composition, nous avons choisi de réaliser les tests de flexions directement sur les barreaux frittés sans aucune préparation supplémentaire. Afin d'obtenir des valeurs de résistance en flexion qui soient tout de même représentatives, les essais ont tous été réalisés sur 20 barreaux pour chaque nuance. De plus, dans le but d'étudier la fiabilité des composites alumine-zirconium, l'approche statistique de Weibull a été utilisée. Celle-ci est bien adaptée à l'étude de la distribution de la résistance en rupture des céramiques. Cette approche est basée sur deux hypothèses. La première est que le matériau est isotrope et statistiquement homogène. Et la seconde est que la propagation du défaut critique qui est de plus grande taille conduit à la rupture brutale de l'échantillon. La probabilité de rupture s'exprime alors par :

$$P_f = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\sigma_R}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (5.6)$$

Avec :

P_f : la probabilité de rupture

σ_R : la contrainte à la rupture

σ_0 : la contrainte de normalisation

m : le module de Weibull

Les contraintes à la rupture sont classées dans un ordre croissant et sont affectées à une probabilité de rupture définie par la formule suivante :

$$P_i = \frac{i - 0.5}{n} \quad (5.7)$$

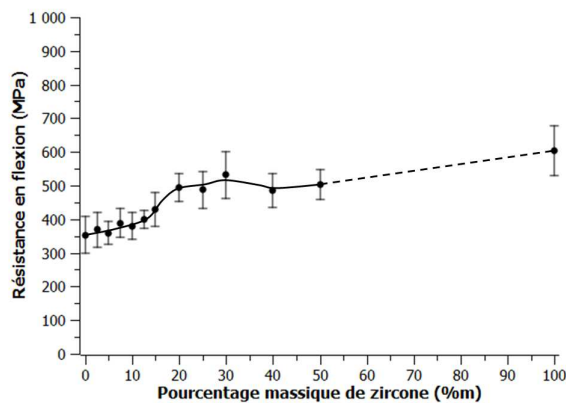
Avec :

i : le i ème barreau testé

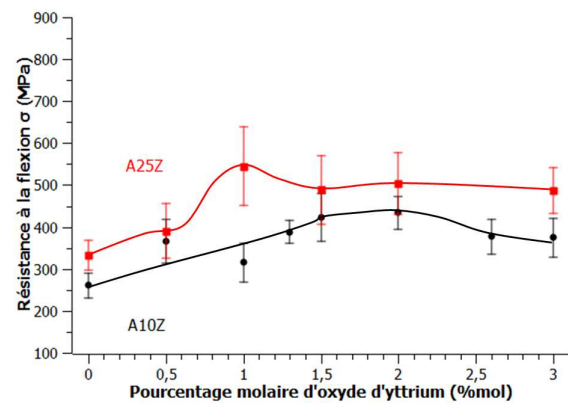
n : le nombre total de barreau utilisés pour la mesure

On peut alors tracer $\ln[-\ln(1-P_i)]$ en fonction de $\ln(\sigma_i)$ et obtenir le module de Weibull qui correspond à la pente de la régression linéaire. Les normes en vigueur requièrent pour les céramiques à base d'alumine un module de Weibull supérieur ou égal à 8.

Chaque composition a été testée en test de flexion 3 points. Nous savons que cet essai donne généralement des résultats inférieurs à ceux obtenus par flexion 4 points ou par flexion biaxiale, malheureusement ne disposant pas de ces montages nous n'avons pas eu d'autre choix que d'utiliser la flexion 3 points. La résistance en flexion augmente avec le taux de zircon (figure 5.8a). L'augmentation n'est pas aussi régulière que celles observées pour les évolutions de la dureté et du seuil de propagation des fissures. Nous observons un décrochement aux environs de 20% m de zircon dans les composites.



(a) En fonction du taux de zircon Z3Y



(b) En fonction du taux d'oxyde d'yttrium

FIGURE 5.8 – Évolution de la résistance en flexion des composites en fonction de leurs compositions

La résistance en flexion du composite A10Z montre une évolution intéressante (figure 5.8b). En effet, nous observons des valeurs maximales de la résistance en flexion entre 1.5 et 2% mol d'oxyde d'yttrium. Ces valeurs ne correspondent pas au standard admis à 3% mol pour les composés de zircon. Cela confirme que l'ajout de la zircon sous forme d'inclusions dans une matrice d'alumine en modifie les caractéristiques. Cela a pour conséquence un changement du taux de dopant optimal de la zircon dans la composite.

Ce résultat est confirmé par l'évolution de la résistance en flexion du composite A25Z avec le taux d'yttrium (figure 5.8b). En effet, la résistance en flexion présente un optimum pour la composition A25Z1Y. Par la suite, les résistances en flexions diminuent légèrement avec un taux de stabilisant croissant.

Les modules de Weibull ont été déterminés pour chaque composite et sont regroupés dans la figure 5.9. La plupart des compositions présentent des modules de Weibull égaux ou supérieurs à 8 comme le requiert la norme. Le plus bas module de Weibull observé est de 5. Ces résultats sont très positifs si l'on considère que les essais de flexion n'ont pas été réalisés dans les conditions optimales.

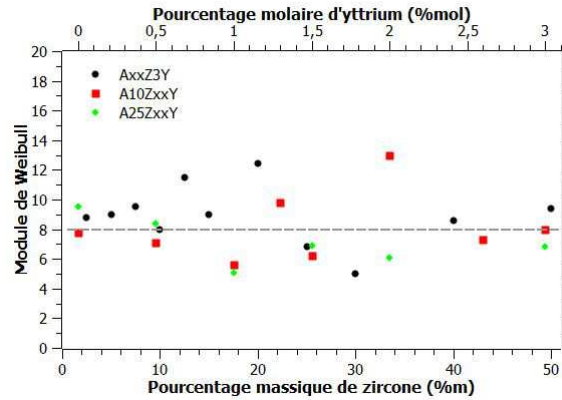


FIGURE 5.9 – Évolution des modules de Weibull des composites

§ 5.4 NANO-INDENTATION

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un nano-indenteur MTS XP au laboratoire MSSMat, équipé d'une pointe de Berkovich d'une capacité de 500mN. Nous avons utilisé le mode charge / décharge afin d'accéder au module d'Young et à la dureté du matériau. Toutes les nuances n'ont pas été caractérisées par cette méthode puisque l'intérêt premier était de contrôler les valeurs de module d'Young des matériaux ainsi que leur dureté qui a déjà été évaluée par indentation de Vickers. Pour chaque composition étudiée, 100 nano-indentations d'une profondeur de 50 ou 100nm ont été réalisées tous les 5 μ m sur des pastilles polies et relaxées thermiquement.

Les composés alumine et zirconium ont été étudiés afin d'avoir des valeurs à comparer à celles des composites. Nous obtenons des valeurs avec une dispersion raisonnable. Les composites choisis pour cette étude l'ont été en considération des informations que nous souhaitons obtenir. D'une part, nous désirions avoir une valeur du module d'Young du composite, c'est à dire du mélange des deux matériaux. Et d'autre part, nous voulions étudier l'influence de la profondeur de pénétration de l'indenteur. En effet, en choisissant une forte profondeur de pénétration, nous maximisons la probabilité d'obtenir une réponse du composite, c'est à dire d'avoir indenté à la fois des grains de zirconium et d'alumine. Alors que dans le cas d'une faible profondeur de pénétration, il devrait être possible d'obtenir une réponse de chaque matériau en n'indentant qu'un seul grain. Pour cela nous avons étudié les composites A10Z3Y frittés à 1650°C et A25Z3Y frittés à 1500°C et 1650°C. Les échantillons frittés à de plus hautes températures présentent des tailles de grains plus élevées comme nous l'avons vu dans l'étude microstructurale, il y a plus de chance d'indenter un seul grain. En revanche, l'échantillon A25Z3Y présente un pourcentage de zirconium significatif et des tailles de grain similaires (environ 500nm) pour les deux matériaux. C'est d'ailleurs sur cet échantillon que la profondeur de pénétration la plus élevée a été appliquée afin d'obtenir une valeur du module d'Young et de la dureté du composite. Tous les résultats sont reportés dans le tableau 5.1.

Connaissant les valeurs des propriétés pour l'alumine et la zirconium, nous pouvons calculer les valeurs attendues par la loi des mélanges pour les composites. D'après cette loi, le composite

Matériau	Dureté (GPa)	Ecart type	Module d'Young (MPa)	Ecart type
Al ₂ O ₃	31	5	442	45
Z3Y	16	3	256	41
A10Z3Y-1650°C	30	7	434	65
A25Z3Y-1500°C 100nm	27	7	394	66
A25Z3Y-1500°C 50nm	28	3	391	31
A25Z3Y-1650°C	27	7	410	58

Tableau 5.1 – Résultats des nano-indentations

A10Z3Y devrait présenter une dureté de 29.5GPa et un module d'Young de 423MPa et le composite A25Z3Y devrait avoir une dureté de 27.3GPa et un module de 395MPa. Nous constatons donc que nos échantillons répondent bien à la loi des mélanges et présentent des valeurs en accord avec celles-ci.

Il était prévisible que la moyenne de 100 valeurs nous donne effectivement la valeur du composite. Mais si nous plaçons sur un graphique les valeurs obtenues pour les 100 essais, nous constatons une dispersion des valeurs dans le cas où la profondeur de pénétration est de 50nm (figure 5.10a). Cela démontre que certaines indentations n'ont bien touché qu'un seul matériau. À l'inverse, lorsque la profondeur est de 100nm, les valeurs sont nettement moins dispersées (figure 5.10b). En contrôlant la profondeur de pénétration du nano-indentateur, il est donc possible à la fois de tester un composite dans sa globalité ou de tester chaque matériau qui le forme en indentant qu'un seul grain.

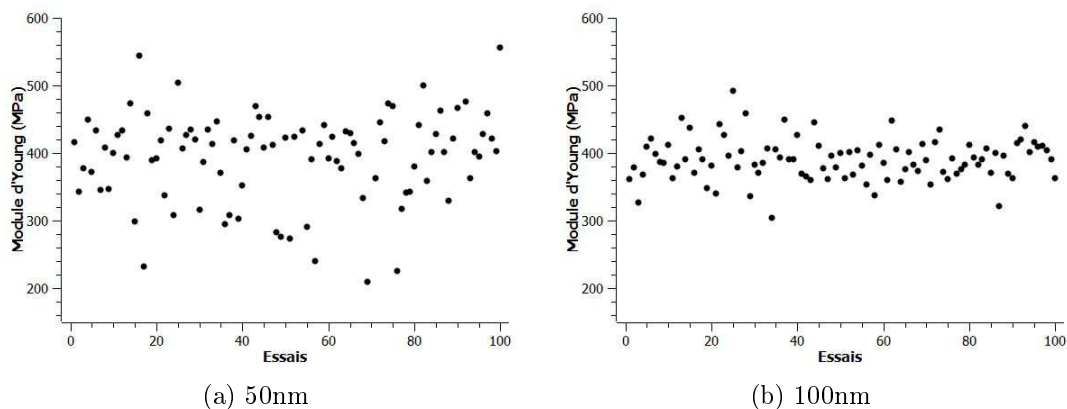


FIGURE 5.10 – Résultats des nano-indentations du composite A25Z fritté à 1500°C avec différentes profondeurs de pénétration

§ 5.5 CONCLUSIONS

L'étude mécanique d'échantillons frittés à différentes températures croisée avec celle de leurs densités relatives et de leurs microstructures permet de déterminer la température de frittage conduisant au meilleur compromis possible entre toutes les propriétés. Pour les compositions étudiées, la température de frittage permettant d'obtenir les meilleurs résultats est 1500°C.

Les propriétés mécaniques étudiées en fonction du taux de zircon dans le composite suivent la loi des mélanges habituellement décrite dans la littérature et présentent toutes des évolutions globalement linéaires. Cependant, au cours du chapitre 4, nous avons mis en évidence la présence

de macro-tensions qui déstabilisent la phase tétragonale dans les composites d'autant plus que le taux de zircone est faible (figure 4.22). Ces dernières n'ont donc pas d'impact direct sur les propriétés mécaniques des composites.

D'après notre étude, il n'y a pas d'optimum de composition selon le taux de zircone Z3Y. Le choix de la composition sera donc dictée par les propriétés mécaniques visées. Si la dureté est la propriété recherchée, nous privilégierons un faible pourcentage de zircone. À l'inverse, si la résistance en flexion et la ténacité sont les propriétés désirées, il faudra choisir une composition riche en zircone.

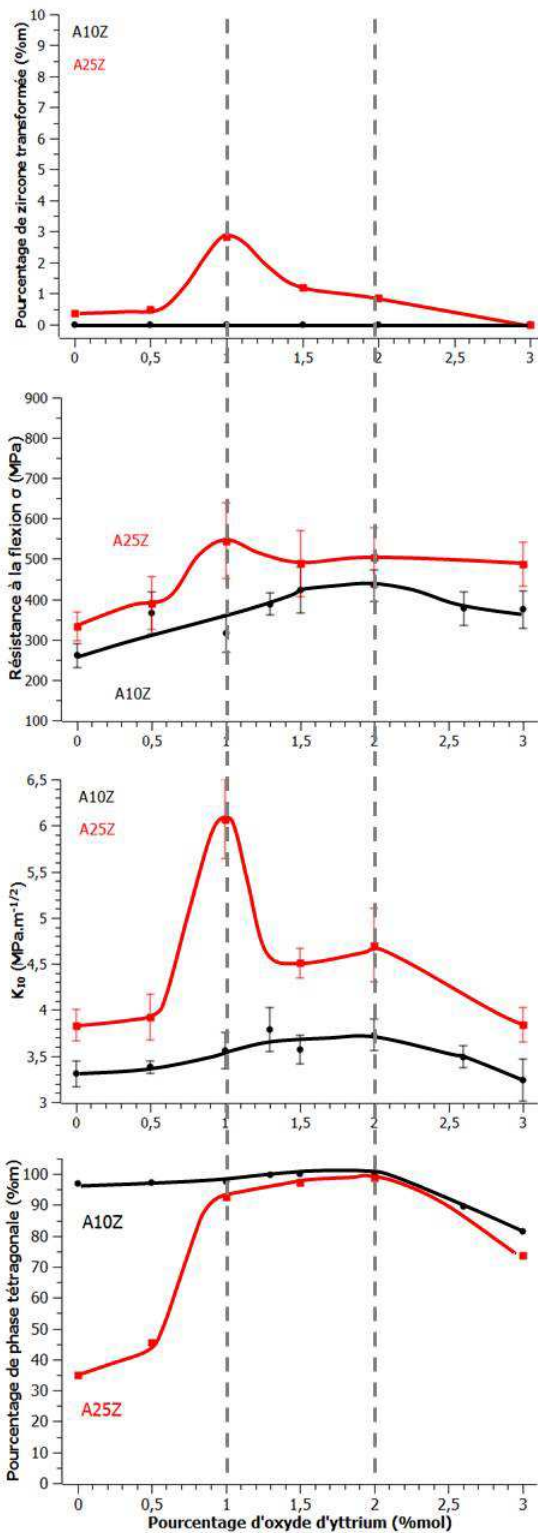


FIGURE 5.11 – Mise en évidence de la corrélation entre pourcentage de phase tétragonale et propriétés mécaniques

La mise en parallèle des résultats de résistance en flexion, de ténacité et des analyses structurales (figure 5.11) permet de rendre compte de la corrélation entre pourcentage de phase tétragonale et propriétés mécaniques. En effet, les meilleures valeurs de résistance en flexion et de ténacité sont obtenues entre 1 et 2%mol d'oxyde d'yttrium. Corrélativement, c'est dans cet intervalle que les plus forts taux de phase tétragonale sont observés, i.e. la plus forte proportion de zircone participant au renforcement par transformation de phase. Au-delà de ce dopage, la phase tétragonale est comme sur-stabilisée par l'effet combiné du dopage et par l'inhibition de croissance des grains de zircone par l'alumine. Elle perd alors de sa capacité à se transformer en phase monoclinique.

Mais c'est aussi entre 1 et 2%mol d'oxyde d'yttrium que les composites A25Z présentent les plus forts de taux de vieillissement, avec une valeur plus élevée à 1%mol (haut de la figure 5.11). Nous constatons que cette valeur maximale à 1%mol est aussi présente dans les évolutions de résistance à la flexion et de ténacité. Ces résultats traduisent la forte capacité de la phase tétragonale de cette composition à se transformer en phase monoclinique. Cela s'explique par l'augmentation très rapide du pourcentage de phase tétragonale à ce taux de stabilisant : cette dernière est proche de l'instabilité ce qui explique le taux élevé de transformation provoqué par les tests mécaniques ou par le vieillissement.

En conclusion, notre étude démontre une fois de plus que le choix du dopage de la zircone correspond au choix du meilleur compromis entre renforcement par transformation de phase et vieillissement. Si l'application visée des composites requiert une bonne résistance au vieillissement, comme le cas des prothèses orthopédiques, nous préconiserons l'utilisation de dopage autour de 2%mol d'oxyde d'yttrium. Au contraire, si l'application ne nécessite pas de résistance particulière au vieillissement, un dopage de 1%mol d'oxyde d'yttrium pourra être utilisé afin de maximiser les propriétés mécaniques.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'intérêt des composites alumine-zircone a déjà été largement démontré dans la littérature. La combinaison des propriétés des deux matériaux permet d'atteindre de meilleures propriétés mécaniques que celles des matériaux monolithiques en conservant le renforcement par transformation de phase efficace et en limitant le vieillissement de la zircone. Ces propriétés en font de très bons candidats pour des applications biomédicales telles que les prothèses orthopédiques. Pourtant, la production industrielle de tels matériaux est encore rare car leurs propriétés mécaniques dépendent fortement du processus de fabrication utilisé et de son efficacité. De plus, l'utilisation de nanopoudres, bien que largement bénéfique pour les propriétés mécaniques finales des composites, complique d'autant plus le processus d'élaboration. La majorité des études produites à propos des composites alumine-zircone concernent des nuances précises, et peu d'études systématiques ont été reportées.

C'est dans ce contexte que ce travail de thèse CIFRE, en collaboration avec la société Nanoe et le laboratoire SPMS, s'est déroulé avec pour objectif la production industrielle de composites alumine-zircone ZTA (Zirconia Toughened Alumina) et leurs caractérisations systématiques en termes de propriétés microstructurales, structurales et mécaniques. Nous nous sommes notamment concentrés sur les aspects de stabilité de la phase tétragonale de la zircone dans les composites.

Durant ce travail, une méthode de production industrielle a été mise au point. Les nanopoudres produites par la société Nanoe sont broyées par attrition, atomisées et frittées naturellement. Ce processus permet d'obtenir des composites denses à plus de 99% et présentant des microstructures fines et homogènes. Les tailles de grains des deux matériaux dans le composite sont dépendantes de sa composition en zircone mais indépendantes du taux de stabilisant dans la zircone.

La mise en relation des propriétés structurales et microstructurales avec les propriétés mécaniques nous a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes. Ainsi, nous avons constaté que l'alumine est moins impactée que la zircone par la variation de composition des composites. En effet, seules les tailles de grain et les macro-contraintes dues à la différence de coefficients de dilatation thermique présentent des évolutions significatives. En revanche, les propriétés de la zircone, notamment les conditions de stabilité des phases en présence, sont largement dépendantes de nombreux paramètres intervenant à différentes échelles. À l'échelle de la maille, deux effets antagonistes sont constatés : la stabilisation par dopage et la déstabilisation engendrée par les tensions de la matrice sur la phase tétragonale. Le premier phénomène est bien connu : un dopage croissant permet de stabiliser en premier lieu la phase tétragonale puis la phase cubique de la zircone. Nous avons mis en évidence le second phénomène : plus le taux de zircone dans les composites est faible, plus les tensions résiduelles appliquées à la phase tétragonale par la matrice d'alumine la déstabilisent (en provoquant une augmentation de la tétragonalité).

Pourtant, à l'échelle du grain, la rétention de la phase tétragonale de la zirconie pure est rendue possible grâce à l'inhibition de croissance des grains de zirconie par la matrice d'alumine. Nous avons déterminé que la taille critique de transformation spontanée de la zirconie pure se situe entre 250 et 310nm dans les composites. Parallèlement à cela, l'absence de vieillissement des composites contenant moins de 40%*m* de zirconie Z3Y est un résultat très satisfaisant et nous indique que la taille critique au vieillissement de la zirconie Z3Y est comprise entre 310 et 360nm. Finalement, nous avons surtout rendu compte de l'importance de la combinaison des différents paramètres influençant la stabilité de la phase tétragonale : l'inhibition de croissance des grains de zirconie par la matrice d'alumine qui stabilise la phase tétragonale nécessite de limiter le dopage afin de conserver la capacité à se transformer de cette dernière. D'après notre étude, des pourcentages d'oxyde d'yttrium compris entre 1 et 2%*mol* combinés à une taille de grain de la zirconie de 300nm et moins, permettent d'obtenir à la fois les meilleures propriétés mécaniques et les meilleures résistances au vieillissement des composites alumine-zirconie.

Ce travail de thèse ouvre de nombreuses perspectives aussi bien du point de vue industriel que du point de vue académique. La première est de poursuivre l'étude des composites alumine-zirconie mais cette fois en se concentrant sur la partie riche en zirconie des composites, les ATZ (Alumina Toughened Zirconia), afin de compléter les données acquises à propos des ZTA durant cette étude.

De plus, il reste de nombreux points abordés dans cette thèse qui nécessitent un approfondissement. Les mécanismes de vieillissement restent insuffisamment compris : il est probable que les espèces qui diffusent au cours du mécanisme décrit dans le paragraphe 1.1.4 à partir de la surface à travers le réseau de lacunes d'oxygène de la structure de la zirconie soient les ions O^- et H^+ . Cela reste néanmoins à démontrer. Une étude structurale par diffraction des rayons X et des neutrons d'échantillons vieillis à des temps différents en présence de H_2O ou de D_2O pourrait permettre de faire avancer nos connaissances sur ce sujet.

Dans certains cas, notamment au cours du vieillissement, nous avons observé que la transition $t \rightarrow m$ s'accompagne de dissymétries des pics de Bragg qui ont souvent été interprétées dans la littérature en supposant l'existence d'une phase rhomboédrique de structure inconnue. Nous avons vu cependant au paragraphe 3.2.4 qu'il y avait des difficultés avec cette interprétation. Il est vrai qu'une phase rhomboédrique est observée dans le composé $ZrO_2-12.5\%molSc_2O_3$ ($Sc_2Zr_2O_{17}$). La résolution de cette structure pourrait éclaircir ces observations dans les composites alumine-zirconie.

De la même manière, au cours de ce travail nous avons utilisé l'analyse de Williamson-Hall afin de déterminer les contraintes inhomogènes présentes dans les composites. Néanmoins, nous avons pu constater à de nombreuses reprises que cette analyse n'est pas totalement efficace, voire totalement inopérante, puisque basée sur l'hypothèse que seuls les effets de taille ou les contraintes inhomogènes contribuent à la largeur des raies de diffraction. Il serait donc intéressant de poursuivre aussi les investigations dans ce domaine afin de déterminer les autres facteurs d'élargissement intervenant afin de trouver une approche qui soit plus adaptée aux systèmes des composites alumine-zirconie.

Pour finir, nous retiendrons aussi l'importance de l'utilisation à la fois de la diffraction des rayons X et de la diffraction des neutrons afin d'obtenir des caractérisations plus réalistes des composites notamment en terme de pourcentage de phase monoclinique et de sa localisation. La combinaison de ces deux analyses nous semble prometteuse pour la détermination des mécanismes et de la profondeur de vieillissement de la zirconie en composé et dans les composites alumine-zirconie.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Kathleen.B Alexander, Paul.F Becher, XunLi Wang, and ChunHway Hsueh. Internal stresses and the martensite start temperature in alumina zirconia composites : Effects of composition and microstructure. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(2) :291–296, February 1995.
- [2] G.r. Anstis, P. Chantikul, B.r. Lawn, and D.b. Marshall. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness : I, direct crack measurements. *Journal of the American Ceramic Society*, 64(9) :533–538, 1981.
- [3] H Awaji. Mechanisms of toughening and strengthening in ceramic-based nanocomposites. *Mechanics of Materials*, 34(7) :411–422, July 2002.
- [4] Antonio H. Aza, Jérôme Chevalier, Gilbert Fantozzi, Martin Schehl, and Ramón Torrecillas. Slow-crack-growth behavior of zirconia-toughened alumina ceramics processed by different methods. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(1) :115–120, January 2003.
- [5] Mirella Azar. *Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructurées : cas d'une alumine de transistion*. PhD thesis, 2009.
- [6] Ahmad Zahirani Ahmad Azhar, Hasmaliza Mohamad, Mani Maran Ratnam, and Zainal Arifin Ahmad. The effects of MgO addition on microstructure, mechanical properties and wear performance of zirconia-toughened alumina cutting inserts. *Journal of Alloys and Compounds*, 497(1-2) :316–320, May 2010.
- [7] S. Baklouti, T. Chartier, and J.F. Baumard. Binder distribution in spray-dried alumina agglomerates. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(14) :2117–2121, December 1998.
- [8] Samir Baklouti, Thierry Chartier, and Jean François Baumard. Mechanical properties of dry-pressed ceramic green products : The effect of the binder. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(8) :1992–1996, 1997.
- [9] J Bartolome, G Bruno, and A Deaza. Neutron diffraction residual stress analysis of zirconia toughened alumina (ZTA) composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(9) :1809–1814, 2008.
- [10] Paul F. Becher. Slow crack growth behavior in transformation-toughened Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 66(7) :485–488, 1983.
- [11] G. Bertrand, C. Filiatre, H. Mahdjoub, A. Foissy, and C. Coddet. Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(2) :263–271, February 2003.

- [12] S Biamino, P Fino, M Pavese, and C Badini. Alumina–zirconia–yttria nanocomposites prepared by solution combustion synthesis. *Ceramics International*, 32(5) :509–513, 2006.
- [13] Bernard Castel. Les alumines et leurs applications, 1990.
- [14] J Chevalier. *Caractérisation mécanique et optimisation des biomatériaux*. mémoire de soutenance d’habilitation à diriger des recherches, 2001.
- [15] J Chevalier. Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials*, 25(24) :5539–5545, November 2004.
- [16] J. Chevalier, S. Deville, G. Fantozzi, J. F. Bartolomé, C. Pecharroman, J. S. Moya, L. A. Diaz, and R. Torrecillas. Nanostructured ceramic oxides with a slow crack growth resistance close to covalent materials. *Nano Letters*, 5(7) :1297–1301, July 2005.
- [17] J. Chevalier, C. Olagnon, and G. Fantozzi. Study of the residual stress field around vickers indentations in a 3Y-TZP. *Journal of Materials Science*, 31(10) :2711–2717, 1996.
- [18] J. Chevalier, C. Olagnon, and G. Fantozzi. Crack propagation and fatigue in zirconia-based composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 30(4) :525–530, April 1999.
- [19] L. Clarisse, F. Petit, J. Crampon, and R. Duclos. Characterization of grain boundary sliding in a fine-grained alumina-zirconia ceramic composite by atomic force microscopy. *Ceramics International*, 26(3) :295–302, April 2000.
- [20] Nils Claussen. Fracture toughness of Al₂O₃ with an unstabilized ZrO₂ Dispersed phase. *Journal of the American Ceramic Society*, 59(1-2) :49–51, January 1976.
- [21] K Daimon, Y Hikichi, H Murakami, and S Yamada. Solid solution of zr into anhydrous al₂(SO₄)₃ crystal lattice and eta→alpha phase transformation of Al₂O₃ formed by thermal decomposition of the sulfate solid solution, 1999.
- [22] A De Aza. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. *Biomaterials*, 23(3) :937–945, February 2002.
- [23] S Deville. Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(15) :2975–2982, 2003.
- [24] Sylvain Deville and Jérôme Chevalier. Martensitic relief observation by atomic force microscopy in yttria-stabilized zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(12) :2225–2227, December 2003.
- [25] Sylvain Deville, Jérôme Chevalier, Christelle Dauvergne, Gilbert Fantozzi, José F Bartolomé, José S Moya, and Ramón Torrecillas. Microstructural investigation of the aging behavior of 3YTZP Al₂O₃ composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(5) :1273–1280, May 2005.
- [26] Sylvain Deville, Jérôme Chevalier, and Laurent Gremillard. Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. *Biomaterials*, 27(10) :2186–2192, April 2006.
- [27] M. E. Ebrahimi, J. Chevalier, and G. Fantozzi. Slow crack-growth behavior of alumina ceramics. *Journal of Materials Research*, 15(01) :142–147, 2000.

- [28] J. W. HALLORAN F. W. DYNYS. Influence of aggregates on sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 67(9) :596 – 601, 2006.
- [29] H Ferkel and R.J Hellmig. Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behaviour. *Nanostructured Materials*, 11(5) :617–622, August 1999.
- [30] S. W. Freiman, K. R. McKinney, and H. L. Smith. Slow crack growth in polycrystalline ceramics. In R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman, and F. F. Lange, editors, *Fracture Mechanics of Ceramics*, pages 659–676. Springer US, January 1974.
- [31] J. Fripiat, Jean Chaussidon, and A. Jelli. *Chimie-physique des phénomènes de surface : applications aux oxydes et aux silicates*. Masson, 1971.
- [32] C. Galassi, V. Biasini, and S. Guicciardi. Correlation between casting parameters and mechanical properties of an Al₂O₃-ZrO₂ composite. *Journal of the European Ceramic Society*, 12(6) :441–448, 1993.
- [33] Olga García-Moreno, Adolfo Fernández, and Ramón Torrecillas. Solid state sintering of very low and negative thermal expansion ceramics by spark plasma sintering. *Ceramics International*, 37(3) :1079–1083, April 2011.
- [34] R. C. Garvie. Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals. *The Journal of Physical Chemistry*, 82(2) :218–224, January 1978.
- [35] R. C. Garvie, R. H. Hannink, and R. T. Pascoe. Ceramic steel? *Nature*, 258(5537) :703–704, December 1975.
- [36] Ronald C. Garvie and Patrick S. Nicholson. Phase analysis in zirconia systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 55(6) :303–305, June 1972.
- [37] R Guo, D Guo, D Zhao, Z Yang, and Y Chen. Low temperature ageing in water vapor and mechanical properties of ZTA ceramics. *Materials Letters*, 56(6) :1014–1018, November 2002.
- [38] Dan Gutknecht. Elaboration et caractérisation de micro- et nano-composites alumine-zircone pour application orthopédique, October 2006.
- [39] Dan Gutknecht, Jérôme Chevalier, Vincent Garnier, and Gilbert Fantozzi. Key role of processing to avoid low temperature ageing in alumina zirconia composites for orthopaedic application. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2-3) :1547–1552, 2007.
- [40] H.C. Hamaker. The london—van der waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4(10) :1058–1072, October 1937.
- [41] Richard H. J. Hannink, Patrick M. Kelly, and Barry C. Muddle. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(3) :461–487, December 2004.
- [42] JM Hausonne, P Bowen, JL Barton, and CP Carry. *Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration*. PPUR presses polytechniques, 2005.
- [43] M. Hayakawa, K. Adachi, and M. Oka. Crystallographic analysis of the monoclinic heringbone structure in an arc-melted ZrO₂ 2mol% Y₂O₃ alloy. *Acta Metallurgica et Materialia*, 38(9) :1753–1759, September 1990.

- [44] Hideko Hayashi, Tetsuya Saitou, Naotaka Maruyama, Hideaki Inaba, Katsuyuki Kawamura, and Masashi Mori. Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents. *Solid State Ionics*, 176(5-6) :613–619, February 2005.
- [45] A. H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven, and M. Ruhle. Stability of tetragonal ZrO₂ particles in ceramic matrices. *Journal of the American Ceramic Society*, 65(12) :642–650, December 1982.
- [46] Jinsheng Hong, Lian Gao, S.D.D.L Torre, Hiroki Miyamoto, and Key Miyamoto. Spark plasma sintering and mechanical properties of ZrO₂(Y₂O₃)–Al₂O₃ composites. *Materials Letters*, 43(1–2) :27–31, March 2000.
- [47] Robert J. Hunter and Lee R. White. *Foundations of colloid science*. Clarendon Press, March 1987.
- [48] D Jayaseelan, T Nishikawa, H Awaji, and F Gnanam. Pressureless sintering of sol-gel derived alumina–zirconia composites. *Materials Science and Engineering A*, 256(1-2) :265–270, November 1998.
- [49] William J. Jr. Walker, James S. Reed, and Surendra K. Verma. Influence of slurry parameters on the characteristics of spray-dried granules. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(7) :1711–1719, 1999.
- [50] H. Kuwajima K. Kobayashi. Phase change and mechanical properties of ZrO₂-Y₂O₃ solid electrolyte after ageing. *Solid State Ionics*, pages 489–493.
- [51] Ferhat Kara, Alpagut Kara, Servet Turan, and Hasan Mandal. Pressing behaviour of spray dried alumina-zirconia granules. *Key Engineering Materials*, 264-268 :233–236, 2004.
- [52] P Kelly. The martensitic transformation in ceramics its role in transformation toughening. *Progress in Materials Science*, 47(5) :463–557, 2002.
- [53] B. Kibbel and A. H. Heuer. Exaggerated grain growth in ZrO₂-Toughened Al₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(3) :231–236, 1986.
- [54] S. Kikkawa, A. Kijima, K. Hirota, and O. Yamaguchi. Soft solution preparation methods in a ZrO₂-Al₂O₃ binary system. *Solid State Ionics*, 151(1-4) :359–364, November 2002.
- [55] Yoshiaki Kinemuchi, Hiroshi Mouri, Tsuneo Suzuki, Hisayuki Suematsu, Weihua Jiang, and Kiyoshi Yatsui. Increase in phase transition temperature of activated alumina with nano-zirconia synthesized by pulsed wire discharge. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(9) :1522–1526, September 2003.
- [56] Tomaz Kosmac, Jay Wallace, and Nills Claussen. Influence of MgO additions on the microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-ZrO₂ composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 65(5) :c66–c67, 1982.
- [57] F. F. Lange. Transformation toughening. *Journal of Materials Science*, 17(1) :247–254, January 1982.
- [58] F. F. Lange. Transformation toughening. *Journal of Materials Science*, 17(1) :235–239, January 1982.

- [59] F. F. Lange. Processing-related fracture origins : I, observations in sintered and isostatically hot-pressed Al₂O₃/ZrO₂ composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 66(6) :396–398, 1983.
- [60] F. F. Lange and Margaret M. Hirlinger. Hindrance of grain growth in Al₂O₃ by ZrO₂ inclusions. *Journal of the American Ceramic Society*, 67(3) :164–168, March 1984.
- [61] Fred F. Lange and Margaret M. Hirlinger. Grain growth in two-phase ceramics : Al₂O₃ inclusions in ZrO. *Journal of the American Ceramic Society*, 70(11) :827–830, 1987.
- [62] A Leriche, G Moortgat, F Cambier, P Homerin, F Thevenot, G Orange, and G Fantozzi. Preparation and characterization of a dispersion toughened ceramic for thermomechanical uses (ZTA). part i : Material preparation. characterization of microstructure. *Journal of the European Ceramic Society*, 9(3) :169–176, 1992.
- [63] Jiangong Li and Yinping Ye. Densification and grain growth of Al₂O₃ nanoceramics during pressureless sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(1) :139–143, 2006.
- [64] Junguo Li, Lianmeng Zhang, Qiang Shen, and Toshiyuki Hashida. Degradation of yttria stabilized zirconia at 370 k under a low applied stress. *Materials Science and Engineering : A*, 297(1–2) :26–30, January 2001.
- [65] Shufeng Li, Hiroshi Izui, Michiharu Okano, Weihua Zhang, and Taku Watanabe. Microstructure and mechanical properties of ZrO₂ (Y₂O₃)–Al₂O₃ nanocomposites prepared by spark plasma sintering. *Particuology*, 10(3) :345–351, June 2012.
- [66] C. Lorenzo-Martin, D. Singh, J. Routbort, and G. Chen. Residual stresses generated during joining of dissimilar alumina-zirconia composites by plastic deformation and its implications on mechanical properties. *Materials Science and Engineering : A*, 517(1–2) :78–84, August 2009.
- [67] Nicolas Louet. Influence du dopage à la silice ou à l’oxyde de calcium sur le frittage et sur l’évolution microstructurale d’une alumine-alpha ultra pure, 2003.
- [68] I. M. Low and R. McPherson. Crystallization of gel-derived alumina and alumina-zirconia ceramics. *Journal of Materials Science*, 24(3) :892–898, March 1989.
- [69] Hong-Yang Lu and San-Yuan Chen. Low-temperature aging of t-ZrO₂ polycrystals with 3 mol% Y₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 70(8) :537–541, 1987.
- [70] G Magnani and A Brillante. Effect of the composition and sintering process on mechanical properties and residual stresses in zirconia–alumina composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(15) :3383–3392, October 2005.
- [71] H. Mahdjoub, P. Roy, C. Filiatre, G. Bertrand, and C. Coddet. The effect of the slurry formulation upon the morphology of spray-dried yttria stabilised zirconia particles. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(10) :1637–1648, September 2003.
- [72] Koji Matsui, Hideharu Horikoshi, Nobukatsu Ohmichi, Michiharu Ohgai, Hidehiro Yoshida, and Yuichi Ikuhara. Cubic-formation and grain-growth mechanisms in tetragonal zirconia polycrystal. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(8) :1401–1408, August 2003.

- [73] Koji Matsui, Hidehiro Yoshida, and Yuichi Ikuhara. Phase-transformation and grain-growth kinetics in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal doped with a small amount of alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(7) :1679–1690, May 2010.
- [74] Yosuke Matsumoto, Ken Hirota, Osamu Yamaguchi, Suguru Inamura, Hiroki Miyamoto, Nobuaki Shiokawa, and Kazuhiro Tsuji. Mechanical properties of hot isostatically pressed zirconia-toughened alumina ceramics prepared from coprecipitated powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(10) :2677–2680, October 1993.
- [75] R Menezes and R Kiminami. Microwave sintering of alumina–zirconia nanocomposites. *Journal of Materials Processing Technology*, 203(1-3) :513–517, July 2008.
- [76] R. S. Mishra, C. E. Lesher, and A. K. Mukerjee. High-pressure sintering of nanocrystalline gamma-Al₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(11) :2989–2992.
- [77] G. Moortgat. Etude de la dispersion aqueuse de poudres mixtes céramiques. *Silicates industriels*, 54(5-6) :75–88.
- [78] J. Munoz-Saldana, H. Balmori-Ramírez, D. Jaramillo-Vigueras, T. Iga, and G. A. Schneider. Mechanical properties and low-temperature aging of tetragonal zirconia polycrystals processed by hot isostatic pressing. *Journal of Materials Research*, 18(10) :2415–2426, 2003.
- [79] R. D. Nelson. *Dispersing Powders in Liquids*. Elsevier, December 2012.
- [80] A. Nevarez-Rascon, A. Aguilar-Elguezabal, E. Orrantia, and M.H. Bocanegra-Bernal. On the wide range of mechanical properties of ZTA and ATZ based dental ceramic composites by varying the Al₂O₃ and ZrO₂ content. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(6) :962–970, November 2009.
- [81] Hisamori Noriyuki and Kimura Yuji. Correlation between microstructure and bending strength scatter of water corrosion resistant Al₂O₃/ZrO₂ composites. *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, 48(3) :275–281, 1999.
- [82] R. Ochrombel, J. Schneider, B. Hildmann, and B. Saruhan. Thermal expansion of EB-PVD yttria stabilized zirconia. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(12) :2491–2496, September 2010.
- [83] Susana M. Olhero, Ibram Ganesh, Paula M.C. Torres, Fernando J. Alves, and José M.F. Ferreira. Aqueous colloidal processing of ZTA composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(1) :9–16, January 2009.
- [84] G Orange, G Fantozzi, P Homerin, F Thevenot, A Leriche, and F Cambier. Preparation and characterization of a dispersion toughened ceramic for thermomechanical uses (ZTA). part II : thermomechanical characterization. effect of microstructure and temperature on toughening mechanisms. *Journal of the European Ceramic Society*, 9(3) :177–185, 1992.
- [85] C. Pecharroman, J.F. Bartolomé, J. Requena, J.S. Moya, S. Deville, J. Chevalier, G. Fantozzi, and R. Torrecillas. Percolative mechanism of aging in zirconia-containing ceramics for medical applications. *Advanced Materials*, 15(6) :507–511, March 2003.
- [86] Vaclav Petricek, M Dusek, and L Palatinus. *Jana2006 : The crystallographic computing system*, 2006.

- [87] Michael W. Pitcher, Sergey V. Ushakov, Alexandra Navrotsky, Brian F. Woodfield, Guangshe Li, Juliana Boerio-Goates, and Brian M. Tissue. Energy crossovers in nanocrystalline zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(1) :160–167, January 2005.
- [88] Y. Rabinovitch, C. Bogicevic, F. Karolak, D. Tétard, and H. Dammak. Freeze-dried nanometric neodymium-doped YAG powders for transparent ceramics. *Journal of Materials Processing Technology*, 199(1–3) :314–320, April 2008.
- [89] James S. Reed. *Principles of Ceramics Processing*. Wiley, January 1995.
- [90] M. Ruhle, A.G. Evans, R.M. McMeeking, P.G. Charalambides, and J.W. Hutchinson. Microcrack toughening in alumina/zirconia. *Acta Metallurgica*, 35(11) :2701–2710, November 1987.
- [91] M. Saito, Satoshi Tanaka, Nozomu Uchida, and Keizo Uematsu. Influence of granules properties on the pressing. *Key Engineering Materials*, 264-268 :289–292, 2004.
- [92] C Salle. Detection of tetragonal zirconia in alumina/zirconia powders by thermoluminescence. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(5) :667–673, April 2003.
- [93] M. Schehl, L.A. Diaz, and R. Torrecillas. Alumina nanocomposites from powder-alkoxide mixtures. *Acta Materialia*, 50(5) :1125–1139, March 2002.
- [94] S. Schmauder and H. Schubert. Significance of internal stresses for the martensitic transformation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals during degradation. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(7) :534–540, 1986.
- [95] H. G. Scott. Phase relationships in the zirconia-yttria system. *Journal of Materials Science*, 10(9) :1527–1535, September 1975.
- [96] V. Sergo, G. Pezzotti, O. Sbaizero, and T. Nishida. Grain size influence on residual stresses in alumina/zirconia composites. *Acta Materialia*, 46(5) :1701–1710, March 1998.
- [97] Yu-Seon Shin, Young-Woo Rhee, and Suk-Joong L. Kang. Experimental evaluation of toughening mechanisms in alumina-zirconia composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(5) :1229–1232, December 2004.
- [98] Nobuhiro Shinohara, Masataro Okumiya, Tadashi Hotta, Kenji Nakahira, Makio Naito, and Keizo Uematsu. Seasonal variation of microstructure and sintered strength of dry-pressed alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(12) :3441–3446, 1999.
- [99] Vladimir V. Srdi and Ljiljana Radonji. Transformation toughening in sol-gel-derived alumina-zirconia composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(8) :2056–2060, January 2005.
- [100] Arun Suresh, Merrilea J. Mayo, Wallace D. Porter, and Claudia J. Rawn. Crystallite and grain-size-dependent phase transformations in yttria-doped zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(2) :360–362, 2003.
- [101] M Szutkowska. Fracture resistance behavior of alumina-zirconia composites. *Journal of Materials Processing Technology*, 153-154 :868–874, November 2004.
- [102] MASAHIKO SHIMADA TSUGIO SATO. Transformation of yttria doped tetragonal ZrO₂ polycrystals by annealing in water. *Journal of the American Ceramic Society*, 68(6) :356 – 356, 2006.

-
- [103] Koji Tsukama and Masahiko Shimada. Thermal stability of Y₂O₃-partially stabilized zirconia (γ -PSZ) and γ -PSZ-Al₂O₃ composites. *Journal of Materials Science Letters*, 4(7) :857–861, July 1985.
- [104] K. Venkateswarlu, A. Chandra Bose, and N. Rameshbabu. X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson–Hall analysis. *Physica B : Condensed Matter*, 405(20) :4256–4261, October 2010.
- [105] G.K Williamson and W.H Hall. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1(1) :22–31, January 1953.
- [106] Gerd Willmann. *Bioceramics in hip joint replacement : proceedings 5th international CeramTec symposium, Febr. 18/19, 2000*. Thieme, Stuttgart [u.a., 2000.
- [107] F. S. Yen, M. Y. Wang, and J. L. Chang. Temperature reduction of theta to alpha phase transformation induced by high-pressure pretreatments of nano-sized alumina powders derived from boehmite. *Journal of crystal growth*, 236(1-3) :197–209.
- [108] Masahiro Yoshimura, Tatsuo Noma, Katsuichi Kawabata, and Shigeyuki Somiya. Role of H₂O on the degradation process of γ -TZP. *Journal of Materials Science Letters*, 6(4) :465–467, April 1987.

- ANNEXE A -

AUTRES PROCÉDÉS D'ÉLABORATION

Comme cela a été évoqué au début du chapitre 2, trois méthodes d'élaboration différentes ont été utilisées au départ de cette thèse. En plus du broyage par attrition qui a finalement été choisi, nous avons aussi essayé de produire des composites alumine-zircone par mélange de poudre et par synthèse chimique.

§ A.1 MÉLANGE DE POUDRE

Bien que les données présentes dans la littérature à propos des synthèses par mélange de poudre rapportent des résultats très négatifs avec des microstructures pleines d'agrégats, nous avons voulu tenter l'expérience par nous-mêmes. Nous n'avons pas exactement réalisé un mélange de poudre mais plutôt un mélange de barbotines. Nous avons ajouté à une barbotine d'alumine attritée les quantités désirées de barbotines de zircone attritées. Après une homogénéisation "manuelle" de la barbotine ainsi formée, nous l'atomisons dans les conditions du freeze-dry décrites dans le chapitre 2. Les poudres ont ensuite été pressées et frittées à 1500°C pendant 7h.

Les observations des microstructures obtenues au microscope électronique à balayage confirment les résultats de la littérature. Tous les échantillons produits présentent de très nombreux agglomérats de zircone dans la matrice d'alumine (figure A.1). De plus, les défauts de la microstructure sont aussi à l'origine de densités relatives moins élevées que celles obtenues par le procédé d'élaboration utilisé pendant la thèse.

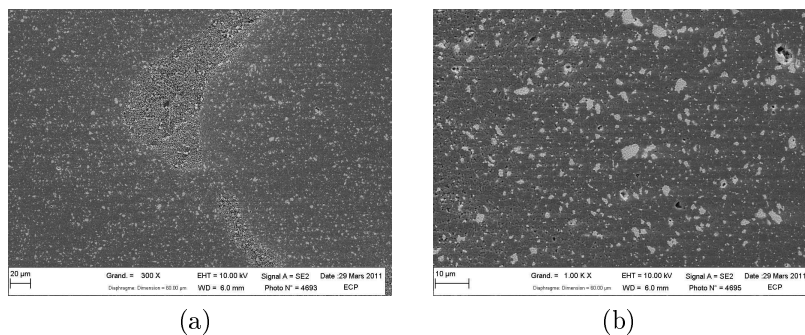


FIGURE A.1 – Microstructures des composites obtenus par mélange de poudre

§ A.2 SYNTHÈSE CHIMIQUE

Nous souhaitons aussi tenter de produire les composites alumine-zircone par voie chimique puisque c'est cette technique qui est la plus plébiscitée dans la littérature. Mais plutôt que de réaliser une synthèse sol-gel, nous avons choisi d'adopter la même méthode que celle utilisée par la société Nanoe pour la production des poudres de composés. Les détails expérimentaux ne seront donc pas décrits. Mais comme toutes les synthèses, celle-ci comporte une étape de calcination. Les premiers essais ont tout de suite mis en évidence l'influence de la zircone sur la cristallisation de l'alumine. En effet, nous avons vu dans le chapitre 1 que l'addition de zircone avait une influence sur la température de cristallisation de l'alumine en phase α . Mais que cette influence restait encore à déterminer puisque des résultats contradictoires étaient présents dans la littérature. Dans le cas de ce travail, la présence de zircone entraîne une augmentation de la température de cristallisation de la phase α .

Une fois la température de calcination déterminée, les poudres ainsi obtenues subissent le même processus que dans les autres méthodes testées : mise en suspensions, broyage par attrition, atomisation, pressage et frittage. Les observations des microstructures des composites nous montrent des microstructures fines et relativement homogènes (figure A.2). En revanche, la densité des échantillons n'est pas suffisante et quelques petits agglomérats de zircone subsistent souvent dans les composites. Mais en comparant les microstructures obtenues par cette méthode chimique ou par le processus retenu pour ce travail, nous nous rendons bien compte que la répartition des inclusions de zircone est plus homogène dans le second cas.

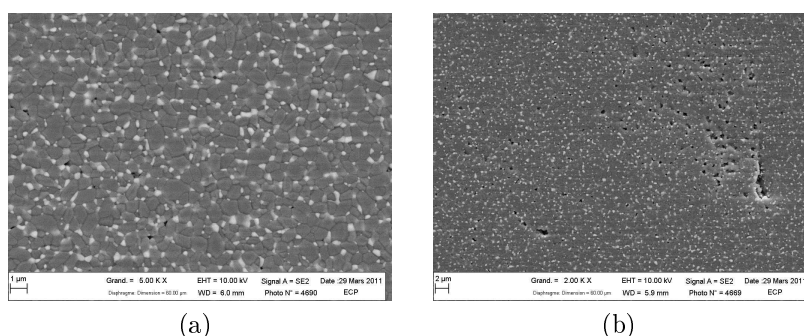


FIGURE A.2 – Microstructures des composites obtenus par voie chimique

- ANNEXE B -

PARAMÈTRES STRUCTURAUX DES COMPOSÉS ALUMINE ET ZIRCON

§ B.1 ALUMINE

Les positions atomiques ainsi que les longueurs de liaisons inter-atomiques de l'alumine en poudre brute, en poudre attritée et frittée, sont reportées dans le tableau B.1. Tous les paramètres structuraux de l'alumine sont identiques selon les étapes du processus. De plus, toutes ces valeurs sont en accord avec les données reportées dans la littérature.

		Alumine brute	Alumine attritée	Alumine frittée
Positions atomiques	z(Al)	0.352	0.352	0.352
	x(O)	0.305	0.306	0.306
Distances inter-atomiques (Å)	d ₁	1.86	1.86	1.85
	d ₂	1.97	1.97	1.97

Tableau B.1 – Paramètres structuraux de l'alumine selon les étapes du processus

Dans l'alumine frittée, les positions atomiques de l'aluminium et de l'oxygène augmentent très légèrement avec la température (figure B.1a). Cela se traduit par une augmentation des longueurs de liaisons inter-atomiques avec la température (figure B.1b). Toutes ces évolutions sont réversibles en température.

§ B.2 ZIRCON

Les différentes positions atomiques ainsi que les longueurs de liaisons atomiques dans les poudres de zircon sont regroupées dans la figure B.4. Les évolutions des positions atomiques de la phase monoclinique pour les pourcentages de dopant supérieurs à 2.6%mol sont dues aux faibles pourcentages de phase qui ne permettent pas d'obtenir des affinements Rietveld d'une grande précision. Les positions restent donc constantes avec le taux d'yttrium. Étant donné les nombreuses liaisons atomiques de la phase monoclinique et le fait qu'elles ne présentent aucune évolution significative, elles n'ont pas été reportées sur le graphique pour plus de lisibilité. Concernant la phase tétragonale, la seule position atomique qui varie est la position z de l'oxygène. Il semble que les longueurs de liaisons inter-atomiques aient des comportements

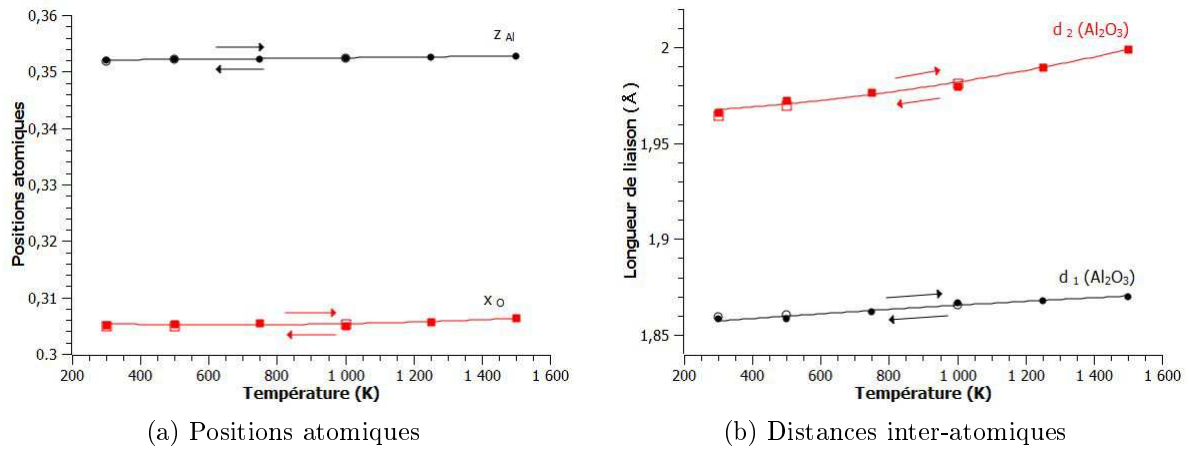


FIGURE B.1 – Évolution des paramètres structuraux de l'alumine frittée en fonction de la température

inverses. Entre 1 et 4%mol environ d'oxyde d'yttrium, la liaison $d_1(ZrO_2)t$ augmente et la liaison $d_2(ZrO_2)t$ diminue, alors qu'au-delà, les tendances s'inversent. Bien que nous puissions nous interroger sur la précision de la mesure, ces évolutions sont logiques avec l'augmentation du taux de stabilisant. En effet, entre 0 et 4%mol l'ajout de dopant a pour effet de stabiliser la phase tétragonale, et donc de diminuer la tétragonalité ce qui se traduit par un rapprochement des deux longueurs de liaisons atomiques. Quand le pourcentage de stabilisant augmente encore, la phase cubique apparaît. Il semble alors que la phase tétragonale présente dans le mélange soit peu à peu déstabilisée au profit de la phase cubique et cela se traduit par l'éloignement des longueurs de liaison atomiques de la phase tétragonale.

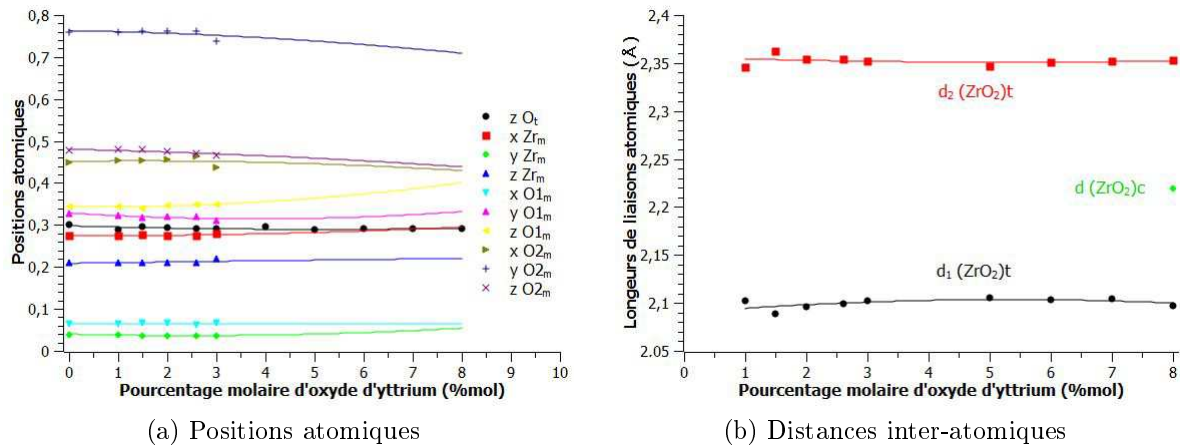


FIGURE B.2 – Évolution des paramètres structuraux des zircons en poudres en fonction du taux d'oxyde d'yttrium

Le frittage de la zirconie ZOY n'entraîne presque aucune modification des positions atomiques de la phase monoclinique en poudre comme nous pouvons le voir dans le tableau B.2.

De la même manière, la position z de l'oxygène de la phase tétragonale de la zirconie $Z3Y$ est identique dans la poudre ou dans le composé fritté ($z(O)=0.292$).

En gardant à l'esprit que la diffraction des rayons X n'est pas la technique la plus précise pour l'étude d'atomes aussi légers que l'oxygène, nous observons tout de même des variations significatives sur la position z de l'oxygène de la phase tétragonale de la zirconie $Z3Y$ avec la

	ZOY en poudre	ZOY frittée
x(Zr)	0.274	0.278
y(Zr)	0.039	0.036
z(Zr)	0.210	0.208
x(O ₁)	0.065	0.044
y(O ₁)	0.328	0.359
z(O ₁)	0.343	0.366
x(O ₂)	0.449	0.433
y(O ₂)	0.760	0.785
z(O ₂)	0.477	0.435

Tableau B.2 – Paramètres structuraux de la zircone ZOY en poudre ou frittée

température (figure B.3a). Lorsque la phase monoclinique est présente, la position z diminue et quand elle disparaît la position z augmente jusqu'à 1000°K. Entre 1000 et 1500°K, la position augmente très légèrement. Lors de la descente en température, la position z diminue de manière régulière jusqu'à température ambiante.

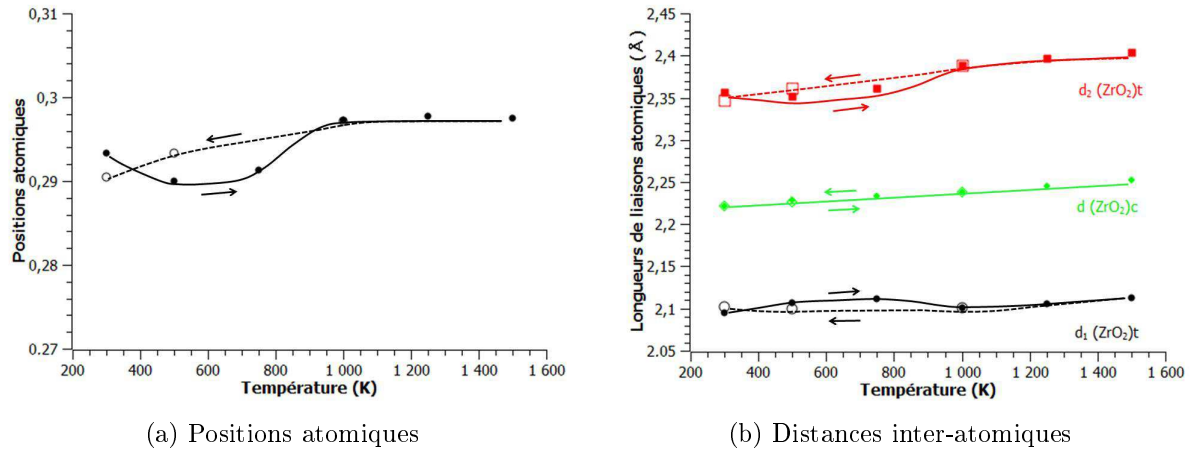


FIGURE B.3 – Évolution des paramètres structuraux de la zircone Z3Y en fonction de la température

Cette évolution de la position z avec la température entraîne des variations différentes sur les deux longueurs de liaisons atomiques de la phase tétragonale (figure B.3b). En effet, aux températures où la phase monoclinique est présente, la liaison d₁(ZrO₂)t augmente alors que la liaison d₂(ZrO₂)t diminue. Cela signifie que la phase tétragonale voit sa tétragonalité diminuer, elle est donc plus stable lorsque la phase monoclinique est présente. Au-delà de cette température, les deux longueurs de liaisons reprennent leurs évolutions dues à la température, c'est à dire une légère augmentation. La longueur de liaison atomique de la phase cubique augmente de manière linéaire avec la température et cette évolution est réversible.

Dans la zircone Z8Y, la longueur de liaison atomique de la phase cubique est légèrement plus grande dans le composé fritté que dans la poudre (respectivement $d = 2.2248$ et 2.2196). La valeur est en accord avec ce qui est reporté dans la littérature.

Dans la zircone Z8Y, la seule position atomique qui varie est la position z de l'oxygène de la phase tétragonale. On observe de grandes variations sur la position z en fonction de la température (figure B.4a). Il est difficile de conclure quant à une tendance nette. De fait, il en

est de même pour les longueurs de liaisons atomiques $d_1(\text{ZrO}_2)_t$ et $d_2(\text{ZrO}_2)_t$. Au contraire, la phase cubique voit sa longueur de liaison atomique augmenter régulièrement avec la température (figure B.4b). Cette imprécision s'explique peut-être par le fort taux de phase cubique qui complique l'affinement Rietveld.

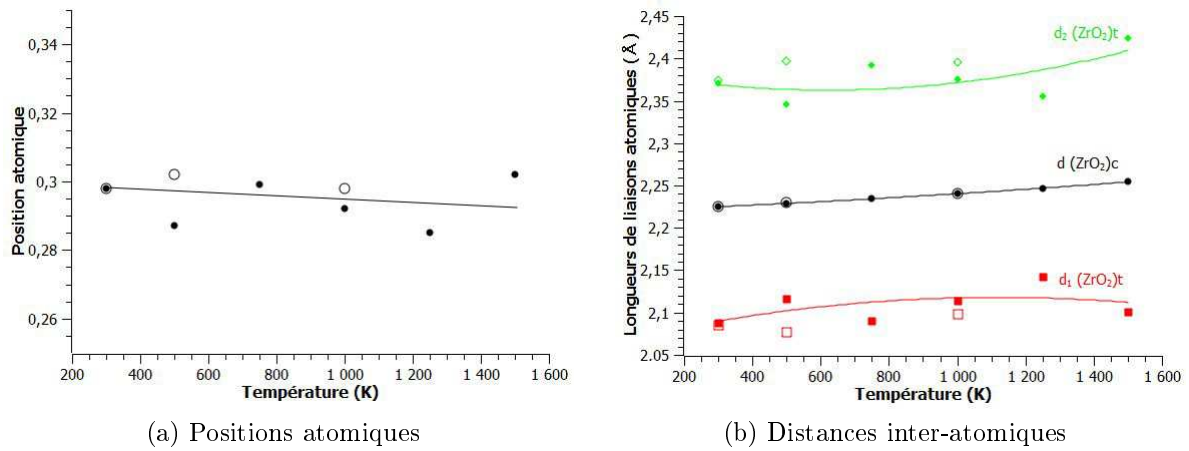


FIGURE B.4 – Évolution des paramètres structuraux de la zircone Z8Y en fonction de la température

- ANNEXE C -

PARAMÈTRES STRUCTURAUX DES COMPOSITES ALUMINE-ZIRCON

§ C.1 POUDRES DE COMPOSITES

Les positions atomiques et les longueurs de liaisons inter-atomiques de l'alumine et des différentes phases de la zirconne sont regroupées respectivement dans les figures C.1a et C.1b. La position z de l'aluminium est constante quelque soit le taux de zirconne dans les poudres de composites mais la position x de l'oxygène de l'alumine augmente légèrement. Le décalage en x de l'oxygène entraîne deux tendances différentes pour les longueurs de liaisons Al-O. La liaison $d_1(\text{Al}_2\text{O}_3)$ diminue alors que la liaison $d_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$ augmente avec le pourcentage de zirconne.

Nous observons une diminution significative de la position z de l'oxygène de la phase tétragonale entre 2.5 et 50% m de zirconne qui entraîne la variation des deux longueurs de liaisons Zr-O. La liaison $d_1(\text{ZrO}_2)_t$ augmente alors que la liaison $d_2(\text{ZrO}_2)_t$ diminue entre 2.5 et 50% m de zirconne. Les deux liaisons restent ensuite à peu près constantes jusqu'à 100% m . Concernant la phase monoclinique, les variations les plus remarquables sont observées pour les positions $x(\text{O}_1)$ et $x(\text{O}_2)$. Les autres positions atomiques n'ont donc pas été reportées sur le graphique pour plus de lisibilité. Les longueurs de liaisons atomiques de la phase monoclinique ne présentent pas de tendances particulières.

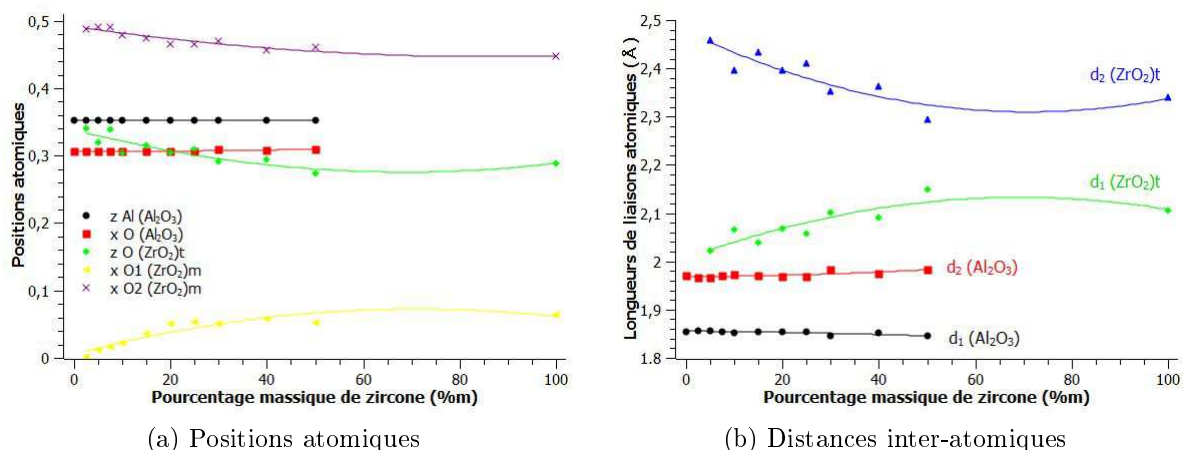


FIGURE C.1 – Évolution des paramètres structuraux des composites en poudres en fonction du taux de zirconne

Les évolutions des paramètres structuraux des poudres de composites en fonction du taux d'oxyde d'yttrium sont rassemblées dans la figure C.2. Nous observons de légères variations des longueurs de liaisons atomiques de l'alumine : la liaison $d_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$ diminue alors que la liaison $d_1(\text{Al}_2\text{O}_3)$ augmente avec le taux d'yttrium. En revanche, il est plus difficile de conclure quant aux tendances des longueurs de liaisons inter-atomiques de la phase tétragonale. Il semble que les longueurs de liaisons $d_1(\text{ZrO}_2)_t$ et $d_2(\text{ZrO}_2)_t$ évoluent entre 0 et 3%mol puis restent à peu près constantes jusqu'à 8%mol d'oxyde d'yttrium. Les différentes positions atomiques de la phase monoclinique ne varient pas en fonction du taux de stabilisant et n'ont donc pas été représentées ici.

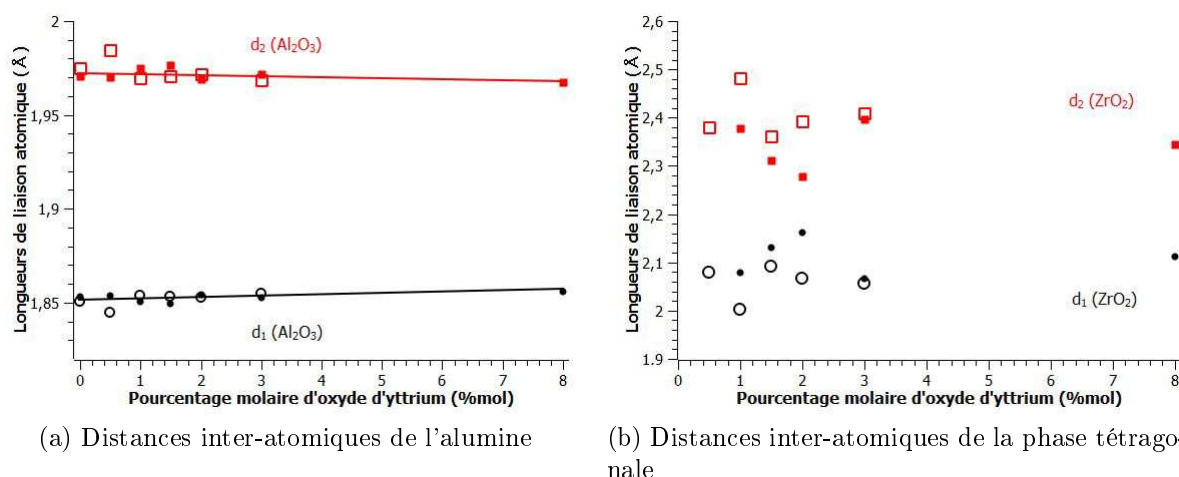


FIGURE C.2 – Évolution des paramètres structuraux des composites en poudres en fonction du taux d'oxyde d'yttrium

§ C.2 COMPOSITES ALUMINE-ZIRCONO FRITTÉS

Les composites frittés ont été caractérisés systématiquement par diffraction des rayons X et certaines compositions ont aussi été caractérisées par diffraction des neutrons. Cela nous permet de rendre compte des différences observées dans les deux cas selon les matériaux. Dans le cas de l'alumine dans les composites frittés, la position z de l'aluminium ne varie pas avec le taux de zircone. En revanche, on observe une légère diminution de la position x de l'oxygène (figure C.3a). Cette évolution induit des variations des longueurs de liaisons inter-atomiques de l'alumine (figure C.3b). Les résultats obtenus par diffraction des rayons X et des neutrons sont cohérents entre eux.

En ce qui concerne les différentes phases de la zircone, toutes les positions atomiques sont fixes, sauf la position z de l'oxygène de la phase tétragonale. Dans ce cas, nous constatons une nette différence entre les deux types de diffraction, notamment aux faibles taux de zircone dans les composites (figure C.4a). En effet, d'après la diffraction des rayons X, la position z de l'oxygène augmente entre 2,5 et 30% m de zircone avant de devenir constante. À l'inverse, d'après la diffraction des neutrons, la position z de l'oxygène diminue jusqu'à 30% m de zircone avant de devenir là aussi constante. Par conséquent, les évolutions des différentes longueurs de liaisons atomiques de la phase tétragonale varient elles aussi selon la méthode de caractérisation (figure C.4b). En revanche, la longueur de liaison atomique de la phase cubique est la même selon les deux méthodes de diffraction. Nous pouvons donc supposer que les différences observées sur la position de l'oxygène sont dues à la différence de précision des techniques de caractérisation.

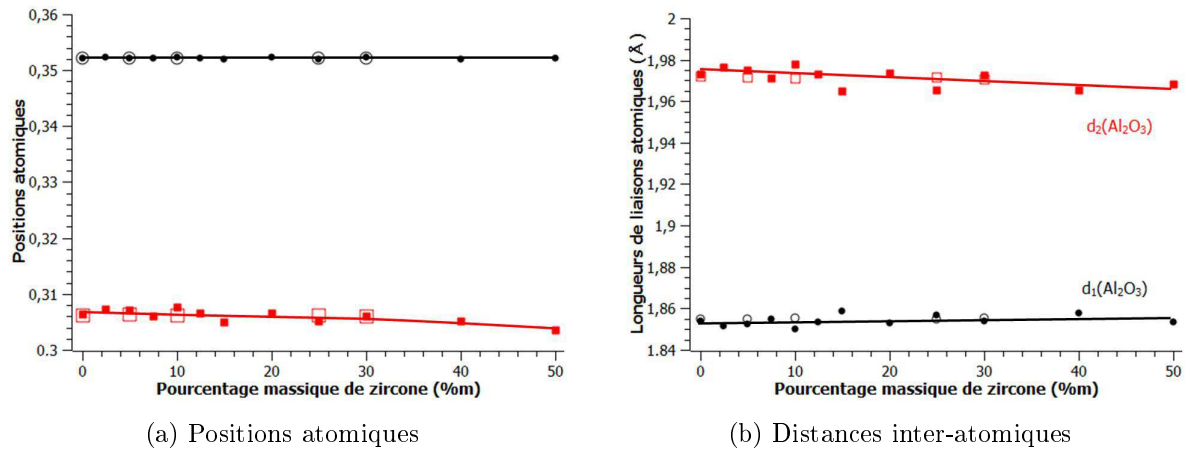


FIGURE C.3 – Évolution des paramètres structuraux de l'alumine dans les composites frittés en fonction du taux de zircone (symboles pleins : DRX ; symboles vides : neutrons)

En effet, comme nous l'avons vu précédemment la diffraction des neutrons est plus efficace dans la caractérisation d'atomes légers tels que l'oxygène comme dans notre cas.

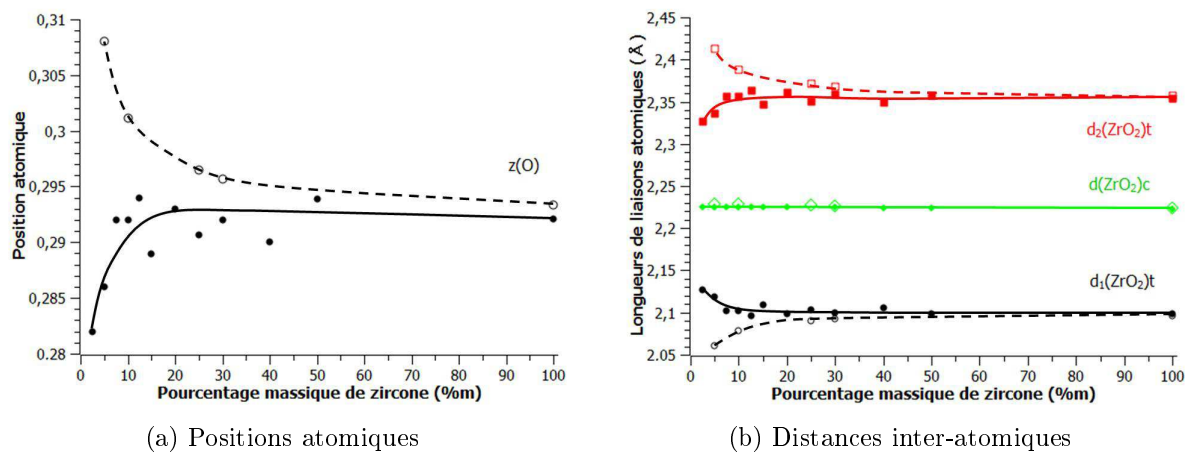


FIGURE C.4 – Évolution des paramètres structuraux de la zircone dans les composites frittés en fonction du taux de zircone (symboles pleins : DRX ; symboles vides : neutrons)

Les séries A10Z et A25Z avec différents taux de stabilisant ont été caractérisées systématiquement par diffraction des rayons X. Les deux séries présentent des évolutions très similaires. En revanche, seule la série A10Z a été étudiée en diffraction des neutrons. Les figures C.5a et C.5b regroupent respectivement les positions atomiques et les longueurs de liaisons inter-atomiques de l'alumine obtenues par diffraction des rayons X et des neutrons des composites A10Z. Comme dans le cas des composites avec différents taux de zircone, les paramètres structuraux de l'alumine obtenus selon les deux techniques de diffraction sont identiques.

Cette fois encore, les paramètres structuraux de la zircone déterminés par diffraction des rayons X et des neutrons sont différents. La position z de l'oxygène de la phase tétragonale ainsi que les deux longueurs de liaisons inter-atomiques semblent rester constantes d'après la diffraction des neutrons. Au contraire, d'après la diffraction des rayons X, la position z de l'oxygène diminue significativement avec le taux de stabilisant. Par conséquent, les longueurs de liaisons atomiques présentent aussi des évolutions différentes : la liaison $d_1(\text{ZrO}_2)t$ augmente alors que la liaison $d_2(\text{ZrO}_2)t$ diminue avec le pourcentage d'oxyde d'yttrium. Le fait que les

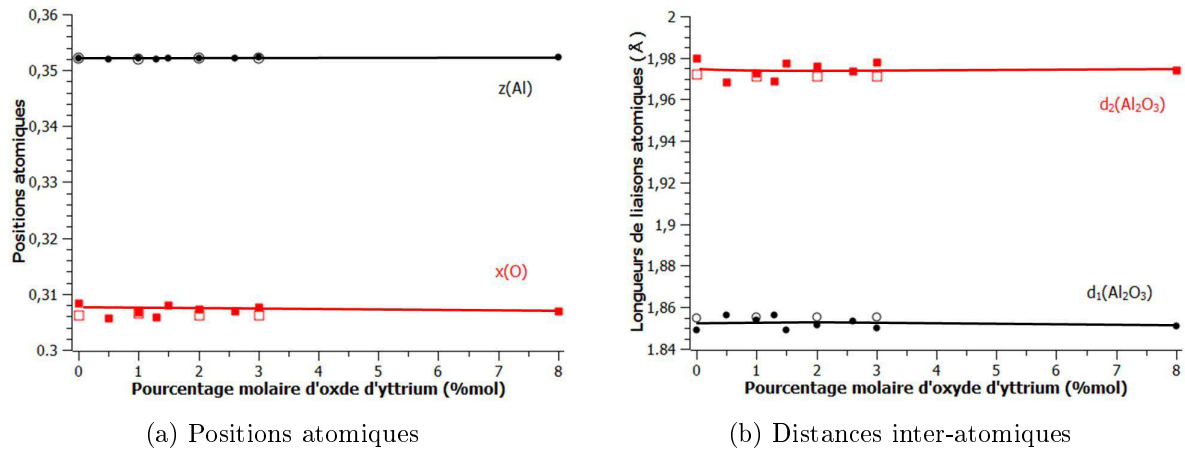


FIGURE C.5 – Évolution des paramètres structuraux de l'alumine dans les composites frittés en fonction du taux d'oxyde d'yttrium (symboles pleins : DRX ; symboles vides : neutrons)

valeurs soient différentes est cohérent avec les variations observées précédemment. En revanche, nous nous attendions à observer le même type d'évolution. Or, ce n'est pas le cas. Dans l'état actuel de ce travail, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer cette différence. L'étude de composés de zirconne avec différents taux de stabilisant pourraient peut-être nous permettre de constater si le même type de variation serait observé et donc de déterminer si cette variation est liée ou non à l'effet du composite.

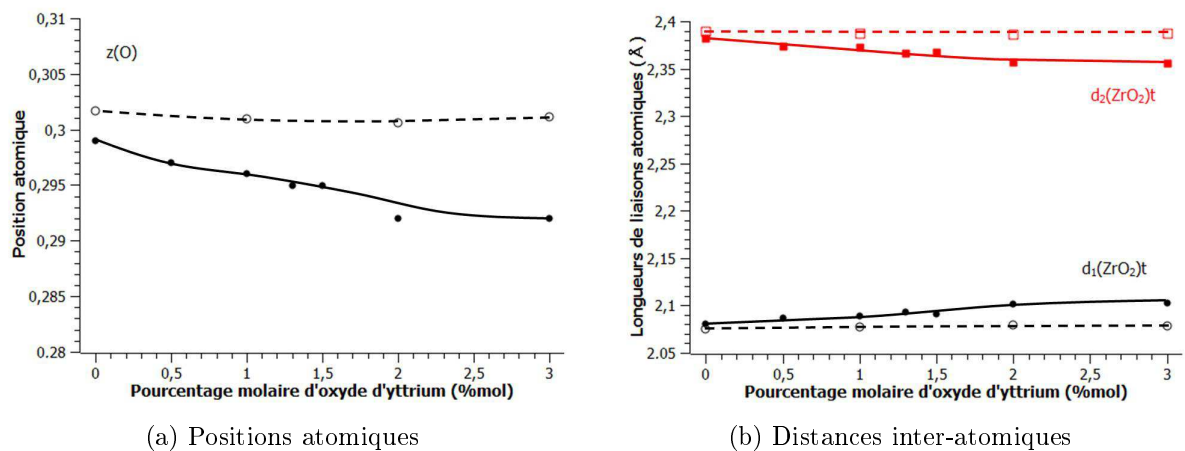


FIGURE C.6 – Évolution des paramètres structuraux de la zirconne dans les composites frittés en fonction du taux d'oxyde d'yttrium (symboles pleins : DRX ; symboles vides : neutrons)

Les paramètres structuraux du composites A20Z3Y en fonction de la température sont reportés sur la figure C.7. Les positions atomiques de l'alumine et de la phase tétragonale sont en augmentation avec la température. Il en est de même pour les longueurs de liaisons atomiques qui augmentent toutes linéairement.

Les paramètres structuraux du composites A10Z1.5Y en fonction de la température sont reportés sur la figure C.8. Les paramètres structuraux de l'alumine augmentent très légèrement avec la température. À l'inverse, la position z de l'oxygène de la phase tétragonale augmente très nettement entre 300 et 1000°K puis reste quasiment constante jusqu'à 1500°K. Cette évolution se traduit par la diminution de la liaison $d_1(\text{ZrO}_2)_t$ et par l'augmentation de la liaison $d_2(\text{ZrO}_2)_t$.

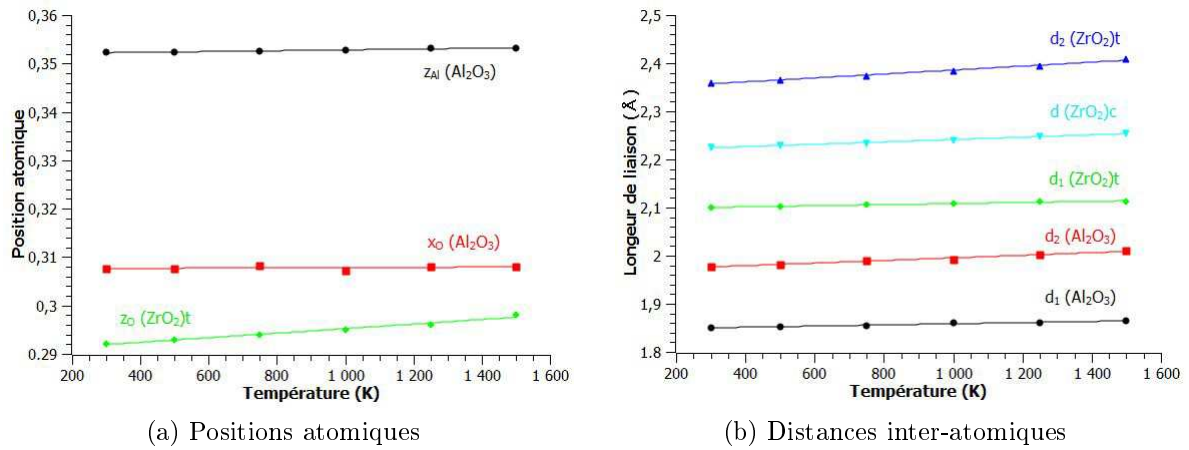


FIGURE C.7 – Évolution des paramètres structuraux du composite A20Z3Y fritté en fonction de la température

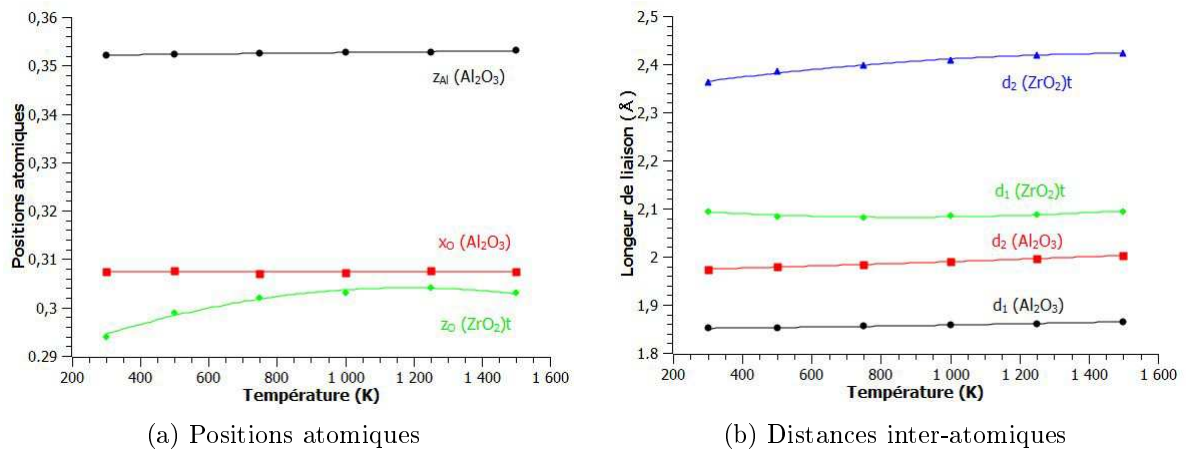


FIGURE C.8 – Évolution des paramètres structuraux du composite A10Z1.5Y fritté en fonction de la température

En conclusion, nous avons pu voir que les paramètres structuraux de l'alumine sont très faiblement influencés par le taux de zircon ou d'oxyde d'yttrium dans les composites. En revanche, l'étude structurale de la phase tétragonale est plus complexe. La seule position variante étant celle de l'oxygène, la détermination par diffraction des rayons X est soumise à une certaine imprécision comparée à la diffraction des neutrons. Les résultats contradictoires que nous avons obtenus ne nous permettent pas de conclure quant aux évolutions des paramètres structuraux de la phase tétragonale en fonction du taux de zircon ou du taux d'yttrium dans les composites.